

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2020.05.001

农田退水净污湿地对污染物的净化效果及机理分析

王沛芳^{1,2}, 娄明月^{1,2}, 钱进^{1,2}, 胡斌^{1,2}

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要:通过对望虞河西岸无锡市古市桥河道整治中农田退水净污湿地的水质净化效果的监测, 研究农田湿地对稻田退水中氮磷和有机农药的去除效果, 并分析了去除机理。结果表明: 农田湿地对总氮、总磷和氨氮的去除率平均值分别为 60.95%、72.62% 和 65.97%, 对 3 种典型农药二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去率分别在 20.86% ~ 62.33%、17.86% ~ 69.52% 和 1.31% ~ 61.15% 范围内; 水体中氮磷可以通过透水坝物理拦截过滤作用、基质吸附作用、微生物代谢作用和植物吸收利用来去除; 农田湿地对污染物去除率与各级透水坝所用填料介质密切相关, 各级湿地池对污染物去除无显著性差异; 水体中农药去除途径较为单一, 主要依靠填料表面功能微生物的作用, 且第一级透水坝对农药去除率显著低于后两级。

关键词: 农田退水; 净污湿地; 净化机制; 半透水型坝; 面源污染

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2020)05-0001-10

Analysis of purification effect and mechanism of pollutant by the farmland drainage wetland // WANG Peifang^{1,2}, LOU Mingyue^{1,2}, QIAN Jin^{1,2}, HU Bin^{1,2} (1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: By monitoring the water purification effect of the farmland drainage wetland in the remediation of Gushi Bridge River in Wuxi on the west bank of the Wangyu River, the removal effect of nitrogen, phosphorus and organic pesticides in the paddy field backwater by the farmland wetland was studied and the removal mechanism was analyzed. The results show that the average removal rates of total nitrogen, total phosphorus and $\text{NH}_3\text{-N}$ by the farmland wetland were 60.95%, 72.62% and 65.97%, respectively. Removal rates of three typical pesticides including MCPA-Na, Triazophos and Carbendazim ranged from 20.86% to 62.33%, 17.86% to 69.52% and 1.31% to 61.15%, respectively. Nitrogen and phosphorus in the water body could be removed through physical interception and filtration of the permeable dams, substrate adsorption, microbial metabolism as well as plant absorption and utilization. At the same time, it was found that the removal rates of pollutants by the farmland wetland were closely related to the filler media used in permeable dams at all levels. There were no significant differences in the removal of pollutants by wetland pools at all levels. The pesticides in the water body were removed in a single way, which mainly depended on the effect of functional microorganism on the surface of the filler, and the removal rate of pesticides by the first-stage permeable dam was significantly lower than that of the last two levels.

Key words: farmland drainage; pollutant removal wetland; purification mechanism; semi-permeable dam; non-point source pollution

近年来,随着国家对太湖流域工业点源污染和城镇污水排放严加管理,农业面源污染占入湖污染负荷的比例逐渐增加,流域面源污染已成为太湖水体污染的主要来源和该流域污染治理的主要矛

盾^[1]。我国是农业大国,水稻是我国主要农作物之一,但是随着水稻产量的增加,化肥农药的使用量大大增加^[2-3]。退水在稻田生产过程中发挥着极其重要的作用,大量未经充分利用的氮、磷营养物质以及

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07204003);国家自然科学基金(51421006)

作者简介:王沛芳(1973—),女,教授,博士,主要从事流域面源污染控制研究。E-mail: pfwang2005@hhu.edu.cn

有机农药随退水流失到周边的水体中,导致河流、湖泊甚至海洋的富营养化,不仅危害了河湖生态系统,还会直接或间接地危害到人类的生存^[4-6]。

稻田排水沟渠是稻田生态系统的重要组成部分,在农业灌溉、排水和泄洪方面发挥着重要作用。此外,排水沟渠是稻田非点源排放的初始聚集地,也是受纳水体(河道、湖泊)营养盐等的输出源^[7-8]。马凡凡等^[9]研究发现排水沟渠对氮磷具有拦截净化作用,但是随着稻田生产过程中化肥农药的大量使用,排水沟渠本身自净能力已无法对退水中氮、磷及有机农药进行有效去除,大量未经去除的氮、磷营养物质及有机农药流入河湖中,危害河湖生态系统健康^[10]。Han等^[11]综合分析我国水域有机氯农药的分布情况,发现太湖中有机氯农药含量经常超标。

