

河岸材料对河流有机污染物净化能力的影响

刘方照¹, 潘伟斌^{1,2}, 何嘉辉¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 广州市水资源与水环境行业工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 在河流水质1号模型(RWQM1)的基础上, 根据河岸材料影响河流对有机污染物净化能力的机理, 建立了“简化河流水质1号模型”(S-RWQM1), 并利用该模型模拟受河岸材料影响的生物化学反应过程, 以及分析河岸材料及水体中微生物含量、代谢状况、有机污染物降解率与模型参数的相关性。对S-RWQM1的动力学参数进行灵敏度分析, 发现对COD_{Cr}组分中易生物降解溶解性有机物S_s以及异养菌X_h模拟计算结果影响较大的参数分别为异养菌好氧生长速率常数 k_{gro, H, aer, T_0} 、异养菌好氧内源呼吸速率常数 k_{resp, H, aer, T_0} 。相关性分析结果显示, 以釉面瓷砖、透水砖、松木片为河岸材料的微生物脂磷含量、甲基萘醌与泛醌的摩尔比MK/UQ值、有机污染物降解率与模型参数中 k_{gro, H, aer, T_0} 的相关系数分别为0.995、-0.904、0.988; 格宾护岸的微生物脂磷含量、有机污染物降解率与 k_{gro, H, aer, T_0} 的相关系数分别为0.862、0.990, 与 k_{resp, H, aer, T_0} 的相关系数分别为0.951、0.997。通过调整 k_{gro, H, aer, T_0} 以及 k_{resp, H, aer, T_0} 值, 可提高COD_{Cr}模拟精度。结果表明, S-RWQM1可较好地反映河岸材料对水体中有机污染物净化能力的影响。

关键词: 河流水质1号模型; 有机污染物; 河岸材料; 生态河道

中图分类号: X824

文献标志码: A

Effect of Riverbank on River Self-purification of Organic Contaminants

Liu Fangzhao¹, Pan Weibin^{1,2}, He Jiahui¹

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Engineering and Technology Research Centre of Guangzhou Water Resource and Water Environment, Guangzhou 510006, China)

Abstract: On the basis of river water quality model No. 1 (RWQM1), according to the mechanism of river self-purification capacity affected by riverbank, a simplified RWQM1 (S-RWQM1) is established to simulate the biochemical reaction process of organic contaminant degradation in rivers and analyze the correlation between riverbank, content and metabolism status of microbial in water, organic contaminant degradation ratio and model parameters. Sensitivity analysis is performed to the kinetic parameters of S-RWQM1. The simulation results show that with regard to the components of COD_{Cr}, such as biodegradable dissolved organic matter S_s and heterotrophic bacterium X_h, the heterotrophic aerobic growth rate constant k_{gro, H, aer, T_0} affects the content of S_s and the heterotrophic aerobic endogenous respiration rate constant k_{resp, H, aer, T_0} affects the content of X_h significantly. Results from correlation analysis indicate that the correlation coefficients of model parameter k_{gro, H, aer, T_0} and lipid phosphorus content of microbial, MK/UQ value, and organic matter degradability affected by ceramic glaze, permeable bricks and pine piles as the riverbank materials are 0.995, -0.904 and 0.988 respectively. The correlation coefficients of k_{gro, H, aer, T_0} and lipid phosphorus content of microbial and organic matter degradability affected by gabion revetment are 0.862 and 0.990 respectively and those of k_{resp, H, aer, T_0} are 0.951 and 0.997 respectively. Simulation accuracy of COD_{Cr} can be improved by adjustment of k_{gro, H, aer, T_0} and k_{resp, H, aer, T_0} . Therefore, it can be concluded that S-RWQM1 presents a good simulation result of the effect of riverbank on river self-purification of organic contaminants.

