

石化废水盐分对凤眼莲生长及净化效率的影响

吴振斌 丘昌强 夏宜琤 王德铭

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

提 要

当废水电导率(20℃)在 $5\,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上时, 凤眼莲几天内中毒死亡。当电导率在 $2\,300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上时, 凤眼莲生长率、叶绿素含量及 a/b 比率下降, 细胞膜透性增加。凤眼莲适宜的生长范围是电导率 $1\,700\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。废水中有毒组分使盐分的毒性有所增加, 但经活性炭过滤或让其经一段时间自然降解后, 毒性明显降低。盐分还使凤眼莲净化效率降低。试验污水中 COD、油、氨氮、酚等污染组分的净化效率随污水处理方式不同而有所不同, 但在每一处理组中, 都是盐分含量居中的试验组的净化效率最高。在本试验条件下, 凤眼莲生长越旺盛, 试验液中 pH 下降得越多。

关键词 盐分, 凤眼莲, 生长, 净化效率

国内外关于利用凤眼莲 (*Eichhornia crassipes* Solms.) 净化污水已有不少报道^[1]。相比之下, 关于环境因素对凤眼莲生长和净化效率影响的研究比较少。Dinges 和 Parkinson 等指出影响凤眼莲生长的主要因素之一是盐分^[6,8]。Haller 等在研究了海水盐分对某些大型水生植物的影响之后指出, 盐分对这些植物的生长速率有一定的影响^[9]。但是关于盐分怎样影响水生植物的生长未见详细报道。

凤眼莲生长及净化效率与废水盐分含量高低有一定关系^[2-5]。为对人工强化的生物净化系统方案的论证和给工程设计提供参考, 有必要研究废水盐分对凤眼莲生长及净化效率的影响以及可能的解决办法, 并对凤眼莲生长及净化作用与若干水质因素的相互关系进行初步的探讨。

材 料 和 方 法

1. 单一石化废水盐分试验

将高盐分的“长征”等 J 废水 pH 调整至 7.0, 用 DDS-11A 型电导率仪测定电导率(20℃)。试验容器用直径和高均为 40 cm 的搪瓷桶及直径和高均为 30 cm 的玻璃缸。用自来水 (pH 7) 将高盐分废水稀释成 $830\sim 5\,700\mu\text{S}/\text{cm}$ 电导率梯度, 各加入少许

等量营养液(下同)。分别放入凤眼莲(取自北京朝阳区渔场)13株(搪瓷桶,平均每株重70g)和5株(玻璃缸)。每隔3天称凤眼莲湿重。定时测定叶片叶绿素含量及a/b比率(丙酮提取法^[4])。每隔3天测定试验液电导率。重复两次(下同)。

2. 经不同处理的石化废水盐分试验

按有关规定,净化系统进水pH为6—9,而废水pH经常偏高,因此还设计了pH9盐分试验。将待配废水pH调至9.0。将一部分废水先引用活性炭过滤(柱长1m,直径6cm,流速285ml/min)。过滤后废水依电导率梯度配成一组,为“过滤”组;未经过滤废水直接配成一组即为“原污水”组;与原污水组同时配成但让其停留净化1星期再放入凤眼莲的称作“停留”组。凤眼莲测定项目同上。各处理组放入凤眼莲之前和第10天分别取水样测定COD、酚、氨氮、芳烃、油、硫化物、碱度等污染组分含量^[7]。

3. 自来水无机盐盐分试验

用废水中最常见的、多种污水中大量存在的盐类氯化钠和硫酸钠为盐基分别配成盐分梯度自来水溶液,pH调至9.0。加入凤眼莲进行试验。其余试验项目同上。

试验于1983、1984年在北京燕山等地进行。

结 果

1. 单一石化废水盐分试验

高盐分石化废水对凤眼莲叶片叶绿素含量及组成有明显的影响。随着废水电导率的增高,凤眼莲叶片叶绿素含量逐渐下降,电导率3700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上试验组更为明显。废水盐分还使叶绿素a/b比率改变,电导率3700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上试验组凤眼莲叶片叶绿素a/b比率明显下降(表1)。