人工净污湿地作为一种生态工程水处理技术,由于其土建施工简单,管理维护费用低,处理效果好,适合用于稻田退水的水质净化。目前,国内外在水处理过程中,人工湿地净污技术已被广泛应用^[12-15],但是国内采用净污湿地处理农业径流的研究较少。重大专项示范工程建设的农田退水净污湿地利用原有田边水塘,选取火山岩、砾石、沸石和生态透水砖作为介质,构造三级透水坝,形成多级退水湿地单元。本文通过多级退水湿地单元和透水坝进出水水质进行多次监测的数据,分析各级湿地单元和透水坝对污染物的去除效果,并对去除机理进行分析,以期改善稻田退水净化效果提供技术支撑。

1 试验方法

1.1 湿地概况

示范工程位于无锡市新吴区飞凤路古市桥河旁,湿地紧邻两块稻田。农田湿地为3级串联式表面流人工湿地,进水为旁侧两块稻田生长过程中的退水,出水流入古市桥河。农田湿地由第一级湿地、第二级湿地和第三级湿地组成,各级湿地池用半透

水石笼坝连接,整个湿地系统有三级半透水石笼坝,示范工程位置及构造如图1所示。各级湿地长约50 m,宽约3 m,平均深度为0.5~0.6 m,各级湿地中种植芦竹和香蒲两种植物。前两级半透水石笼坝所用材料为课题组自主研发的生态透水砖,第三级坝所用材料为火山岩、砾石和沸石组成的混合填料。各级坝长约为3 m,宽约为1 m,深约为0.5 m,湿地植物种植密度为25株/m²,各级湿地水力停留时间均为8 h,基底为自然土壤。

稻田退水分为人工退水和自然退水。人工退水是指水稻在分蘖末期和灌浆期田间不需要保持水层,因此稻田会进行人工排水;自然退水是指自然降雨强度大于土壤下渗速率时产生的地表径流^[16-17]。两块稻田退水流入湿地后,通过第一至第三级半透水石笼坝和第一至第三级湿地池后,出水流入旁侧古市桥河。

1.2 样品采集

湿地建设前,于2019年1—5月分别对流入湿地的退水进行采样,每月1次,共5次,采样点为图1中1号点和7号点,每次采取水样2 L,采样具体时间为1月24日、2月26日、3月23日、4月20日和5月24日。湿地旁两块稻田于6月15日开始插秧,10月25日完成收割。湿地建设完成后,对水稻生长期间产生的13次退水进行采样(其中2次人工退水,11次自然退水),湿地水质采样点共设7处,采样点分布位置如图1所示,每次采取水样2 L,采样具体时间为2019年6月19日、7月3日、7月12日、7月21日、7月31日、8月12日、8月26日、9月9日、9月19日、10月2日、10月9日、10月16日和10月23日。每次采集样品带回实验室放入冰箱4℃冷藏待检测,分析退水经过各级透水坝和湿地池后的污染物变化规律。

1.3 测样指标与测量方法

1.3.1 水质指标测量

测样指标为总氮(TN)、硝态氮(NO₃-N)、氨氮

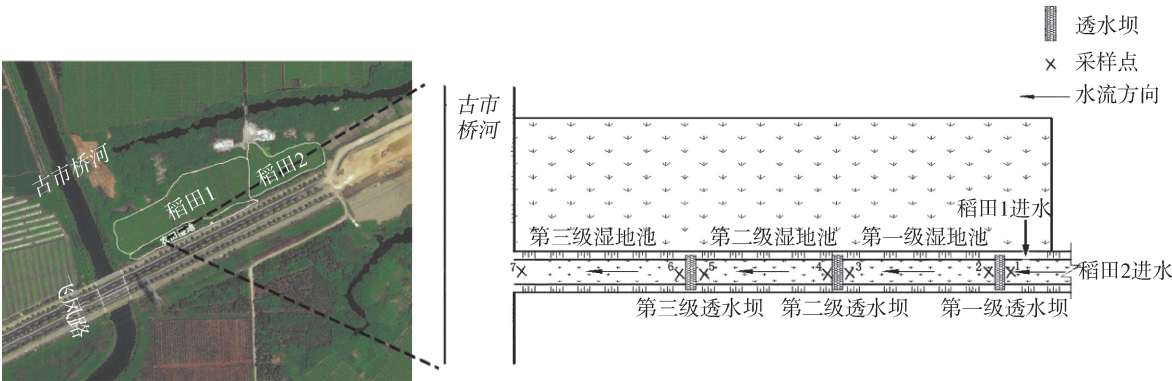


图1 示范工程位置与采样点分布

Fig.1 Farmland wetland location and sampling point distribution map

($\text{NH}_3\text{-N}$)、总磷(TP)、溶解态活性磷(SRP)5种氮磷水质指标和浊度(TUB)以及二甲四氯钠(MCPA-Na)、三唑磷(Triazophos)、多菌灵(Carbendazim)3种常用农药。5种氮磷水质指标依据《水和废水监测分析方法》(第四版)进行检测。浊度采用便携式浊度仪(WGZ-1B)进行现场测量。二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵在湿地中的质量浓度分别按照文献[18-20]的方法进行测定。采用固相萃取柱 C_{18} 对污染物进行富集提取,然后用色谱纯甲醇将富集到萃取柱上的污染物洗脱,接着用氮气吹至近干,甲醇溶液定容至1 mL,过0.22 μm 尼龙滤膜,用高效液相色谱-串联质谱法进行测量。