Keywords: RWQM 1; Organic Contaminants; Riverbank; Ecological River

CLC number: X824

近年来, 河道生态化的重要性得到了广泛认同, 河道硬质化改造的理念已逐渐被摒弃, 生态河道被引入到了河流整治工程中, 河岸材料对河

流水质的影响已受到越来越多的重视^[1-3], 亦已有研究成果表明其影响机理^[4-5]。但目前与河岸材料有关的水质模型的研究较少, 尚未有可靠的数学

收稿日期: 2014-04-11

基金项目: 广东省科技计划项目(2009B030801003); 中山市科技计划项目(20092A142)资助

作者简介: 刘方照(1988-), 男, 硕士研究生。研究方向: 水体生态修复。E-mail: fz-liu@qq.com

通信作者: 潘伟斌, E-mail: ppwbpan@scut.edu.cn

模型说明河岸材料对水质的影响。成熟的水质模型可以模拟污染物在水体中迁移、转化的特征和规律,对其影响进行研究,对水质发展趋势进行预测。

本研究根据河岸材料影响水体中有机污染物降解的机理,对国际水协会(IWA)发布的河流水质1号模型(River Water Quality Model No.1)^[6-7]进行简化,利用“简化河流水质一号模型”(下文简称S-RWQM1)模拟受不同河岸材料影响的生物化学反应过程,以及有机污染物的降解,为水环境污染治理规划决策分析、完善现有的河流水质模型以及评估河道生态化改造效果提供参考依据。

1 研究方法

课题组前期通过搭建室内河道模型,研究了不同河岸材料对河流自净能力的影响。具体研究方法、分析项目与研究结果参见文献^[4-5,8-9]。

本研究在课题组前期研究成果的基础上,通过简化RWQM1,建立描述水体中有机物降解的关键生化反应过程的水质模型,实现在河岸材料影响下,对水体中有机物含量的模拟计算。通过对模型中动力学参数的灵敏度分析,筛选对模拟结果具有较大影响的动力学参数,通过对这些参数的调整,提高模拟精度。将筛选出的参数与河岸材料及水体中微生物量、代谢状况、有机污染物降解率进行相关性分析,从水质模型的角度说明河岸材料对河流有机污染物净化能力的影响。

2 建立水质模型

2.1 模型简化

RWQM1模型中涉及的组分较多,及其数学模型较为复杂,将其完整的模型直接应用于实践中有一定难度。因此针对本研究所需解决问题对RWQM1模型进行简化^[10-12]。

课题组前期研究发现,河岸材料对微生物生物量和酶活性有着重要影响,并通过影响微生物生物量及硝化等关键生化反应过程的酶活性,从而影响河流中有机污染物的降解。因此,假设有

机污染物降解过程只与悬浮细菌有关,忽略藻类及浮游生物的影响,基于RWQM1模型,建立包含易生物降解溶解性有机物 S_s 、异养菌 X_H 、氨氮 S_{NH_4} 、亚硝酸盐氮 S_{NO_2} 、硝酸盐氮 S_{NO_3} 、溶解性无机磷 S_{HPO_4} 、溶解氧等7个组分及6个生化反应过程的简化河流生化反应模型。S-RWQM1控制方程选用连续搅拌反应池(CSTR)描述^[13-15]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{Q_{in}}{V}(c_{i,in} - c_i) + r_i(c_i, p) \quad (1)$$

式(1)中, t 为时间; Q_{in} 为进水流量; V 为河段体积; $c_{i,in}$ 为组分 i 流入浓度; c_i 为组分 i 流出浓度; r 为组分转化过程速率方程:

$$r_i = \sum v_{ji} p_j \quad (2)$$

V_{ji} 为 i 列行的化学计量系数, p_j 为过程反应速率。本研究中化学计量系数和动力学参数采用国际水协会IWA给出的典型值,具体取值和反应速率方程参见文献[7]。数值积分通过Matlab的ODE45求解器求数值解。S-RWQM1化学计量系数矩阵见表1。