随着废水盐分含量的增高,凤眼莲根的组织外渗液可溶物含量逐渐增加。14天后试验液电导率增加值与试验开始时电导率值呈极为显著的线性相关(表2)。

表1 污水盐分对凤眼莲叶绿素含量、a/b比率和增长率的影响

Tab. 1 Effect of wastewater salinity on chlorophyll content, chl. a/b and growth rate of water hyacinths (14 days)

电导率 Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	830	890	1 000	1 300	1 700	2 300	2 800	3 300	3 700	4 100	4 600	r
叶绿素含量 Chl. content (mg/g)	0.72	0.71	0.73	0.76	0.70	0.68	0.60	0.59	0.38	0.24	0.18	-0.92 p < 0.01
叶绿素 a/b Chl. a/b	1.52	1.27	1.03	1.47	1.01	1.42	1.06	1.31	0.18	0.52	0.26	-0.77 p < 0.05
增长率 Grow rate (% d ⁻¹)	7.69	7.45	7.63	7.53	6.98	4.22	3.37	2.76	1.33	0.47	0.12	-0.99 p < 0.01

表 2 凤眼莲覆盖下盐分废水电导率变化 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Tab. 2 Electric conductivity change in the salt wastewater covered with water hyacinths

开始 Initiation	830	890	1 000	1 300	1 700	2 300	2 800	3 300	3 700	4 100	4 600	5 100	5 700	r
14 天后 After 14 days	860	925	1 030	1 330	1 770	2 400	2 910	3 410	3 870	4 340	5 020	5 700	6 310	
增加值 Increment	30	35	30	30	70	100	110	110	170	240	420	600	610	0.91 $P < 0.01$

表 3 高盐分污水主要污染组分含量

Tab. 3 Main pollutant content of high salinity wastewater

污水类别 Wastewaters	电导率 Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	溶解性固体 Dissolved solid (mg/L)	碱度 Alkalinity (mEq/L)	COD (mg/L)	氨氮 Ammonium nitrogen (mg/L)	硫化物 Sulfide (mg/L)	芳烃 Aromatic hydrocarbon (mg/L)	油 Oil (mg/L)	酚 Phenol (mg/L)
原污水 Raw W. W.	5 700	9 206.3	31.00	8 749.6	51.10	0.54	0.60	74.31	0.98
过滤 Filtrated W. W.	5 500	9 161.4	30.70	4 374.8	38.85	0.31	0.12	37.01	0.67
停留 Stored W. W.	5 600	9 305.1	32.70	6 018.0	27.30	0.19	0.03	60.97	0.81

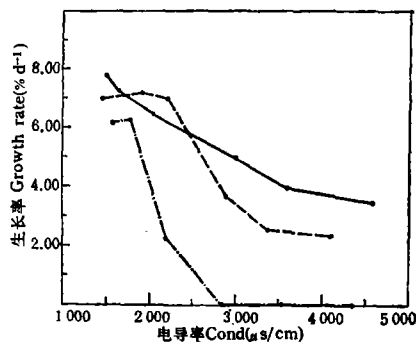


图 1 经不同处理的盐分废水对凤眼莲生长的影响

Fig. 1 Effect of the differently-treated wastewaters on the water hyacinths

- 停留组; ●---● 过滤组;
●- - -● 原污水组

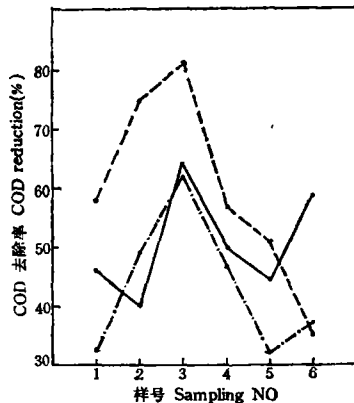


图 2 经不同处理的 3 组废水的 COD 去除率

Fig. 2 COD reduction of the differently treated wastewaters

图注同图 1

试验开始后两 h, 电导率 $5\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上试验组凤眼莲叶片即出现脱水斑块并逐渐扩大以致全株萎蔫, 几天内死亡。1 星期内, 电导率 $3\,700\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上试验组凤眼莲叶片相继出现脱水斑块, 表皮细胞间有带色斑块, 气孔关闭, 细胞发生明显的质壁分离; 叶