1.3.2 基质材料吸附试验

示范工程正在建设时,对各级透水坝基质进行取样,分上中下3层取样,将各层采集的样品混合作为基质样品。将采集的基质样品带到实验室做吸附试验,考察基质对稻田退水中污染物的吸附作用。吸附试验方法参考文献[21-23],取生态透水砖、火山岩、砾石和沸石4种基质各10 g放于250 mL具塞锥形瓶中,分别加入实验室配制的氮、磷及有机农药溶液,放入恒温振荡器中振荡,分别于0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、16 h、24 h、48 h时测量锥形瓶中各污染物浓度,最后根据吸附达到平衡时的浓度计算整个吸附过程各基质对不同污染物的吸附作用。

1.3.3 基质表面微生物群落结构测量

2019年7月3日和8月26日采集透水坝前中后3个位置处具有生物膜的基质以及湿地两种植物根系。将采集好的样品分别置于灭菌的烧杯中,加入适量灭菌的去离子水,超声清洗15 min后,用0.22 μm 的滤膜对清洗液进行过滤,将滤膜收集到灭菌的离心管中,每个离心管中生物量约为0.5 g,将装有滤膜的离心管保存在-80 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。采用16S rRNA高通量测序,考察各级透水坝基质功能微生物相对丰度的差异性。高通量测序及测序前预处理方法按照文献[24]进行。

1.3.4 湿地植物对污染物吸收量测量

2019年6月19日与10月16日在每级湿地内挑选0.25 m^2 的取样区域,剪取湿地地面10 cm以上的植物部分,将每级湿地的同一种植物混匀作为植物样品,带回实验室分别测茎、叶、花中氮磷和3种有机农药含量。采集的植物样品中氮、磷含量采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法测定^[25],先用浓硫酸和过氧化氢对磨碎的植物进行消解,接着采用纳氏试剂分光光度法、钼锑抗比色法测量消解液中氮磷浓度,通过计算得到植物对污染物的吸收量。有机农药含量按照

文献[26]中的方法进行测定,将植物冷冻干燥后倒入具塞锥形瓶中,加入乙腈进行超声提取,取出上清液,萃取过程重复操作3次,合并萃取液后用氮气吹至近干,甲醇溶液定容至1 mL,过0.22 μm 尼龙滤膜,采用高效液相色谱-串联质谱法进行测量。

1.4 数据分析方法

试验数据录入和3次平行试验数据的平均值和标准偏差计算通过软件Excel 2016进行,单因素方差分析通过软件SPSS22.0进行,所有统计结果在 $P < 0.05$ 时认为差异显著,绘图使用软件Origin 2018进行。

1.4.1 水质指标

退水中污染物的去除率公式为

$$\eta = \frac{\rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}}{\rho_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为污染物去除率,%; ρ_{in} 为进水中污染物质量浓度,mg/L; ρ_{out} 为出水中污染物质量浓度,mg/L。

1.4.2 基质材料吸附试验

填料基质吸附污染物试验中污染物的去除率公式为

$$\eta = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_t 为 t 时刻污染物质量浓度,mg/L; ρ_0 为污染物初始质量浓度,mg/L。

1.4.3 基质表面微生物群落结构

关于16S rRNA高通量测序数据预处理的详细信息参考文献[27-28],可简单地概述为对原始测序读段进行了修剪以去除低质量的读段(TRIMMOMATIC,版本0.33)。使用MOTHUR(1.35.1版)将正向和反向读段分配给相应的样本,并通过FLASH(1.2.11版)进行匹配。丢弃包含“N”或短于200 bp的匹配读段,并且还使用USEARCH(版本8.0.1517)中的UCHIME算法删除了嵌合体。在过滤的读取中,使用USEARCH中的UPARSE算法,将具有97%相似性的读取聚集到操作分类单位(OTU)中。通过使用核糖体数据库项目分类器将选定的代表性序列与GREENGENES(版本13.5)数据库进行比对,可获得分类学结果。