表1 S-RWQM1化学计量系数矩阵

过程 (j)	组分 (i)						
	S_s	S_{NH_4}	S_{NO_2}	S_{NO_3}	S_{HPO_4}	S_{O_2}	X_H
异养菌借助 NH_4 好氧生长	-	?			?	-	1
异养菌借助 NO_3 好氧生长	-			-	?	-	1
异养菌的好氧内源呼吸		+			+	-	-1
异养菌借助 NO_3 缺氧生长	-		+	-	?		1
异养菌借助 NO_2 缺氧生长	-		-		?		1
异养菌的缺氧呼吸		+			+		-1

考虑大气复氧作用,溶解氧的方程为:

$$\frac{\partial S_{O_2}}{\partial t} = \frac{Q_{in}}{V}(S_{O_2,in} - S_{O_2}) + K_2(S_{O_2,sat} - S_{O_2}) + r_{O_2} \quad (3)$$

式(3)中, $S_{O_2,sat}$ 为水体中饱和溶解氧浓度, K_2 为复氧系数。

2.2 实测数据转化

由于课题组前期研究中有机污染物以TOC表征,而RWQM1模型中则以 COD_{Cr} 表示有机物,且RWQM1模型对 COD_{Cr} 的组分进行了划分,使用该模型需要将常规的 COD_{Cr} 数据转化为符合模型要求的组分数据。

2.2.1 TOC与COD_{Cr}的转化 总有机碳（TOC）是以碳的含量表示水体中有机物质总量的指标。化学需氧量（Chemical Oxygen Demand，简称COD）是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量，结果以氧的含量表示。在河流水体中还原性物质的组分较为稳定，或无机性还原物在COD中所占比例较少，其变化不足以导致COD出现显著性差异，则可利用TOC与COD之间的线性关系，将TOC数据转化为模型可用的COD数据^[16-18]。

本研究实验用水取自广州市番禺区大学城新造港口河段，该河段水体中TOC的含量长期稳定在21.01~24.99 mg/L。分析检测6批水样中的COD_{Cr}与TOC，进行一元线性回归分析，检测与回归分析结果见表2、表3。

表2 实验水体中有机污染物含量 mg · L⁻¹

TOC	COD _{Cr}
21.01	23.23
20.92	24.64
21.63	29.67
21.83	33.42
21.82	28.70
22.12	36.19

表3 TOC与COD_{Cr}线性回归分析

R Square	标准误差	P-value	回归常数	回归系数
0.860 1	0.202 8	0.007 7	18.901	0.090 5

2.2.2 COD_{Cr}组分转化 简化后的RWQM1模型中有机物组分包括：易生物降解溶解性有机物S_s、惰性溶解性有机物S₁、颗粒有机物X_s、惰性颗粒有机物X₁、异养菌X_H。总化学需氧量COD_{tot}及可生物降解COD_{BO}的组分关系可表示为：

$$COD_{tot} = S_s + S_1 + X_H + X_s + X_1 \quad (4)$$

$$COD_{BO} = S_s + X_s \quad (5)$$

一般在河流水体中，X_s及X₁的含量较低，可忽略，因此则有：

$$COD_{tot} = S_s + S_1 + X_H \quad (6)$$

$$COD_{BO} = S_s \quad (7)$$

由于异养菌X_H缺乏简单有效的测定方法，在模型模拟中一般取假定值。参考文献[19-20]，

本研究中取总COD值的10%。经检测，实验水体中的COD削减率最高可达94%，因此设惰性有机物S₁占总COD的6%。

2.2.3 初始水质条件 实验水体中氨氮（S_{NH}+S_{NH}）含量为0.41~0.54 mg/L；硝酸盐氮含量为1.04~1.35 mg/L；亚硝酸盐氮含量为0.11~0.18 mg/L；忽略有机氮；溶解性总磷约占总磷的80%，含量为0.45~0.54 mg/L。

