

DOI: 10.11766/trxb201806050257

# 紫色母岩作基质或覆盖材料对景观水体氮磷去除效果研究\*

黄雪娇 冯 密 李振轮 谢德体<sup>†</sup>

(西南大学资源环境学院, 土壤多尺度界面过程与调控重点实验室, 重庆 400715)

**摘要** 选取重庆地区分布面积较广的蓬莱镇组、飞仙关组和遂宁组 3 种不同紫色母岩, 研究其作基质或覆盖材料对富营养化景观水体氮磷去除及微生物群落结构的影响。结果表明, 利用 3 种紫色母岩作基质时对水体总氮 (TN)、总磷 (TP) 的去除效果差异较大, 蓬莱镇组的去除效果最好; 利用 3 种母岩作覆盖材料时 3 种母岩均可显著抑制底泥 TN、TP 的释放, 且处理间无显著差异。等温吸附试验表明, 3 种母岩对 TN 的吸附均为单层分子吸附和表面吸附, 对 TP 的吸附主要为单层分子吸附, 其中, 蓬莱镇组母岩的物理吸附能力较强, 对 TN、TP 的最大理论吸附量分别为  $0.259$ 、 $0.619 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。3 种母岩作基质或覆盖材料处理后均会不同程度地改变系统中微生物的群落结构, 且不同母岩在水体中释放出的微量元素含量不同, 其中, 蓬莱镇组紫色母岩向水体中释放的钙 (Ca)、钾 (K)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、钼 (Mo) 元素均显著高于飞仙关组和遂宁组紫色母岩。综上, 无论作基质还是覆盖材料, 蓬莱镇组母岩对氮磷的治理效果均较好, 这主要是由于其对水体氮磷的物理吸附作用强于另外 2 种母岩。此外, 3 种紫色母岩作基质或覆盖材料时会向系统中释放微量元素, 从而影响系统微生物群落结构, 进而影响景观水体氮磷的治理效果。

**关键词** 紫色母岩; 基质; 覆盖; 氮磷去除; 微量元素; 微生物群落结构

**中图分类号** X52 **文献标识码** A

众多研究表明, 城市景观水体富营养化的根本原因是氮、磷两种营养盐含量超标<sup>[1-2]</sup>。因此, 削减水体中的氮、磷是景观水体富营养化治理的关键。目前, 景观水体治理主要通过末端治理及源头治理两种途径。现有的末端治理技术有物化处理法和生物修复法。常用的物化处理法包括曝气充氧<sup>[3]</sup>、絮凝沉淀<sup>[4]</sup>、投加杀藻剂<sup>[5]</sup>和吸附法<sup>[6]</sup>, 具有运行稳定、处理效果好、修复时间短

的优点, 但物化处理法费用高, 且往水体中添加处理剂具有二次污染的风险。生物修复法具有运行费用低、去污效果好、不造成二次污染等优点, 被广泛应用于景观水体修复, 主要包括微生物修复、生态浮床、人工湿地等<sup>[7-9]</sup>, 其中, 人工湿地法利用基质及微生物联合治理技术, 在净化水质的同时又可美化环境, 备受国内外研究学者的青睐。近年来, 众多学者致力于基质材料的筛选研究, 应用于

\* 国家重点基础研究发展计划项目 (2017YFC0404705)、国家自然科学基金项目 (41671291) 和中央高校基本业务费专项 (XDJK2018D030) 共同资助 Supported by the National Key Research and Developmental Program of China (No. 2017YFC0404705), the National Natural Science Foundation of China (No. 41671291), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. XDJK2018D030)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xdt@swu.edu.cn

作者简介: 黄雪娇 (1991—), 女, 广西贵港人, 博士研究生, 主要从事污染治理与环境修复方面研究。E-mail: 1548217611@qq.com

收稿日期: 2018-06-05; 收到修改稿日期: 2018-07-07; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2018-07-25

污水处理的基质由过去传统的砂粒和砾石扩展到了黏土矿物、沸石等<sup>[10-11]</sup>。水体基质的选择和铺设对景观水体治理效果有较大影响。

源头污染包括外源和内源,截流是控制外源污染的有效方法,内源污染治理主要通过抑制底泥中氮磷释放,减少上覆水体氮磷含量,从而减少水体富营养化风险。常用的治理技术有曝气法、添加硝酸盐法、底泥疏浚法、生物扰动法和原位覆盖法<sup>[12-16]</sup>。曝气法和底泥疏浚法具有处理效果好的优点,但成本高。添加硝酸盐法具有成本低、效果好的优点,但会对水体生态系统造成威胁。生物扰动法具有成本低、安全的优点,但易受外界环境条件影响,效果不稳定、且修复周期长。原位覆盖技术具有控制效果好、有效性长等优点,已成为底泥污染物治理的主要方法之一。目前,底泥覆盖材料主要有改性沸石<sup>[17]</sup>和镧改性膨润土<sup>[18]</sup>,具有处理效果好的优点,但工艺要求高且成本较高。因此,有必要探索处理效果好且成本低的天然覆盖材料。

紫色母岩是西南地区广泛分布的自然沉积岩,具有矿物成分较砾石复杂、风化形成紫色土磷含量低<sup>[19]</sup>、可吸附水体磷素<sup>[20]</sup>的优点,因此,可作为治理景观水污染的基质材料或覆盖材料。过去关于紫色母岩的研究大多集中在风化破碎成紫色土过程的物理颗粒变化、形成的紫色土养分及电荷特性等方面<sup>[21-24]</sup>,关于利用紫色母岩治理景观水体污染方面的研究较少见。因此,本研究选择重庆市普遍存在的蓬莱镇组、飞仙关组及遂宁组3种紫色母

岩,研究3种自然岩石作基质或覆盖材料时对水体总氮(TN)和总磷(TP)的去除效果及对系统中微生物群落结构的影响,以期为景观水体治理提出合理化建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集及预处理