1.4.4 湿地植物对污染物吸收量

整个试验阶段植物对污染物吸收量按照文献[25]中的公式进行计算,植物体内全氮、全磷含量计算公式为

$$D = \frac{\rho_s VM}{W} \quad (3)$$

式中: D 为植物体内总氮、总磷的质量比,%; ρ_s 为从标准曲线上查得氮磷的质量浓度,mg/L; V 为显色

液体积, mL; M 为分取倍数; W 烘干样品质量, g。

退水过程中进入湿地污染物总量和流出湿地污染物总量计算公式为

$$P = \frac{QT\rho}{S} \quad (4)$$

式中: P 为进出湿地的污染物总量, g/m^2 ; Q 为进出水流量, L/h ; T 水力停留时间, h ; ρ 为进出水中污染物质量浓度, mg/L ; S 为湿地面积, m^2 。

2 试验结果与分析

2.1 湿地系统对污染物的去除效果

2.1.1 湿地系统对氮磷的去除效果

进入湿地系统 TN 、 TP 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的初始质量浓度及湿地系统对 TN 、 TP 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率如图 2 所示。湿地建设前, 湿地旁两块农田未进行水稻种植, 稻田退水中 TN 、 TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的初始质量浓度分别在 $2.95 \sim 3.87 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $0.79 \sim 1.06 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $0.89 \sim 1.58 \text{ mg}/\text{L}$ 范围内波动; 湿地建设后, 湿地旁两块农田开始进行水稻种植, 稻田退水中 TN 、 TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 初始质量浓度分别在 $4.93 \sim 8.94 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $1.08 \sim 2.07 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $0.85 \sim 3.73 \text{ mg}/\text{L}$ 范围内波动。在湿地建设前, TN 、 TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率分别为 $(10.58 \pm 1.85)\%$ 、 $(11.15 \pm 1.99)\%$ 和 $(13.91 \pm 1.17)\%$; 湿地建设

后, 去除率分别为 $(58.01 \pm 12.35)\%$ 、 $(69.15 \pm 12.67)\%$ 和 $(62.22 \pm 14.29)\%$ 。湿地建设后, 进入湿地系统内氮磷污染物初始浓度受水稻退水的影响而显著提高, 湿地可以有效去除稻田退水中氮磷污染物。

2.1.2 湿地系统对有机农药的去除效果

本研究选择了 3 种典型农药二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵。3 种农药进入湿地系统初始质量浓度及湿地系统对其去除率如图 3 所示。湿地建设前, 稻田退水中二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵初始质量浓度分别在 $61.9 \sim 86.9 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $14.8 \sim 39.6 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $14.4 \sim 26.8 \mu\text{g}/\text{L}$ 范围内波动; 湿地建设后, 稻田退水中二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵初始质量浓度分别在 $96.8 \sim 283.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $9.2 \sim 132.7 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $3.7 \sim 98.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 范围内波动。二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去除率在湿地建设前, 分别为 $(-1.35 \pm 3.48)\%$ 、 $(0.07 \pm 5.68)\%$ 和 $(-3.10 \pm 6.67)\%$; 湿地建设后, 去除率分别为 $(47.68 \pm 9.29)\%$ 、 $(37.19 \pm 15.27)\%$ 和 $(28.44 \pm 18.21)\%$ 。湿地建设后, 进入湿地系统中每种农药初始浓度受水稻退水的影响而有较大波动。湿地系统对 3 种农药去除效果在湿地建设前较差, 而在湿地建设后不稳定。

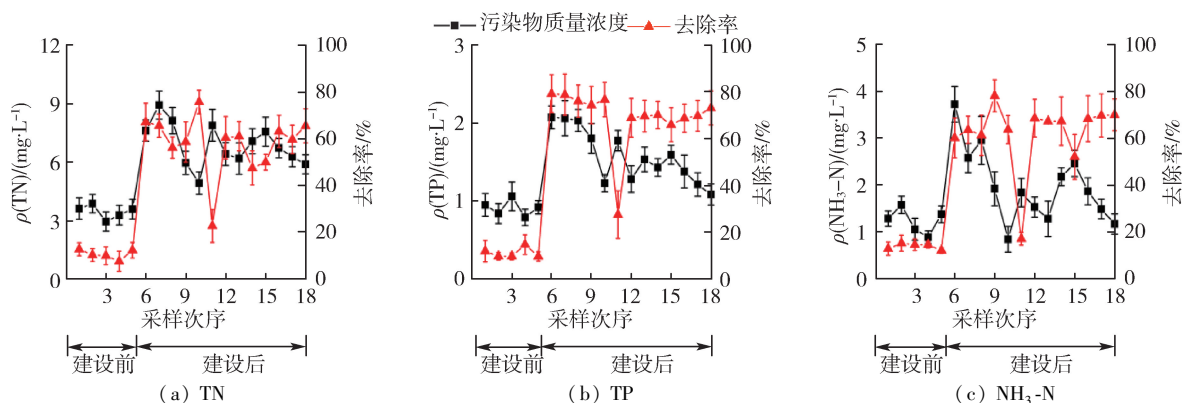


图 2 退水中氮磷污染物质量浓度及湿地系统对其去除率

Fig. 2 The concentration of N and P pollutants in the backwater and the removal efficiency of farmland wetland system