2.3 模型参数校核

本研究中使用的模型化学计量数和动力学参数采用国际水协会（IWA）给出的典型值作为模拟的初始值^[7]。再采用灵敏度分析法衡量参数变化对结果的影响，根据不同河岸材料的亲水性、微生物生物量以及MK/UQ值调整对模拟COD值具有影响的动力学参数，以提高简化后的RWQM1模型模拟精度。灵敏度通过下式计算：

$$S_j^i = \frac{Y_{i1} - Y_{i0}}{Y_{i0}} \bigg/ \frac{P_{j1} - P_{j0}}{P_{j0}} \quad (8)$$

式（8）中：S_jⁱ为灵敏度，P_{j0}为动力学参数初始值，P_{j1}为P_{j0}增加10%后的取值，Y_{i0}和Y_{i1}分别为动力学参数变动前后的组分浓度值。|S_jⁱ| > 1时参数取值对模型组分计算结果影响很大，0.1 < |S_jⁱ| ≤ 1时参数影响较大，0.01 < |S_jⁱ| ≤ 0.1时参数略有影响，|S_jⁱ| ≤ 0.01时参数基本无影响。灵敏度计算结果见表4。

表4 简化RQM1动力学参数灵敏度分析结果 (T₀=20℃)

简化 RWQM1 模型动力学参数	S _s	X _H
异养菌好氧生长速率常数 k _{gro,H,aer,TO}	①	③
异养菌好氧 S _s 饱和系数 k _{S,H,aer}	②	③
异养菌好氧氧饱和系数 k _{O₂,H,aer}	③	x
异养菌好氧 S _N 饱和系数 k _{N,H,aer}	②	x
异养菌好氧 S _{NP04} 饱和系数 k _{NP04,H,aer}	③	x
异养菌好氧内源呼吸速率常数 k _{resp,H,aer,TO}	②	②
异养菌厌氧生长速率常数 k _{gro,H,anox,TO}	③	x
异养菌厌氧 S _s 饱和系数 k _{S,H,anox}	③	x
异养菌厌氧 S _{NO3} 饱和系数 k _{NO₃,H,anox}	x	x
异养菌厌氧 S _{NP04} 饱和系数 k _{NP04,H,anox}	x	x
异养菌厌氧 S _{NO2} 饱和系数 k _{NO₂,H,anox}	x	x
异养菌厌氧内源呼吸速率常数 k _{resp,H,anox,TO}	x	x

注：①|S_jⁱ| > 1，参数影响很大；②0.1 < |S_jⁱ| ≤ 1，参数影响较大；③0.01 < |S_jⁱ| ≤ 0.1，参数略有影响；x|S_jⁱ| ≤ 0.01，参数基本无影响。

3 结果与讨论

模拟河道运行周期结束时实验水体中的微

生物脂磷含量、代谢状况以及有机污染物含量见表5^[8-9]。

表5 实验水体有机物污染物降解情况

类别	材料 (填料)	MK/UQ	微生物 脂磷含量 /nmolP · cm ⁻³	TOC /mg · L ⁻¹		降解率	COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	
				原水	出水		原水	出水
河岸 材料	釉面瓷砖	13.142 2	12.36	24.75	22.33	9.78%	64.63	58.31
	透水砖	5.967 9	24.20	24.99	22.45	10.16%	67.28	60.44
	松木片	1.070 4	52.50	24.09	19.50	19.05%	57.34	46.41
格宾 护岸	花岗岩石块	-	19.00	23.27	8.60	63.05%	48.28	17.84
	卵石	-	31.68	23.27	6.73	71.06%	48.28	13.97
	废建筑砌块	-	26.70	23.27	8.11	65.14%	48.28	16.83

赵素等^[4,8]研究发现,不同的河岸材料影响下,水体中微生物生物量、脱氢酶、荧光素双醋酸酯、硝酸还原酶等酶活性均有显著性差异,这些涉及微生物硝化等关键生化反应过程的酶活性不同,导致河流中有机污染物降解能力的不同。甲基萘醌与泛醌的摩尔比MK/UQ值可以反映微生物的代谢状况,比值越高,厌氧代谢越占优势。从实验结果可知,河岸材料的亲水性越好,微生物生物量越大, MK/UQ值越低,好氧代谢越强,有机污染物降解率越高。