表 4 凤眼莲覆盖下(10 天)不同处理污水中各污染组分下降率

Tab. 4 Pollutant reduction (%) of the differently-treated wastewaters covered with water hyacinths for 10 days

污水类别 Wastewaters	样号 sampling No.	电导率 Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	COD	酚 Phenol	芳烃 Aromatic hydrocarbon	油 Oil	氨氮 Ammonia-nitrogen	硫化物 Sulfide	碱度 Alkalinity
原污水 Raw W. W.	1	1 580	32	78	—*	73	62	94	14
	2	1 780	49	34	—	57	77	83	12
	3	2 200	62	49	—	96	77	93	—
	4	2 850	42	88	2	39	74	—	—
	5	3 530	32	81	35	30	76	—	—
	6	4 350	37	78	2	55	89	—	—
过滤 Filtrated W. W.	1	1 440	58	0	100	83	74	100	22
	2	1 900	75	66	100	96	88	100	27
	3	2 200	81	53	100	95	89	98	16
	4	2 900	57	78	—	95	82	100	30
	5	3 370	51	71	—	84	81	—	9
	6	4 100	36	98	—	91	82	—	15
停留 Stored W. W.	1	1 510	46	34	—	37	87	100	28
	2	1 630	40	29	—	42	62	100	34
	3	2 030	64	62	—	99	82	96	26
	4	3 000	50	50	—	91	48	98	28
	5	3 580	44	40	—	74	41	45	20
	6	4 580	60	59	—	64	54	52	15

* 下降率为负值 * Reduction (%) being minus

绿细胞由鲜绿色变成桔黄色。根颜色加深,部分须根断裂,根尖部分细胞发生质壁分离或解体。随着污水电导率的增高,上述症状加重。

凤眼莲在高盐分废水影响下生长停滞以至死亡。由表 1 可见凤眼莲生长率与废水电导率呈极为显著的线性负相关(两高盐分试验组凤眼莲死亡,有关数据未列入)。

2. 经不同处理的石化废水盐分试验

在经不同处理的 3 组废水盐分试验中,凤眼莲生长受到程度不同的影响。随着废水电导率的增高,凤眼莲生长受抑制的程度加重,这在 3 个处理组都是相似的,其中又以原污水组凤眼莲受到的毒性影响最大,过滤组次之,停留组凤眼莲生长略好。这种趋势在高盐分各组愈益明显(图 1)。3 个处理组凤眼莲叶片叶绿素含量及 a/b 比率亦呈与生长率相似的变化趋势。

试验所用高盐分污水经活性炭过滤或停留净化之后,其污染组分含量发生一定的变化。废水经过滤后,油、酚、COD 等有机组分含量下降较多;经停留净化之后,氨氮、硫化物等无机物含量下降较为明显;而电导率、溶解性固体、碱度的变化不大(表 3)。废水成分的这种变化对凤眼莲生长和净化效率必将产生重要影响。

从试验期间各污染组分下降百分率来看,3 个处理组的净化效率存在一定差异。过滤组油、氨氮、COD 等的净化效率较高;停留组硫化物碱度降低较多,而酚、氨氮的净化

表 5 凤眼莲覆盖下不同盐分试验液 pH 变化

Tab. 5 pH change in the different salt liquids covered with water hyacinths

组别 Groups	1	2	3	4	5	6	r
停留(放水草前) Stored W. W. (no plant)	1 600 _*	1 660	2 070	2 900	3 620	4 520	0.66
	8.68	8.70	8.78	8.78	8.73	8.80	
停留 Stored W. W.	1 510	1 630	2 030	3 000	3 580	4 580	0.98
	7.35	7.30	7.50	7.60	7.75	7.90	P < 0.01
过滤 Filtrated W. W.	1 440	1 900	2 200	2 900	3 370	4 100	0.97
	7.40	7.58	7.60	7.90	8.13	8.15	P < 0.01
原污水 Raw W.W.	1 580	1 780	2 200	2 850	3 530	4 350	0.99
	7.45	7.55	7.78	8.05	8.30	8.73	P < 0.01
Na ₂ SO ₄	900	1 200	1 500	2 000	3 600	7 400	0.87
	7.45	7.60	7.60	7.50	7.60	7.80	P < 0.05
NaCl	900	1 400	1 920	2 680	4 450	9 980	0.99
	7.60	7.60	7.70	7.70	7.90	8.20	P < 0.01