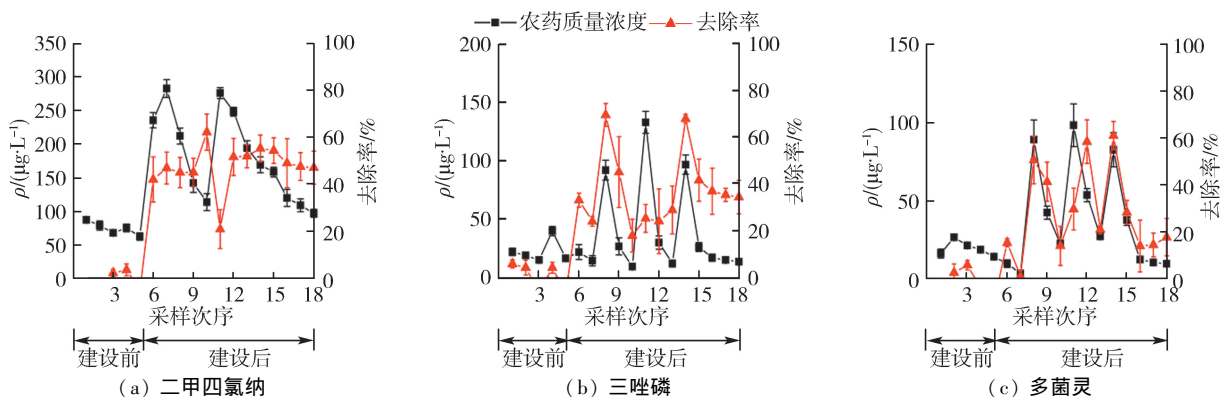


图 3 退水中有机农药质量浓度及湿地系统对其去除率

Fig. 3 Concentration of organic pesticide in the backwater and its removal rate by the farmland wetland system

2.2 污染物逐级截留净化

2.2.1 污染物沿各级湿地池去除规律

为探究农田湿地系统中各级湿地池对氮磷去除效果,将各级湿地池对污染物去除率分别进行计算,将计算结果绘制如图 4 所示的箱线图并进行单因素方差分析。分析结果表明,TN 在各级湿地池中去除率均值分别为 4.24%、4.96% 和 8.16%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 在各级湿地池中去除率均值分别为 4.78%、6.01% 和 5.49%; $\text{NO}_3\text{-N}$ 在各级湿地池中去除率均值分别为 2.69%、4.48% 和 1.79%;TP 在各级湿地池中去除率均值分别为 5.27%、3.62% 和 0.02%;SRP 在各级湿地池中去除率均值分别为 9.46%、9.41% 和 4.85%;TUB 在各级湿地池中去除率均值分别为 23.21%、37.78% 和 27.40%。各级湿地池对氮磷污染物去除效果无显著性差异,湿地池对退水中氮磷污染物具有一定去除效果,但效果一般。湿地系统中的 3 级湿地池对湿地系统氮的去除贡献了 18.08%,对磷的去除贡献了 9.31%。

将各级湿地池对有机农药去除率分别进行计算,将计算结果绘制如图 5 所示的箱线图并进行单

因素方差分析。分析结果表明,二甲四氯钠在各级湿地池中去除率均值分别为 3.66%、3.34% 和 2.35%;三唑磷在各级湿地池中去除率均值分别为 4.27%、5.60% 和 2.25%;多菌灵在各级湿地池中去除率均值分别为 2.77%、2.68% 和 1.17%。3 种农药在各级湿地池中的去除率无显著性差异,且去除率较低。

2.2.2 不同介质透水坝对污染物的净化效果

稻田退水中溶解态氮磷比例分别为 68.21% 和 42.13%,非溶解态氮磷比例分别为 31.79% 和 57.87%。溶解态氮中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 比例分别为 32.83% 和 46.19%;溶解态磷中 SRP 的比例为 69.24%。稻田退水中氮主要以溶解态形态存在,磷主要以非溶解态形态存在。稻田退水中溶解态氮主要以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 两种形态存在,溶解态磷主要以 SRP 形态存在。本研究考察了各级透水坝对不同形态氮磷去除效果,结果如图 6 所示。TN 在各级透水坝中去除率均值分别为 15.86%、20.44% 和 26.20%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 在各级透水坝中去除率均值分别为 6.82%、33.44% 和 29.94%; $\text{NO}_3\text{-N}$ 在各级湿地中去