席劲瑛^[21]认为填料特性影响着微生物在其表面的附着生长。在格宾护岸的3种填料中,由于卵石表面多为微孔,且在格宾结构中堆积数量最多,能为微生物提供最大的附着表面积,因此对

微生物的生长与繁殖更加有利。单位体积填料上较大的微生物量使得脱氢酶活性较高,从而导致有机污染物降解能力相应较强。

从动力学参数灵敏度分析可看出,简化后的RWQM1中对COD组分中易生物降解溶解性有机物 S_s 值影响较大的动力学参数是 $k_{gro,H,aer,T0}$ 、 $k_{S,H,aer}$ 、 $k_{resp,H,aer,T0}$ 、 $k_{N,H,aer}$,对异养菌 X_H 值影响较大的动力学参数是 $k_{resp,H,aer,T0}$ 。

根据实验水体中微生物生物量、MK/UQ值以及灵敏度分析结果,分别调整异养菌好氧生长速率常数 $k_{gro,H,aer,T0}$ 以及异养菌好氧内源呼吸速率常数 $k_{resp,H,aer,T0}$,通过不断取值计算,提高模拟精度。计算结果见表6。

表6 参数校核后计算结果

类别	材料	运行周期结束时 COD/mg · L	校核后模拟值 /mg · L ⁻¹	相对误差 /%	$k_{gro,H,aer,T0}$	$k_{resp,H,aer,T0}$
河岸 材料	釉面瓷砖	58.31	56.40	-3.28	0.65	0.2
	透水砖	60.44	57.67	-4.60	0.70	0.2
	松木片	46.41	44.57	-3.96	0.90	0.2
格宾 护岸	花岗岩石块	17.84	18.76	5.17	2.60	1.0
	卵石	13.97	14.83	6.15	4.20	1.6
	废建筑砌块	16.83	17.82	5.89	2.80	1.2

调整动力学参数后,模拟河道装置运行周期结束时COD_{Cr}模拟值与实测值相对误差较小。对校核后的模型参数与表5中微生物脂磷含量、甲

基萘醌与泛醌的摩尔比MK/UQ值、有机污染物降解率进行相关性分析,分析结果见表7。

表7 模型参数与微生物指标及有机污染物降解率的相关性分析

校核后模型动力学参数	釉面瓷砖、透水砖、松木片河岸材料			格宾护岸	
	微生物脂 磷含量	MK/UQ	有机污染 物降解率	微生物脂 磷含量	有机污染 物降解率
异养菌好氧生长速率常数 $k_{gro,H,aer,T0}$	0.995	-0.904	0.988	0.862	0.990
异养菌好氧内源呼吸速率常数 $k_{resp,H,aer,T0}$	-	-	-	0.951	0.997

相关性分析结果显示,校核后的 $k_{gro,H,aer,T0}$ 、 $k_{resp,H,aer,T0}$ 与微生物指标以及有机物降解率具有较高的相关性,与课题组前期研究中“河岸材料通过影响微生物生物量、代谢状况,从而影响河流中有机污染物的降解”这一研究结果相一致。因此参数校核后的模型可较好地反映河岸材料对水体中有机污染物净化能力的影响,模拟河流有机污染物的降解。

4 结论

(1) 根据河岸材料影响水体中有机污染物降解的机理,基于河流水质1号模型(RWQM1),建立了“简化河流水质1号模型”(S-RWQM1),通过室内模拟河道的运行,模拟受河岸材料影响的生物化学反应过程以及有机污染物的降解。调整相关参数后,COD_{Cr}模拟计算结果的相对误差较低,S-RWQM1取得了较好地模拟效果。