供试紫色母岩材料选用重庆地区分布面积较广的蓬莱镇组(J<sub>3p</sub>)、飞仙关组(T<sub>1f</sub>)和遂宁组(J<sub>3s</sub>)这3种具有不同沉积相的典型紫色母岩。飞仙关组紫色母岩采自重庆市北碚区鸡公山,遂宁组和蓬莱镇组紫色母岩采自重庆市巴南区界石镇与南岸区长生镇之间的倒置低山区。紫色母岩均采集自地表10 cm以下地区。取样后去除杂草、树枝等杂质,并将一部分母岩样品处理成2 cm左右的小块在通风干燥的地方风干,作基质材料备用;将另一部分母岩样品置于阴凉通风处干燥后,研磨,过60目筛,作覆盖材料备用。紫色母岩材料的基本理化性状包括全氮、全磷及pH,主要化学成分包括SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO等,所有指标均参照《土壤农化分析与环境监测》<sup>[25]</sup>进行测定,结果见表1。供试水样采自西南大学崇德湖,初始pH、总氮(TN)、总磷(TP)分别为8.2、1.86 mg·L<sup>-1</sup>、0.16 mg·L<sup>-1</sup>。供试底泥采自四川省玉龙湖中心部位,水底6~7 m处,其初始pH、TN、TP分别为7.0、2.53 g·kg<sup>-1</sup>、1.29 g·kg<sup>-1</sup>。

表1 供试母岩的基本性状和主要化学成分

Table 1 Basic properties of the parent rocks

母岩 Purple parent rock	TN/ (g·kg <sup>-1</sup> )	TP/ (g·kg <sup>-1</sup> )	pH	SiO <sub>2</sub> / (g·kg <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (g·kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (g·kg <sup>-1</sup> )	CaO / (g·kg <sup>-1</sup> )	MgO / (g·kg <sup>-1</sup> )
J <sub>3p</sub>	0.215	0.572	8.0	653.6	138.1	20.1	27.3	5.8
T <sub>1f</sub>	0.147	0.483	7.8	544.0	151.0	48.0	63.2	18.3
J <sub>3s</sub>	0.236	0.502	8.1	603.4	145.9	20.5	35.1	5.6

注: J<sub>3p</sub>、T<sub>1f</sub>、J<sub>3s</sub>及TN、TP分别表示蓬莱镇、飞仙关、遂宁组紫色母岩及总氮、总磷。下同 Note: J<sub>3p</sub>, T<sub>1f</sub>, J<sub>3s</sub>, TN and TP stands for purple parent rock of Peng-lai-zhen Formation, purple parent rock of Fei-xian-guan Formation, purple parent rock of Suining Formation), total nitrogen and total phosphorus, respectively. The same below

### 1.2 基质处理试验

将121℃高压灭菌 25 min 后的3种不同紫色母岩样品(J<sub>3p</sub>、T<sub>1f</sub>、J<sub>3s</sub>)分别置于3个干净的 20 L

透明塑料桶底部,每桶加入1 kg紫色母岩,加入15 L崇德湖采集混合水样,完成模拟生态缸构建。将模拟生态缸置于2 000 cd光照、12 h光照周期、

25℃ 条件下培养。将仅有水样不加紫色母岩的生态缸作为空白对照 (CK)，每个处理3次重复。并定期于水面下 5 cm 处采用虹吸法取样测定上覆水体 TN、TP。试验结束后，通过虹吸式吸取各试验组水体，用于水体微生物磷脂脂肪酸 (PLFA) 分析。

### 1.3 覆盖处理试验

实验分为对照组 (CK)、蓬莱镇覆盖组 (J<sub>3p</sub>)、飞仙关覆盖组 (T<sub>1f</sub>)、遂宁覆盖组 (J<sub>3s</sub>)。采用 15 L 广口玻璃瓶 (内径 20 cm) 作为底泥覆盖模拟试验的反应器，将 1 L 完全混合均匀 (将采集到的底泥置于干燥的 50 L 广口塑料桶中，并用干净木棒搅拌均匀) 的新鲜底泥自反应器口部用漏斗管道直接导入底部，使底泥层厚度保持约为 4 cm。空白组加入底泥后通过虹吸式加入 10 L 去离子水，各活性材料覆盖组分别添加 500 g 对应覆盖材料，再通过虹吸式向各覆盖组中加入 10 L 去离子水，密封后放入恒温培养箱中 (20 ± 1) °C 黑暗培养，每个处理3次重复。并定期于水面下 5 cm 处采用虹吸法取样测定上覆水体 TN、TP，模拟期间上覆水体保持厌氧状态 (采用氮气吹脱实现)。底泥 TN、TP 释放的抑制率 ( $Q_c$ ) 计算公式：

$$Q_c = \frac{C_c - C_0}{C_0}$$

式中， $Q_c$  为底泥 TN、TP 释放的抑制率，%； $C_0$  和  $C_c$  分别为 CK 及处理组中上覆水体 TN、TP 的浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

20 d 后，通过虹吸式吸取各试验组上覆水体，用于上覆水体微生物磷脂脂肪酸 (PLFA) 分析。吸取完上覆水体后，去掉上部覆盖层，收集底泥进行底泥微生物群落磷脂脂肪酸 (PLFA) 分析。

### 1.4 等温吸附实验

配制浓度梯度为 0、0.5、1、3、5、10、30、50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸二氢钾溶液及硝酸钾溶液。准确称取母岩材料 0.5 g 于 50 mL 离心管中，加入 25 mL 不同浓度的磷酸二氢钾溶液、硝酸钾溶液，恒温震荡 [ 200  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ , (25 ± 1) °C ] 24 h 后，4 500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 8 min，取一定上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，测定滤液的 TN、TP 浓度。

### 1.5 母岩浸出液测定

取 200 g 过筛 (0.25 mm) 保存的母岩粉末，加

入装有 1 L 去离子水的烧杯中，100  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  搅拌 10 min，将烧杯置于暗处浸提 7 d。在超净工作台上用 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤浸出液。利用原子吸收光谱 (Agilent 5110, 美国) 法测定浸出液中 B、Ca、Mg、Al、Zn、Fe、Cu、Mn、Mo、Ni 等元素的含量 [26]。