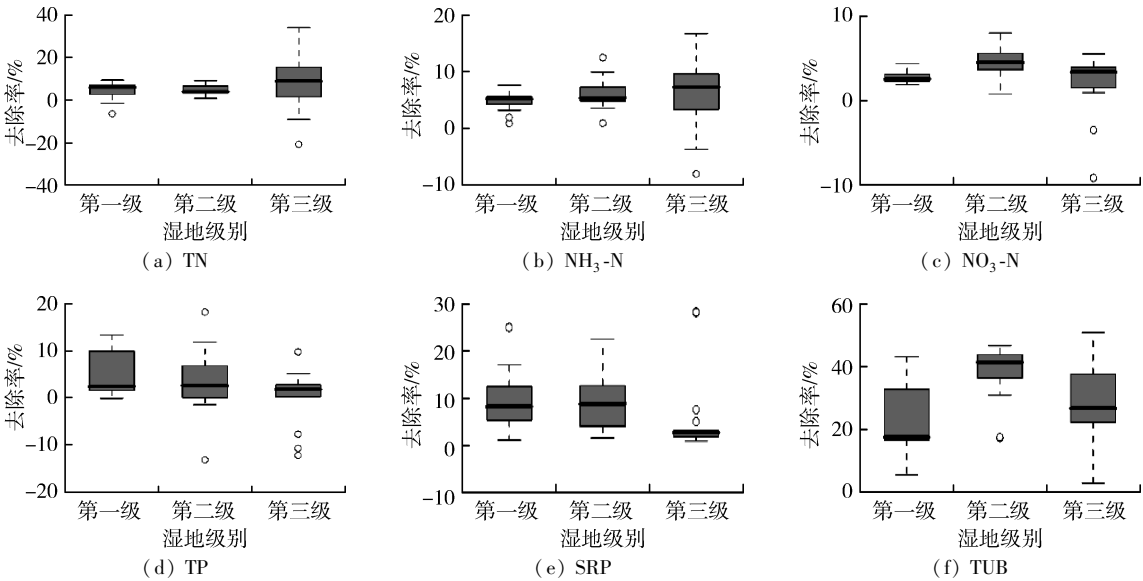


图 4 各级湿地池对退水中污染物的去除率

Fig. 4 Removal rate of pollutants in dewatering by wetlands pond at all levels

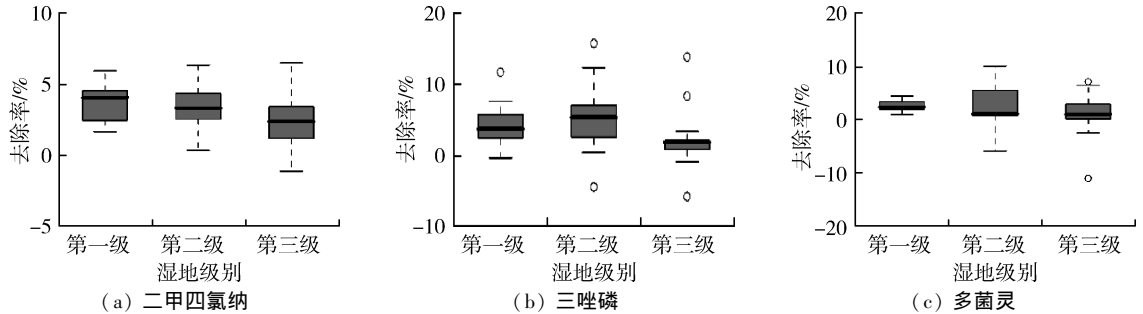


图 5 各级湿地池对退水中有机农药的去除率

Fig. 5 Removal rate of organic pesticides in dewatering by wetlands pond at all levels