* $\frac{\text{电导率}}{\text{pH}}$ pH 系每次(隔天)调整前测值平均数
 $\frac{\text{cond.}}{\text{pH}}$ pH being mean of determinations before adjustment, diebus secubis

效率较低;原污水组除酚的去除率稍高外,其它污染组分的去除率一般较低(表 4)。图 2 显示了 3 个处理组污水 COD 去除率的变化趋势。各组之间相比较,过滤组 COD 平均去除率最高;停留组次之,尤其是其高盐分组的去除率较高;原污水组去除率较低。各处理组内部各盐分梯度组相比较,则盐分含量居中的梯度组的去除率较高,且以其第 3 组为最高,停留组盐分最高的第 6 组亦呈现较高的去除率(图 2)。其它污染组分去除率一般亦呈如此相似的变化趋势。

在不同处理盐分试验中,为保持 pH 的相对稳定并确定凤眼莲生长对水中 pH 的影响,隔天调整试验液的 pH 到 9.0。每次调整之前的 pH 平均值列于表 5。由表 5 可见,试验废水在放入凤眼莲之前,其 pH 变化很小。加入凤眼莲之后, pH 则发生了明显的变化。在同一试验组中,试验液电导率越低, pH 下降得越多,两者各均呈显著的线性关系。这种趋势无论在污水盐分试验各处理组,还是在自来水无机盐试验组都是相似的。在各试验组之间,停留组、过滤组比原污水组相应各组的 pH 下降得多,硫酸钠各试验组比氯化钠相应各组下降得多。由前面的讨论可知,这种趋势与试验液对凤眼莲毒性高低和凤眼莲生长状况相一致。在本试验条件下,凤眼莲生长越旺盛,试验液中 pH 下降得越多。

3. 自来水无机盐盐分试验

高浓度氯化钠和硫酸钠对凤眼莲生长有明显的抑制影响。当硫酸钠浓度为 2 800 mg/

L 时,凤眼莲生长率即有所下降,浓度为 6 500 mg/L 时,生长率大幅度下降;当氯化钠浓度为 2 800 mg/L 时,凤眼莲生长率即明显下降,浓度为 6 500 mg/L 时,凤眼莲生长已受到严重影响,生长率为零(表 6)。凤眼莲叶绿素含量亦呈如生长率相似的变化趋势。

表 6 氯化钠、硫酸钠水溶液中凤眼莲生长率

Tab. 6 Growth rate of the water hyacinths in NaCl or Na₂SO₄ solutions

盐 浓 度 Salt conc. (mg/L)		0	210	500	1 150	2 800	6 500	r
NaCl	电导率 Cond. (μS/cm)	900	1 400	1 920	2 680	4 450	9 980	-0.96 p < 0.01
	生长率 Growth rate (% d ⁻¹)	8.20	8.00	8.12	7.95	3.51	0	
Na ₂ SO ₄	电导率 Cond. (μS/cm)	900	1 200	1 500	2 000	3 600	7 400	-0.96 p < 0.01
	生长率 Growth rate (%d ⁻¹)	8.55	8.14	8.62	8.22	7.66	2.30	