### 1.6 分析方法

水体 pH、TN 及 TP 均按照国家标准 [27] 进行测定。

磷脂脂肪酸 (PLFA) 分析微生物群落结构：基质处理试验中每个处理组分别取 2 L 水样进行微生物群落结构分析。覆盖处理试验中每个处理组分别取 2 L 上覆水体及 50 g 底泥进行微生物群落结构分析。水样用醋酸纤维滤膜 (0.22  $\mu\text{m}$ ) 抽滤，将抽滤后的滤膜进行提取、皂化、甲基化、萃取及碱洗涤后获得上机样品。将底泥直接进行提取、皂化、甲基化、萃取及碱洗涤后获得上机样品。用气相色谱仪 (FID 检测器, Agilent 6850, 美国) 分析磷脂脂肪酸 (PLFA) 的成分。色谱条件为：HP-5 柱 (25.0 m × 200  $\mu\text{m}$  × 0.33  $\mu\text{m}$ )，进样量 1  $\mu\text{L}$ ，分流比 10 : 1，载气  $\text{H}_2$ ，尾吹气高纯  $\text{N}_2$ ，助燃气空气，流速 0.8  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ；汽化室温度 250°C、检测器温度 300°C，柱前压 68.95 kPa，质谱全扫描范围 30 ~ 600 质荷比；二阶程序柱温 170°C (5 min) → 260°C → 310°C，维持 1.5 min。各成分脂肪酸通过 MIDI Sherlock 微生物鉴定系统 (Version 6.1, MIDI, Inc., Newark, DE) 进行。标准品购于美国 MIDI 公司的 C9-C20 的脂肪酸甲酯，PLFA 用 C19 : 0 做内标换算 PLFA 的绝对含量。

### 1.7 数据处理

采用 SPSS 17.0 软件的单因子方差分析各处理间的差异显著性。采用 Excel 2003 和 Origin 8.6 软件进行作图。

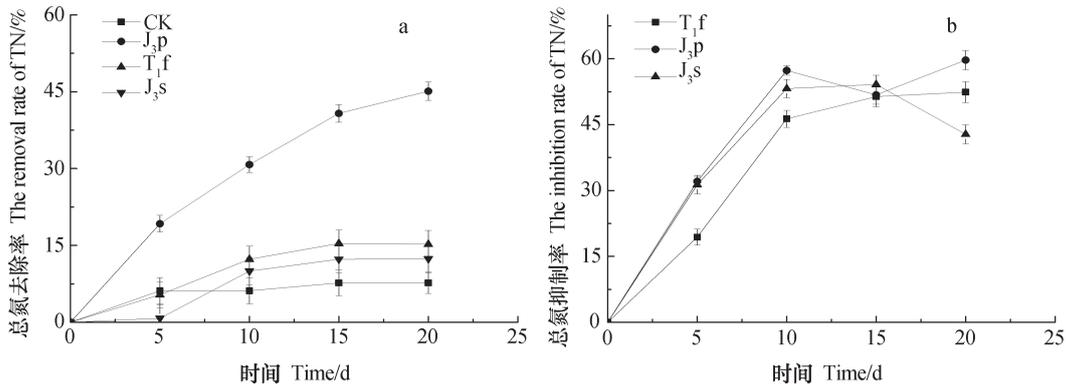
## 2 结 果

### 2.1 不同处理方式下总氮变化

图 1a 为利用紫色母岩作基质对水体 TN 变化的影响。随时间推移，不同处理组水样 TN 去除率均呈现上升趋势。其中，蓬莱镇组紫色母岩 (J<sub>3p</sub>) 对水体 TN 的去除率显著高于其他处理，而另外 2 种

母岩处理组和对照组之间无显著差异。20 d后，蓬莱镇组紫色母岩对TN的去除效果最好（去除率为45.10%），遂宁组紫色母岩对TN的去除效果较差（去除率为12.38%）。紫色母岩作覆盖材料抑制底泥TN向上覆水体释放结果如图1b所示。相比于对照组，3种母岩均可显著抑制底泥TN向上覆水体释放，且3种处理间无显著差异。20 d后，蓬莱镇

组紫色母岩对TN释放的抑制效果最好（抑制率为59.7%），遂宁组紫色母岩对TN释放的抑制效果较差（抑制率为42.8%）。不同处理方式对水体氮的治理效果不同。利用母岩作基质时蓬莱镇组可显著去除水体TN，而另外2种母岩无显著作用；利用母岩作覆盖材料时3种母岩均可显著抑制底泥TN的释放。



注：CK表示空白对照。下同Note: CK represents blank control. The same below

图1 紫色母岩作为基质 (a) 或覆盖材料 (b) 对水体总氮的去除效果

Fig. 1 TN removing efficiency of the rock relative to treatment as substrate (a) or cover material (b)

### 2.2 不同处理方式下总磷变化

利用紫色母岩作基质时，相比于对照组，蓬莱镇组和遂宁组紫色母岩对TP的去除率极显著上升，飞仙关组紫色母岩对TP的去除率显著上升。15 d后，蓬莱镇组紫色母岩对TP的去除率最大（去除率为62.30%），飞仙关组紫色母岩对TP的去除率最小（去除率为34.1%）（图2a）。利用紫色母岩作覆盖材料时，3种母岩对底泥TP释放的抑制率在整个试验过程均呈上升趋势。20 d后，3种母

岩覆盖材料对底泥TP向上覆水体释放的抑制率由高到低依次为：T<sub>1</sub>f（94.4%）>J<sub>3</sub>s（91.3%）>J<sub>3</sub>p（88.8%）（图2b）。说明3种紫色母岩作覆盖材料均可有效抑制底泥TP向上覆水体释放。其中，飞仙关组紫色母岩的抑制作用最强。利用3种紫色母岩作基质时对水体TP的去除效果差异较大，蓬莱镇组紫色母岩表现出较好的去除效果；而利用3种紫色母岩作覆盖材料时对底泥TP释放的抑制效果均较好，无显著差异。