(2) 动力学参数灵敏度分析结果表明,对COD_{Cr}组分中S_c模拟值影响较大的参数是 $k_{gro,H,aer,T0}$ 、 $k_{s,H,aer}$ 、 $k_{resp,H,aer,T0}$ 、 $k_{N,H,aer}$,对X_H值影响较大的动力学参数是 $k_{resp,H,aer,T0}$ 。根据河岸材料对微生物生物量与代谢状况的影响,调整 $k_{gro,H,aer,T0}$ 以及 $k_{resp,H,aer,T0}$ 值,可提高COD_{Cr}模拟计算精度。

(3) 参数校核后的S-RWQM1可较好地反映河岸材料对水体中有机污染物净化能力的影响,模拟河流有机污染物的降解。

参考文献

[1]高晓琴,姜 姜,张金池.生态河道研究进展及发展趋势[J].南京林业大学学报:自然科学版,2008,32(1): 103-106.
[2]白晓慧,张晓红,丁路生.城市景观河道不同类型驳岸界面微生物生

态研究[J].生态与农村环境学报,2007,23(3): 90-92.
[3]陈庆锋,单保庆,尹澄清,等.利用生态混凝土控制城市坡面暴雨径流污染试验研究[J].环境污染治理技术与设备,2006, 7(11): 23-28.
[4]赵 素,潘伟斌.河岸材料对河流有机污染物降解能力的影响[J].环境保护科学,2011,(03): 20-23.
[5]林 桔,潘伟斌,曹英姿,等.格宾护岸填料类型对河道自净能力的影响[J].环境工程学报,2012,6(5): 1565-1570.
[6]Shanahan P, Borchardt D, Henze M, et al. River water quality model no.1(RWQM1): I.Modelling approach[J].Water Science and Technology, 2001, 43(5): 1-9.
[7]Reichert P, Borchardt D, Henze M, et al. River water quality model no.1 (RWQM1): II. Biochemical process equations[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(5): 11-30.
[8]赵 素.河岸河床材料对水体自净能力的影响[D].广州: 华南理工大学硕士学位论文,2011.
[9]林 桔.格宾填料及格宾护岸结构对河道水质净化能力的影响[D].广州: 华南理工大学硕士学位论文,2012.
[10]Vanrolleghem P, Borchardt D, Henze M, et al. River Water Quality Model no. 1 (RWQM1): III. Biochemical submodel selection[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(5): 31-40.
[11]向 力,杨 幸,曹海彬.河流水质1号模型探讨[J].环境科学与管理,2006,31(1): 72-74.
[12]徐明德,罗俊丽.河流水质模型1号模拟方法[J].太原理工大学学报,2003,(6):671-673.
[13]樊立萍,于海斌,袁德成.河流水质模型(RWQM1)介绍及实例分析[J].水资源保护, 2005,21(4): 4-7.
[14]樊立萍,于海斌,袁德成.以河流水质为目标的排污量控制的仿真研究[J].系统仿真学报,2005,17(3): 728-731.
[15]祖 波,王 维,李 颖,等.简化河流水质1号模型(RWQM1)实验研究[J].环境工程学报,2012,6(10):3519-3524.
[16]陈 光,刘廷良,孙宗光.水体中TOC与COD相关性研究[J].中国环境监测,2005,(05): 9-12.
[17]刘 泓.稳定水质中COD与TOC的关系探讨[J].福建分析测试,2008,(03): 69-72.
[18]孙立岩,姚志鹏,张 军,等.地表水中TOC与COD换算关系研究[J].中国环境监测,2013,29(02): 125-130.
[19]郝二成,周 军,赵 颖,等.活性污泥2号模型中进水COD组分确定方法研究[J].给水排水,2008,34(4): 32-36.
[20]宋英琦.活性污泥系统水力生物耦合模型建立及其应用研究[D].杭州: 浙江工商大学硕士学位论文,2007.
[21]席劲瑛.生物滤塔工艺处理挥发性有机物(VOCs)工艺特性研究[D].北京:清华大学硕士学位论文, 2003.