讨 论

1. 盐分对凤眼莲生长的影响

高盐分石化废水对凤眼莲的伤害是多方面的。废水中高浓度盐分的存在降低了水势,植物吸水困难,器官组织形成局部的“生理干旱”。几小时内,根、叶部分细胞发生质壁分离。废水盐分越高,这种生理干旱造成的影响程度越严重,范围越广泛,以至形成不可逆转的损伤。生物膜透性是评定植物对污染反应的方法之一,王洪春等认为细胞膜透性变化是环境胁迫作用的关键因素之一^[1]。在高浓度盐分溶液中,细胞内离子浓度增大,高浓度离子使膜结构破坏,功能受影响以至丧失。细胞膜透性增大,细胞内溶物大量外渗(表 2)。叶绿素是植物生长的重要物质基础。高盐分废水对凤眼莲叶绿素有明显的破坏作用,其中又以对光合作用中起关键作用的叶绿素 a 的破坏作用尤其明显。试验过程中,随着时间的延续,高盐分组凤眼莲叶绿素含量及 a/b 比率明显下降(表 1)。高盐分废水对凤眼莲生长的抑制随盐分含量的增高而增大。当废水电导率在 5 000 μS/cm 以上时,凤眼莲几天内中毒死亡,电导率 3 700 μS/cm 时,凤眼莲亦受到严重损伤,电导率 2 300 μS/cm 以上时,生长亦受到一定的影响,凤眼莲适宜的生长范围是电导率 1 700 μS/cm 以下。比较废水盐分的 pH 7 和 pH 9 两组试验,凤眼莲受害程度随电导率增高的趋势基本上是一致的,但 pH 9 盐分试验中原污水组凤眼莲生长率下降幅度较 pH 7 试验组更为明显(表 1,图 1)。这说明废水盐分在 pH 9 比 pH 7 时对凤眼莲的毒性更强,或是 pH 微碱性 与盐分等毒性的综合作用能产生更强的抑制影响。

在相似的电导率或重量浓度情况下,自来水无机盐试验液中生长的凤眼莲的生长率比废水中生长的凤眼莲的稍高。当两种无机盐水溶液的电导率在 2 680 μS/cm 或更低时,凤眼莲生长率未明显下降(表 6);然而在 pH 7 盐分试验中,当电导率为 2 800 μS/cm

时,生长率从 7.69 降到 3.37;在 pH 9 盐分试验中,当电导率为 $2850 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,生长率已降到零(表 1、6,图 1)。由此可见,废水中有毒组分对凤眼莲生长也产生了一定的抑制作用。由酚对凤眼莲生长影响的研究可知本试验条件下的酚不足以抑制凤眼莲的生长^[3]。其它污染组分的毒性有待研究确定。

比较 3 个组经不同处理的盐分废水对凤眼莲生长的影响,过滤组废水经活性炭过滤,废水中有机毒物被去除一部分,因而其抑制影响不如原污水组那样显著;停留组废水经 1 星期的自然净化,无机和有机毒物均有所下降,因而凤眼莲生长较好(图 1)。石化废水毒性影响的这种变化,在生物处理系统流程设计时应予以适当考虑。

2. 盐分对凤眼莲净化效率的影响

污水净化速率受到多种因素的影响。当净化植物生长受抑制时,其净化效率必然会降低。因此净化速率与污水对植物的毒性密切相关;净化速率还与污水性质和可降解性有关;在以水生植物为主体的净化系统中,除了水生植物的吸收使污染物降低以外,还有各种理化因素作用下污染物含量降低的过程,如沉淀、挥发、光降解等;由于凤眼莲的生长和覆盖形成特殊的物理、化学和生物环境,尤其是凤眼莲根际活跃生长着种类繁多、数量巨大的微生物等多类微小生物,它们对污水净化也起了相当重要的作用。由此可见,污水净化效果是多种因素的综合作用结果。仅从污水对凤眼莲生长影响程度和污染物含量组成及可降解性来看,只有当植物可以较好地生长即污水盐分不太高,而污水中可降解性物质含量比例也不太低时,才能获得较好的综合净化效果。如在 3 种不同处理的盐分试验中,都是盐分含量居中的梯度组的净化效率较高,且以其第 3 组为最高(表 4,图 2)。这在一定的程度上也说明了这一点。在不同处理组之间,原污水的污染物含量最高,但因其对凤眼莲毒性影响大,平均净化效率反而最低。污水经过滤或停留净化之后,污染物含量和毒性均已明显降低。虽然停留组凤眼莲生长与过滤组相似且略胜一筹,但因污水经 1 星期的自然净化,可降解性物质已经明显降低,因此净化效率低于过滤组。由此可见,污水的组成和毒性与净化植物生长和净化效率是相互影响、相互制约的。