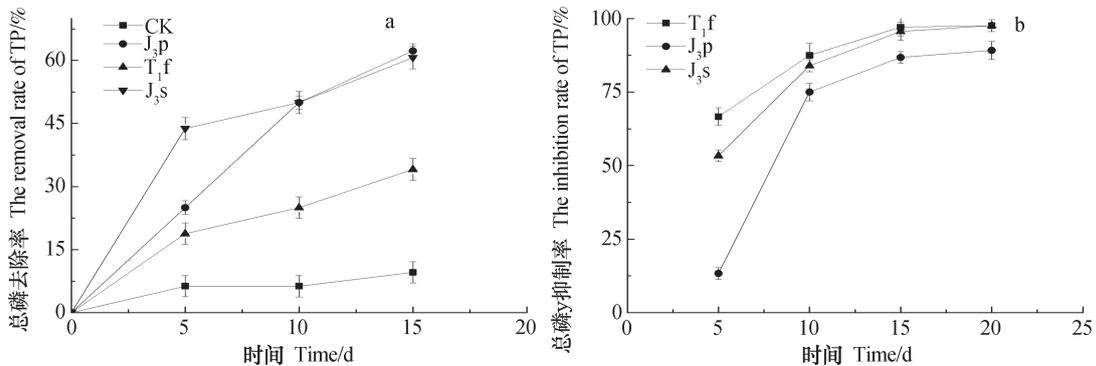


图2 紫色母岩作为基质 (a) 或覆盖材料 (b) 对水体总磷的去除效果

Fig. 2 TP removing efficiency of the rock relative to treatment as substrate (a) or cover material (b)

### 2.3 紫色母岩处理下总氮、总磷吸附等温曲线

图3为3种母岩处理下水体TN、TP的吸附等温曲线图。由图可知，在低浓度阶段（0 ~ 20 mg·L<sup>-1</sup>），3种紫色母岩对TN、TP的吸附量均随溶液浓度的升高而迅速增大，当浓度进一步增大时（20 ~ 50 mg·L<sup>-1</sup>），TN、TP在3种紫色母岩上的吸附逐渐趋于平衡。其中，3种母岩对TN的吸附量大小顺序为：J<sub>3p</sub> > T<sub>1f</sub> > J<sub>3s</sub>（图3a）；对TP的吸附量大小

顺序为：T<sub>1f</sub> > J<sub>3s</sub> > J<sub>3p</sub>（图3b）。采用Langmuir和Freundlich吸附等温方程对3种紫色母岩在298 K温度下反应平衡后的数据进行非线性拟合，发现3种母岩对TN的吸附符合Langmuir和Freundlich吸附等温模型（表2），说明利用3种母岩吸附水体TN时同时存在单层分子吸附和表面吸附<sup>[26]</sup>。3种母岩对TP的吸附比较符合Langmuir吸附等温模型（表3），说明3种母岩吸附水体TP时以单层分子吸附为主导。

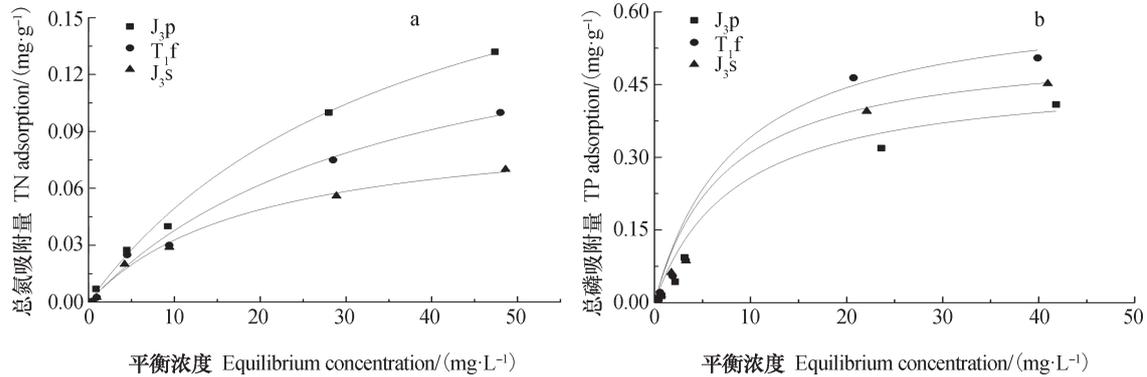


图3 紫色母岩处理下总氮（a）、总磷（b）吸附等温曲线

Fig. 3 Adsorption isotherm of TN (a) and TP (b) on the purple parent rocks

表2 三种紫色母岩吸附总氮等温线模型参数

Table 2 Isotherm models and parameters for TN adsorption of the purple parent rock relative to kind of the rock

母岩类型 Type of purple parent rock	Langmuir $q_e = bq_m C_e / (1 + bC_e)$			Freundlich $q_e = kC_e^{1/n}$		
	$q_m$	b	$R^2$	k	n	$R^2$
J <sub>3p</sub>	0.259	0.022 1	0.996	0.009	1.433	0.992
T <sub>1f</sub>	0.188	0.023 4	0.989	0.007	1.456	0.986
J <sub>3s</sub>	0.108	0.047 4	0.990	0.008	1.715	0.979

注： $q_e$ 、 $q_m$  分别为平衡吸附量及理论最大吸附量，mg·g<sup>-1</sup>； $C_e$ 为反应平衡时磷浓度，mg·L<sup>-1</sup>； $R^2$ 为线性相关系数；b、k、n 均为常数项。下同 Note:  $q_e$  and  $q_m$  stands for equilibrium adsorption capacity and asymptotic adsorbate concentration, mg·g<sup>-1</sup>； $C_e$  for concentration of phosphorus at equilibrium, mg·L<sup>-1</sup>； $R^2$  is Linear correlation coefficient；and b, k, n is constant. The same below

表3 三种紫色母岩吸附总磷等温线模型参数

Table 3 Isotherm models and parameters for TP adsorption on the purple parent rock relative to kind of the rock

母岩类型 Type of purple parent rock	Langmuir $q_e = bq_m C_e / (1 + bC_e)$			Freundlich $q_e = kC_e^{1/n}$		
	$q_m$	b	$R^2$	k	n	$R^2$
J <sub>3p</sub>	0.619	0.046	0.996	0.038	1.558	0.985
T <sub>1f</sub>	0.767	0.057	0.978	0.056	1.61	0.933
J <sub>3s</sub>	0.663	0.058	0.992	0.05	1.639	0.961