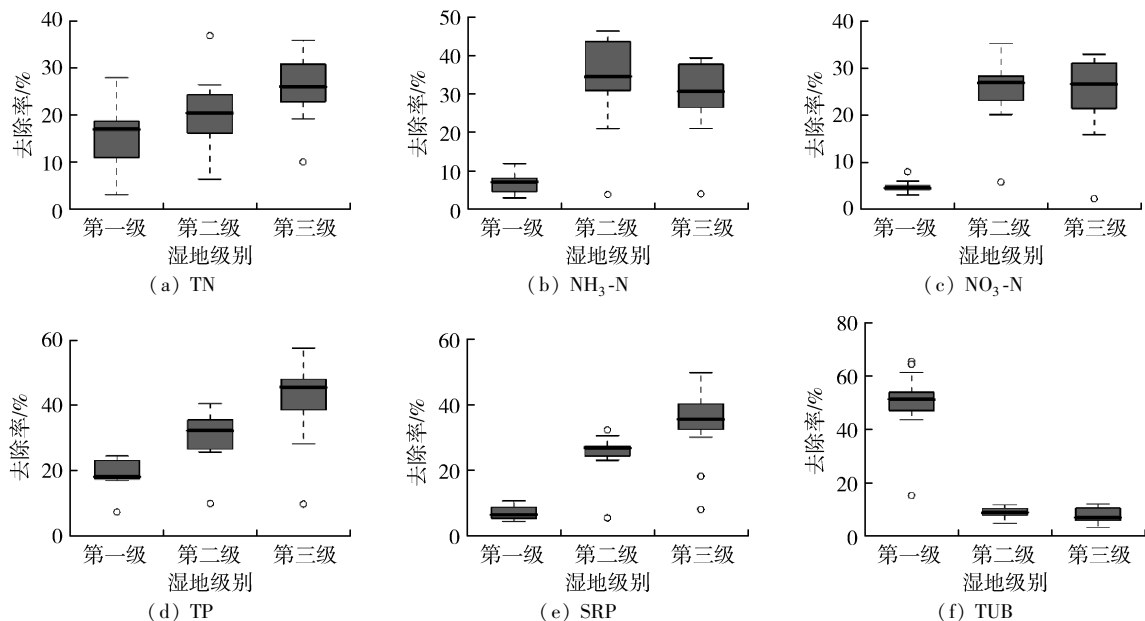


图6 各级透水坝对退水中氮磷污染物的去除率

Fig.6 Removal rate of N, P pollutants in dewatering by permeable dams at all levels

除率均值分别为 4.78%、25.20% 和 24.69%；TP 在各级湿地中去除率均值分别为 19.31%、30.89% 和 41.68%；SRP 在各级透水坝中去除率均值分别为 7.03%、25.21% 和 33.86%；TUB 在各级透水坝中去除率均值分别为 50.04%、8.92% 和 7.73%。

TN、TP 的去除率沿透水坝逐级增加,第一级透水坝对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、SRP 去除率较低,但对 TUB 去除率较高。后两级透水坝对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 去除效果显著提高,但对 TUB 去除效果显著降低。由此可知,生态透水砖对退水中非溶解态氮磷去除效果较好,而由火山岩、砾石和沸石组成的混合填料基质对退水中溶解态氮磷去除效果较好。湿地系统中的 3 级透水坝对湿地系统氮的去除贡献了 81.91%,对磷的去除贡献了 90.69%。

将各级透水坝对有机农药去除率分别进行计算,将计算结果绘制成如图 7 所示的箱线图。二甲四氯钠在各级透水坝中去除率均值分别为 5.40%、23.73% 和 21.49%；三唑磷在各级透水坝中去除率均值分别为 4.77%、17.78% 和 12.82%；多菌灵在

各级透水坝中去除率均值分别为 5.31%、12.48% 和 10.86%；二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵在第一级透水坝上去除率普遍低于后两级透水坝,生态透水砖基质和混合填料基质对有机农药都有良好的去除效果。

3 湿地各组分的净化作用分析

3.1 基质对污染物的吸附能力

为了考察透水坝填料对退水中污染物的吸附性能,将适量透水坝填料带回实验室做吸附试验,结果如图 8 所示。当吸附达到平衡时,火山岩对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的去除率分别为 58.12% 和 74.35%,对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率为 6.75%；砾石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的去除率分别为 47.36% 和 52.35%,对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率为 2.05%；生态砖对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的去除率分别为 71.36% 和 86.10%,对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率为 3.41%；石灰石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的去除率分别为 40.12% 和 83.45%,对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率为 4.93%。可见,生态砖对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的吸附效果最好,但对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 基本

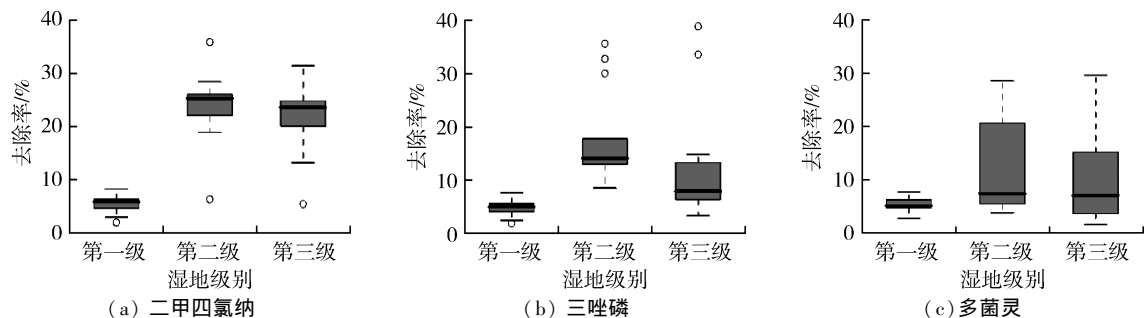


图7 各级透水坝对退水中有机农药的去除率

Fig.7 Removal rate of organic pesticides in dewatering by permeable dams at all levels