由于凤眼莲在生长过程中抑制了藻类的生长;其茎叶光合作用不需要从水中吸收 CO_2 ,而其根系及水下生物区系的呼吸向水中补充 CO_2 ;凤眼莲还从水中吸收部分氨态氮;特别是凤眼莲覆盖使水体基本呈厌气状态,厌气微生物进行的厌气发酵会产生大量的有机酸。上述过程均使水中的 pH 趋于下降。在本试验中,无论是污水盐分试验,还是自来水无机盐试验,各处理组之间,还是同一处理组内各盐分梯度组之间,凤眼莲生长与水中 pH 变化存在着相似的相关趋势:凤眼莲生长越旺盛,试验液中 pH 下降得越多。对表 5 中所有放水草试验组(停留组放水草之前除外)的电导率和 pH 进行回归分析,虽然这 5 个组试验液性质各不相同,对凤眼莲生长的影响程度亦存在差异,但电导率与 pH 之间仍存在一定的关系($r = 0.60$)。由前述结果可知凤眼莲生长状况与试验液电导率值密切相关。试验液 pH 的下降程度,除了试验液本身化学因素之外,与凤眼莲生长状况以及试验液对凤眼莲的毒性影响有重要的相关性。由此可见,在 pH 偏碱性环境中,水中 pH 下降程度可作为凤眼莲生长状况和净化功能发挥程度的一个间接的指标,也是污水对凤眼莲毒性大小的一个间接的指标。

参 考 文 献

- [1] 王洪春, 1981. 植物抗性生理. 植物生理学通讯, (6): 72—81.
- [2] 胡肄慧、陈章龙、陈灵芝, 1981. 凤眼莲等水生植物对重金属污水监测和净化作用的研究. 植物生态学与地植物学丛刊, 5 (3): 187—192.
- [3] 吴振斌等, 1988. 石化废水中酚对凤眼莲生长的影响. 水生生物学报, 12 (2): 125—132.
- [4] 华东师范大学生物系植物生理教研室, 1980. 植物生理学实验指导. 86—90 页. 高等教育出版社.
- [5] 吴振斌等, 1987. 凤眼莲净化燕山石油化工废水的研究 I. 动态模拟试验. 水生生物学报, 11 (2): 139—150.
- [6] Dinges, R., 1978. Upgrading stabilization pond effluent by water hyacinth culture. *J. WPCF*, 50 (5): 833—845.
- [7] Middelbrooke, E. J., 1982. Water Reuse, p. 349—419. Ann Arbor Science Publisher.
- [8] Parkinson, G., 1981. The big task—wastewater treatment by water hyacinth. *Chemical Engineering*, 88 (9): 37—39.
- [9] Haller, W. T., 1974. Effects of salinity on growth of several aquatic macrophytes. *Ecology*, 55: 891—894.

EFFECTS OF THE SALINITY IN PETROCHEMICAL WASTEWATER ON THE GROWTH AND PURIFI- CATION EFFICIENCY OF WATER HYACINTHS

Wu Zhenbin, Qiu Changqiang, Xia Yicheng and Wang Deming

(Institute of Hydrobiology, Academia Sinica, Wuhan 430072)

Abstract

When conductivity of wastewater was higher than 5 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, water hyacinths (*Eichhornia crassipes* Solms.) would die in a few days due to poisoning. When conductivity was over 2 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a reduction of growth rate, chlorophyll content and chl. a/b ratio of the plant occurred but the permeability of cell membrane increased. The optimum growth conditions of the plant occurred at conductivity below 1 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The toxic components other than salts in Yan-shan petrochemical wastewater enhanced the toxicity of salinity. When wastewater was filtered through activated carbon or allowed to degrade naturally, the toxicity would have a remarkable decrease. It should also be pointed out that the purification efficiency of water hyacinths was related negatively with salinity. The purification efficiencies to COD, oil, ammonium-nitrogen, phenol and other pollutants in the wastewaters are different in accordance with the different methods of treatment. Among the experiments, groups of moderate salinity always revealed maximum purification efficiencies. Under the experimental condition the more vigorously the water hyacinths grew, the greater reduction of pH in the experimental liquid occurred.

Key words Salinity, water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), growth, purification efficiency