#### 2.4 不同处理方式对系统微生物群落结构的影响

2种不同景观水体治理方式对系统中微生物群落结构影响不同。从微生物类群上看,利用紫色母岩作基质时,系统中可检测到细菌、真菌及原生动物3种类群;而利用紫色母岩作覆盖材料时,系统中仅检测到细菌及真菌2种类群。从微生物含量上看,相比于对照组,利用紫色母岩作基质可促进水体细菌、真菌及原生动物生长。其中,飞仙关组紫色母岩可显著增加水体细菌含量,另外2种母岩对细菌生长无显著促进效果。飞仙关组和遂宁组紫色母岩较对照组显著增加水体真菌和原生动物含量,而蓬莱镇组紫色母岩对水体真菌及原生动物生长无促进作用。

利用紫色母岩作覆盖材料均可显著促进系统

中底泥及水体细菌生长,而不同母岩覆盖材料对底泥及水体真菌的影响效果不同。飞仙关组紫色母岩对水体真菌生长抑制作用显著,对底泥真菌生长无显著抑制作用。蓬莱镇组和遂宁组紫色母岩较对照组显著降低底泥真菌含量却显著增加水体真菌含量(表4)。将基质处理系统及覆盖处理系统中均可检测到的3种磷脂脂肪酸标记与上覆水体TN、TP含量进行相关性分析,发现基质系统水体中PLFA 18:0标记的细菌含量与水体TN含量呈显著正相关( $P < 0.05$ ),覆盖处理系统底泥及上覆水体中PLFA 16:0标记的细菌含量均与上覆水体TP含量呈显著负相关( $P < 0.05$ )(表5),可见不同处理系统中不同种类的细菌均会与水体TN、TP呈现相关性。

表4 两种处理系统中微生物群落

Table 4 Microbial community in the system relative to treatment

	覆盖处理系统 As cover material				基质处理系统 As substrate			
	底泥Sediment/(nmol·g <sup>-1</sup> )		水体Water body/(nmol·L <sup>-1</sup> )		水体Water body/(nmol·L <sup>-1</sup> )			
	细菌 Bacteria	真菌 Fungi	细菌 Bacteria	真菌 Fungi	细菌 Bacteria	真菌 Fungi	原生动物 Prokaryote	
CK	43.06 ± 0.07b	5.56 ± 0.10a	64.08 ± 0.10c	2.31 ± 0.03c	CK	4.99 ± 0.02a	0.00 ± 0.01a	0.00 ± 0.03a
J <sub>3p</sub>	63.50 ± 10.02a	2.76 ± 0.05b	73.68 ± 0.02b	3.86 ± 0.07b	J <sub>3p</sub>	5.01 ± 0.06a	0.00 ± 0.03a	0.00 ± 0.02a
T <sub>1f</sub>	60.90 ± 0.13a	5.46 ± 0.08a	86.93 ± 0.07a	1.97 ± 0.04d	T <sub>1f</sub>	39.40 ± 0.15b	1.33 ± 0.04c	3.13 ± 0.07c
J <sub>3s</sub>	61.03 ± 0.24a	0.00 ± 0.00c	80.82 ± 0.02a	4.17 ± 0.05a	J <sub>3s</sub>	5.00 ± 0.05a	0.53 ± 0.02b	1.44 ± 0.05b

注: 同列不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ ) Note: Different lowercase letters in the same column represent significant differences between treatments

表5 两种处理系统中微生物与水体中总氮、总磷含量的相关性

Table 5 Correlation analysis of microbes with TN and TP content in the water relative to treatment

	覆盖处理系统 As cover material						基质处理系统 As substrate			
	底泥 PLFA 标记 PLFA sign in sediment			水体 PLFA 标记 PLFA sign in water body			水体 PLFA 标记 PLFA sign in water body			
	16: 00	18: 00	18: 3 ω 6c ( 6, 9, 12 )	16: 00	18: 00	18: 3 ω 6c ( 6, 9, 12 )	16: 00	18: 00	18: 3 ω 6c ( 6, 9, 12 )	
与水体 TN相 关性 <sup>①</sup>	-0.731	-0.011	0.38	-0.648	0.034	-0.365	与水体 TN相 关性 <sup>①</sup>	0.729	0.892*	0.681
与水体 TP相 关性 <sup>②</sup>	-0.912*	-0.054	0.523	-0.842*	0.172	-0.281	与水体 TP相 关性 <sup>②</sup>	0.666	0.428	0.672

\*  $P < 0.05$ . ①Relativity with TN in the water, ②Relativity with TP in the water

### 2.5 不同母岩浸出液中元素含量

如表6所示，3种紫色母岩浸出液中各元素的含量均不同。其中，蓬莱镇组紫色母岩浸出液中的Ca、Cu、K、Mn、Mo等自然界中常见微量元素的

含量显著高于飞仙关组和遂宁组紫色母岩浸出液。而遂宁组紫色母岩浸出液中除Al、B、Ca、Zn这4种元素外，其余元素含量均显著低于蓬莱镇组和飞仙关组紫色母岩浸出液。

表6 母岩浸出液中元素含量

Table 6 Element contents in the parent rock extracts/(mg·L<sup>-1</sup>)

元素 Element	J <sub>3p</sub>	T <sub>1f</sub>	J <sub>3s</sub>
Al	0.121 ± 0.01a	0.132 ± 0.02b	0.191 ± 0.01c
B	0.001 ± 0.00a	0.005 ± 0.00b	0.015 ± 0.002c
Ca	8.162 ± 0.08c	6.458 ± 0.08a	7.508 ± 0.006b
Cu	0.005 ± 0.00c	0.011 ± 0.00b	0.001 ± 0.00a
K	2.771 ± 0.06c	1.532 ± 0.02b	1.023 ± 0.01a
Mg	0.901 ± 0.01b	1.807 ± 0.03c	0.4827 ± 0.04a
Fe	—	—	—
Mn	0.044 ± 0.00c	0.005 ± 0.00b	0.002 ± 0.00a
Mo	0.019 ± 0.005c	0.004 ± 0.00b	0.003 ± 0.00a
Na	1.011 ± 0.08b	1.478 ± 0.09c	0.892 ± 0.05a
Ni	0.065 ± 0.02a	0.065 ± 0.01a	0.065 ± 0.03a
Zn	0.002 ± 0.00a	0.004 ± 0.00b	0.004 ± 0.00b

注：“—”表示未检测到Note: “—” represents not detected

## 3 讨论

景观水体是人类居住环境的有机组成部分，在城市生态环境建设中具有不可替代的功能<sup>[29]</sup>。但由于水体环境缺陷及人为破坏，景观水体污染问题日益严峻。因此，研发行之有效的景观水体处理技术迫在眉睫。本研究选择重庆市分布范围较广的3种紫色母岩作为处理材料，分别研究利用紫色母岩作基质或覆盖材料对景观水体污染的治理效果。结果发现，无论利用紫色母岩作基质或覆盖材料，均可有效治理景观水体氮磷污染。利用母岩作基质时，蓬莱镇组紫色母岩对水体TN、TP去除效果最好，去除率分别为45.1%、62.3%。而刘红美等<sup>[30]</sup>研究发现，在TN、TP浓度分别为1.9 mg·L<sup>-1</sup>、0.16 mg·L<sup>-1</sup>时，利用天然沸石和水化硅酸钙为基质对水体TN、TP的去除率分别为21.56%、60%。说明在初始TN、TP浓度一致及处理时间相同条件下，利用蓬莱镇组紫色母岩作为基质对水体氮磷的治理效果较利用天然沸石和水化硅酸钙作基质的效果好。利用母岩作覆盖材料时，3种母岩覆盖材

料对底泥TN、TP释放的抑制率均达50%、85%以上，说明利用紫色母岩作覆盖材料可有效抑制底泥TN、TP释放，且不同母岩效果一致。而在相同实验条件下，利用方解石和石灰石作为覆盖材料对底泥TN释放的抑制率仅为12.86%及38.30%；对底泥TP释放的抑制率为71.08%及84.34%<sup>[31]</sup>均低于3种紫色母岩对底泥TN、TP释放的抑制率。说明紫色母岩作为覆盖材料可有效抑制底泥污染物释放。

本研究发现，利用紫色母岩作基质或覆盖材料均能有效治理景观水体氮磷污染问题，这可能得益于母岩自身的吸附性能。通过绘制3种不同母岩对水体TN、TP的吸附等温曲线，并采用Langmuir和Freundlich吸附等温方程对3种紫色母岩在298 K温度下反应平衡后的数据进行非线性拟合，发现3种母岩对TN的吸附为单层分子吸附和表面吸附，对TP的吸附主要为单层分子吸附。3种母岩对TN的理论最大吸附量与3种母岩作基质时对TN的去除效果一致（图1a），且与3种母岩作覆盖材料时对底泥TN释放的抑制效果一致（图1b），说明利用母岩作基质或覆盖材料治理水体TN污染时，主要的去

除机理均为母岩的物理吸附作用,其中,蓬莱镇组紫色母岩的物理吸附能力最强。3种母岩对TP的理论最大吸附量与3种母岩作覆盖材料时对底泥TP释放的抑制效果一致(图2a),而与3种母岩作基质时对水体TP去除效果不一致(图2b),说明利用母岩作覆盖材料治理水体TP污染时主要依靠母岩的物理吸附作用,而利用母岩作基质治理水体TP污染时,母岩的物理吸附作用不占主导作用。

研究还发现,将母岩作基质或覆盖材料时均会改变系统中微生物群落结构,从而影响氮磷的去除效果,但不同种类母岩对水体微生物群落结构的影响不同(表4)。且不同种类紫色母岩浸出液中微量元素的种类一致,但含量具有显著性差异(表6),说明不同种类母岩在处理景观水体过程中会向水体释放不同含量的微量元素,可能会影响系统中的微生物群落结构,进而影响治理效果。其中,蓬莱镇组紫色母岩向水体中释放的Ca、K、Cu、Mn、Mo元素均显著高于飞仙关组和遂宁组紫色母岩。已有研究也表明,微量元素的种类及含量会影响微生物种群、功能菌群<sup>[32-34]</sup>以及微生物对氮磷的去除效果<sup>[35-36]</sup>。由于景观水体是一个完整的水生态系统,其内微生物群落复杂多样,而紫色母岩又是一种复杂的沉积岩,其内包含多种微量元素及其化合物,因此,需进一步研究不同元素及其化合物对水体微生物种群、硝化及反硝化功能基因及水体氮磷去除效果的影响,并进行长期原位修复试验,确认紫色母岩对景观水体氮磷的治理效果,以期优化筛选出一种可便捷、高效去除景观水体氮磷的方法。

## 4 结 论

3种紫色母岩作基质时对水体总氮、总磷的去除效果差异较大;作覆盖材料时对底泥总氮、总磷释放的抑制效果无显著差异。无论作基质还是覆盖材料,蓬莱镇组母岩对氮磷的治理效果较好。作基质时,对水体总氮、总磷的去除率分别达45.1%、62.3%;作覆盖材料时,对底泥总氮、总磷向上覆水体排放的抑制率分别为59.7%、88.8%。这主要得益于其良好的物理吸附性能。3种紫色母岩作基质或覆盖材料时均会向水体中释放微量元素,影响

系统微生物群落结构,从而影响景观水体氮磷的治理效果,具体机理需进一步研究。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Drewry J J, Newham L T H, Croke B F W. Suspended sediment, nitrogen and phosphorus concentrations and exports during storm-events to the Tuross estuary, Australia. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90 ( 2 ) : 879—887
- [ 2 ] Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, et al. Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316 ( 1/3 ) : 245—252
- [ 3 ] Mostefa G, Ahmed K. Treatment of water supplies by the technique of dynamic aeration. *Procedia Engineering*, 2012, 33: 209—214
- [ 4 ] 卢光远, 宋秀贤, 俞志明, 等. 改性黏土絮凝海洋原甲藻对水体中氮、磷的影响研究. *中国环境科学*, 2014, 34 ( 2 ) : 492—498  
Lu G Y, Song X X, Yu Z M, et al. Effects of flocculation of *Prorocentrum micans* by modified clay on nitrogen and phosphorus ( In Chinese ). *China Environmental Science*, 2014, 34 ( 2 ) : 492—498
- [ 5 ] 高秀清, 苏春宏, 吴小苏, 等. 除藻剂对景观水体中藻类及叶绿素的影响. *中国给水排水*, 2016, 32 ( 17 ) : 70—72  
Gao X Q, Su C H, Wu X S, et al. Effect of algacide on algae and chlorophyll in landscape water ( In Chinese ). *China Water & Wastewater*, 2016, 32 ( 17 ) : 70—72
- [ 6 ] 段金明, 林锦美, 方宏达, 等. 改性钢渣吸附氨氮和磷的特性研究. *环境工程学报*, 2012, 6 ( 1 ) : 201—205  
Duan J M, Lin J M, Fang H D, et al. Adsorption characteristic of modified steel-making slag for simultaneous removal of phosphorus and ammonium nitrogen from aqueous solution ( In Chinese ). *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6 ( 1 ) : 201—205
- [ 7 ] 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 等. 1株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性. *环境科学*, 2016, 37 ( 6 ) : 2276—2283  
Huang X J, Yang C, Ni J P, et al. Isolation, identification and characteristics of a *Rhodospseudomonas* with high ammonia-nitrogen removal efficiency ( In Chinese ). *Environmental*

- Science, 2016, 37 (6): 2276—2283
- [ 8 ] Sun L P, Liu Y, Jin H. Nitrogen removal from polluted river by enhanced floating bed grown canna. *Ecological Engineering*, 2009, 35 (1): 135—140
- [ 9 ] Li L F, Li Y H, Biswas D K, et al. Potential of constructed wetlands in treating the eutrophic water: Evidence from Taihu Lake of China. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (6): 1656—1663
- [ 10 ] Sakadevan K. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, 1998, 32 (2): 393—399
- [ 11 ] 张志勇, 冯明雷, 杨林章, 等. 人工模拟污水净化系统去除生活污水氮, 磷效果的比较研究. *土壤学报*, 2008, 45 (3): 466—475  
Zhang Z Y, Feng M L, Yang L Z, et al. Comparatives study on efficiency of simulated constructed wetland removing nitrogen and phosphorus from domestic sewage (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 (3): 466—475
- [ 12 ] Moon H S, Komlos J, Jaffé P R. Uranium reoxidation in previously bioreduced sediment by dissolved oxygen and nitrate. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (13): 4587—4592
- [ 13 ] Liu C, Fan C X, Shen Q S, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on post-dredging metal re-contamination across the sediment-water interface. *Chemosphere*, 2016, 144: 2329—2335
- [ 14 ] Ding S M, Han C, Wang Y P, et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. *Water Research*, 2015, 74 (1): 100—109
- [ 15 ] Chen M S, Ding S M, Liu L, et al. Iron-coupled inactivation of phosphorus in sediments by macrozoobenthos (chironomid larvae) bioturbation: Evidences from high-resolution dynamic measurements. *Environment Pollution*, 2015, 204: 241—247
- [ 16 ] Zhang C, Zhu M Y, Zeng G M, et al. Active capping technology: A new environmental remediation of contaminated sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (5): 4370—4386
- [ 17 ] Gibbs M, Zkundakei D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations. *Hydrobiologia*, 2011, 661 (1): 21—35
- [ 18 ] Dithmer L, Nielsen U G, Lüring M, et al. Responses in sediment phosphorus and lanthanum concentrations and composition across 10 lakes following applications of lanthanum modified bentonite. *Water Research*, 2016, 97 (15): 101—110
- [ 19 ] 张丹, 陈安强, 苏友波, 等. 水热环境对不同紫色母岩崩解特性的影响. *土壤学报*, 2013, 50 (4): 643—651  
Zhang D, Chen A Q, Su Y B, et al. Effect of hydrothermal environment on disintegration of different purple parent rocks (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 (4): 643—651
- [ 20 ] 邹强, 刘芳, 杨剑虹. 紫色土中砷、磷的吸附-解吸和竞争吸附. *应用生态学报*, 2009, 20 (6): 1383—1389  
Zhou Q, Liu F, Yang J H. Adsorption-desorption and competitive adsorption of arsenic and phosphorus in purple soil (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20 (6): 1383—1389
- [ 21 ] Zhang W H, Wei C F, Li Y, et al. Effects of rock fragments on infiltration and evaporation in hilly purple soils of Sichuan Basin, China. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62 (8): 1655—1665
- [ 22 ] Du J, Luo Y J, Zhang W H, et al. Major element geochemistry of purple soils/rocks in the red Sichuan Basin, China: Implications of their diagenesis and pedogenesis. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69 (6): 1831—1844
- [ 23 ] 张勇, 陈效民, 邓建强, 等. 不同母质发育的红壤电荷特性研究. *土壤*, 2011, 43 (3): 481—486  
Zhang Y, Chen X M, Deng J Q, et al. Charge properties in three kinds of red soils from different parent materials (In Chinese). *Soils*, 2011, 43 (3): 481—486
- [ 24 ] 陶睿, 王子芳, 高明, 等. 重庆市丰都县紫色土养分空间变异及土壤肥力评价. *土壤*, 2017, 49 (1): 155—161  
Tao R, Wang Z F, Gao M, et al. Spatial variability of soil nutrients and assessment on fertility of purple soil in Fengdu city of Chongqing (In Chinese). *Soils*, 2017, 49 (1): 155—161
- [ 25 ] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. *土壤农化分析与环境监测*. 北京: 中国大地出版社, 2008  
Yang J H, Wang C L, Dai X L. *Soil agrochemical analysis and environmental monitoring (In Chinese)*. Beijing: China Earth Press, 2008
- [ 26 ] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局. *饮用天然矿泉水检验方法: GB/T 8538-2016*. 北京: 中国标准出版社, 2016  
The National Health and Family Planning Commission, the State Food and Drug Administration. *Methods for examination of drinking natural mineral*

- water : GB /T 8538-2016 ( In Chinese ) . Beijing : Standards Press of China , 2016
- [ 27 ] 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. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- “Water and wastewater monitoring and analysis method” editorial board of State Environmental Protection Administration of China. Monitoring and analysis methods of water and wastewater ( In Chinese ) . 4th ed. Beijing : China Environmental Science Press , 2002
- [ 28 ] 傅明连, 郑君龙, 薛丽贞. 壳聚糖/海藻酸钠复合絮凝剂的吸附性能. 环境工程学报, 2016, 10 ( 11 ) : 6486—6490
- Fu M L , Zheng J L , Xue L Z . Adsorption performance of chitosan and sodium alginate composite flocculant ( In Chinese ) . Chinese Journal of Environmental Engineering , 2016 , 10 ( 11 ) : 6486—6490
- [ 29 ] Smith S V , Renwick W H , Bartley J D , et al . Distribution and significance of small , artificial water bodies across the United States landscape . Science of the Total Environment , 2002 , 299 ( 1 ) : 21—36
- [ 30 ] 刘红美, 李春杰, 吴德意, 等. 基质强化型潜流人工湿地净化景观水的研究. 中国给水排水, 2013, 29 ( 1 ) : 6—10
- Liu H M , Li C J , Wu D Y , et al . Treatment of landscape water by subsurface flow constructed wetland with mixed substrates ( In Chinese ) . China Water & Wastewater , 2013 , 29 ( 1 ) : 6—10
- [ 31 ] Huang X J , Shi W H , Ni J P , et al . Evaluation of laboratory-scale in situ capping sediments with purple parent rock to control the eutrophication . Environmental Science and Pollution Research , 2017 , 24 ( 8 ) : 7114—7123
- [ 32 ] 黄雪娇, 刘晓晨, 李振轮, 等. 不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响. 环境科学, 2015, 36 ( 5 ) : 1639—1647
- Huang X J , Liu X C , Li Z L , et al . Effect of different purple parent rock on removal rates of nitrogen , phosphorus and organics in landscape water ( In Chinese ) . Environmental Science , 2015 , 36 ( 5 ) : 1639—1647
- [ 33 ] Choi O , Deng K K , Kim N J , et al . The inhibitory effects of silver nanoparticles , silver ions , and silver chloride colloids on microbial growth . Water Research , 2008 , 42 ( 12 ) : 3066—3074
- [ 34 ] Wu Q , Huang K L , Sun H H , et al . Comparison of the impacts of zinc ions and zinc nanoparticles on nitrifying microbial community . Journal of Hazardous Materials , 2018 , 343 ( 5 ) : 166—175
- [ 35 ] Sun Z Y , Lv Y K , Liu Y X , et al . Removal of nitrogen by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification of a novel metal resistant bacterium *Cupriavidus* sp. S1 . Bioresource Technology , 2016 , 220 : 142—150
- [ 36 ] Zhao B , He Y L , Huang J , et al . Heterotrophic nitrogen removal by *Providencia rettgeri* strain YL . Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology , 2010 , 37 ( 6 ) : 609—616

## Effect of Using Purple Parent Rock as Substrate or Cover Material on Removal of Nitrogen and Phosphorus in Landscape Water

HUANG Xuejiao FENG Mi LI Zhenlun XIE Deti<sup>†</sup>

( Key Laboratory of Soil Multiscale Interface Process and Control , College of Resources and Environment , Southwestern University , Chongqing 400715 , China )

**Abstract** 【Objective】The subject of how to construct landscape water bodies for reshaping living environment is getting increasingly popular among scholars. However, most landscape water bodies are closed or semi-closed catchments and easy to get polluted by external pollutants from agricultural wastewater, ornamental fish excretion, and atmospheric sedimentation and eventually eutrophied. Often in those eutrophied landscape water bodies harmful algal blooms, fish kills, and many other related problems occur. The primary cause of landscape water eutrophication is the excess of N and P in the water body. Thus, reduction of N and P in the water body is the key to control of landscape water eutrophication. 【Method】

Samples of three kinds of purple parent rocks (Peng-lai-zhen Formation ( $J_{3p}$ ), Fei-xian-guan Formation ( $T_{1f}$ ), and Sui-ning Formation ( $J_{3s}$ )), which are widely distributed in Chongqing, were collected and used as substrate or super stratum in a simulation experiment to explore effects of the purple parent rocks on landscape water purification. Isothermal adsorption tests were conducted to determine physical adsorption abilities of the purple parent rocks, separately. Microbial community structure of each treatment system was analyzed with phospholipid fatty acid (PLFA). **【Result】** The following findings were obtained. The three kinds of purple parent rocks, when used as substrate, varied in total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) removing efficiency, with  $J_{3p}$  in the lead. However, when used as substratum, they effectively inhibited sediments from releasing TN and TP but to a similar extent. The isothermal adsorption tests show that TN adsorptions on the three kinds of purple parent rocks were all in the form of monolayer adsorption and surface adsorption, and TP adsorptions mainly in the monolayer adsorption. Among them,  $J_{3p}$  was the highest in physical adsorption capacity and its maximum theoretical adsorption capacity of TN and TP reached  $0.259 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.619 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. The use of the purple parent rocks as either substrate or cover material altered the microbial community structures of their respective treatment systems. Compared with CK,  $T_{1f}$  and  $J_{3s}$  as substrate promoted significantly growth of the bacteria, fungi and protozoa in the landscape water, while  $J_{3p}$  did little the growth of water microorganisms. Used as cover material, all the purple parent rocks promoted markedly growth of the bacteria in the water and sediment, but varied in the effect on fungi in the water and sediment. At the same time, number of the bacteria (labeled as PLFA18:0) in the matrix treatment system was significantly and positively related to the content of total nitrogen in the overlying water, while numbers of the bacteria (labeled as PLFA16:0) in the overlay treatment system was significantly and negatively related to the content of total phosphorus in the overlying water. Moreover, the rocks also varied in release of trace elements.  $J_{3p}$  released more Ca, K, Cu, Mn and Mo than  $T_{1f}$  and  $J_{3s}$  did **【Conclusion】** All the findings demonstrate that application of Peng-lai-zhen Formation purple parent rock as substrate or barrier material could effectively control both nitrogen and phosphorus pollutions in landscape water, which is attributed to its high physical adsorption capacity. Furthermore, releasing of trace element from purple parent rock during the treatment process could alter microbial community structure of the system, and hence affect removal of TN and TP from the system.

**Key words** Purple parent rock; Substrate; Covering; Removal of nitrogen and phosphorus; Trace element; Microbial community structure

(责任编辑：陈荣府)