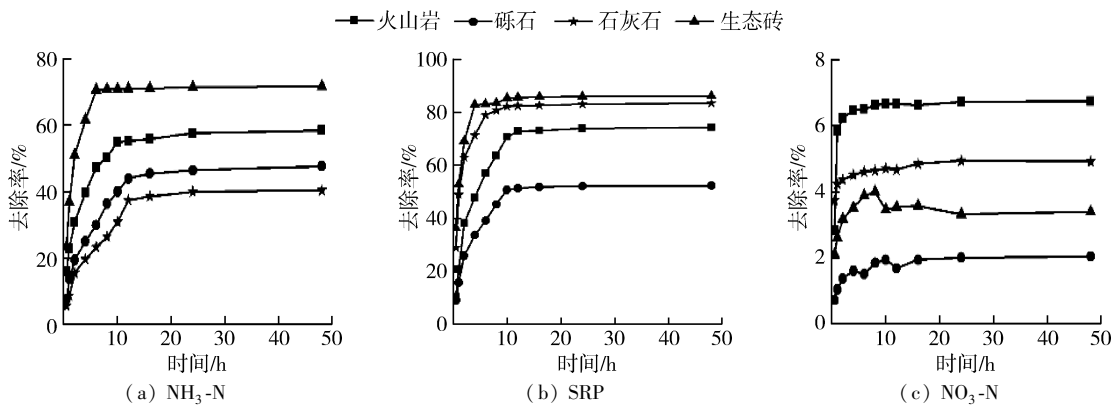


图 8 透水坝填料对氮磷污染物的吸附作用

Fig. 8 Adsorption of N, P pollutants by permeable dam filler

不存在吸附。对比 4 种填料对污染物吸附试验可以发现,透水坝所用填料对退水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 具有良好吸附作用,从而对稻田退水中氮磷去除提供一定贡献。

透水坝所用填料对有机农药吸附试验结果如图 9 所示。当吸附达到平衡时,火山岩对二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去除率分别为 2.57%、10.47% 和 6.60%;砾石对二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去除率分别为 2.83%、3.13% 和 2.22%;生态砖对二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去除率分别为 2.27%、14.40% 和 6.71%;石灰石对二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的去除率分别为 1.57%、13.67% 和 3.79%。可见,生态砖、火山岩和石灰石对有机磷农药三唑磷具有吸附作用,但吸附效果较差,而砾石对三唑磷基本无吸附作用。4 种填料对有机氯农药二甲四氯钠和广谱性杀菌剂多菌灵吸附作用较弱。透水坝所用填料基质对退水中有机农药具有微小的吸附作用,因此填料吸附去除有机农药的贡献十分微弱。

3.2 植物吸收对污染物的去除作用

湿地植物中芦竹和香蒲对氮磷均可以吸收,但吸收量存在差异,因此对退水中氮磷去除的贡献率也存在差异。稻田退水中 TN 的流入总量和流出总

量分别为 49.36 g/m^2 和 11.97 g/m^2 ;TP 的流入总量和流出总量分别为 16.75 g/m^2 和 1.84 g/m^2 。芦竹和香蒲对退水中氮的吸收量分别为 4.39 g/m^2 、 2.18 g/m^2 ,对氮去除的贡献率分别为 11.74%、5.83%,植物对氮去除总贡献率为 17.57%。芦竹和香蒲对退水中磷的吸收量分别为 1.49 g/m^2 、 0.69 g/m^2 ,对磷去除的贡献率分别为 9.99%、4.63%,植物对磷去除总贡献率为 14.62%。

稻田退水中二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵的流入总量分别为 1125.50 mg/m^2 、 262.62 mg/m^2 和 253.11 mg/m^2 ;流出总量分别为 599.24 mg/m^2 、 142.68 mg/m^2 和 146.23 mg/m^2 。芦竹和香蒲对退水中二甲四氯钠的吸收量分别为 0.80 mg/m^2 、 0.55 mg/m^2 ,对二甲四氯钠去除的贡献率分别为 0.15%、0.11%,植物对二甲四氯钠去除总贡献率为 0.26%。芦竹和香蒲对退水中三唑磷的吸收量分别为 0.50 mg/m^2 、 0.25 mg/m^2 ,对三唑磷去除的贡献率分别为 0.42%、0.21%,植物对三唑磷去除总贡献率为 0.63%。芦竹和香蒲对退水中多菌灵的吸收量分别为 0.34 mg/m^2 、 0.24 mg/m^2 ,对多菌灵去除的贡献率分别为 0.32%、0.22%,植物对多菌灵去除总贡献率为 0.54%。湿地中两种植物对退水中氮磷去除有一定贡献,对有机农药去除基本没有贡献。

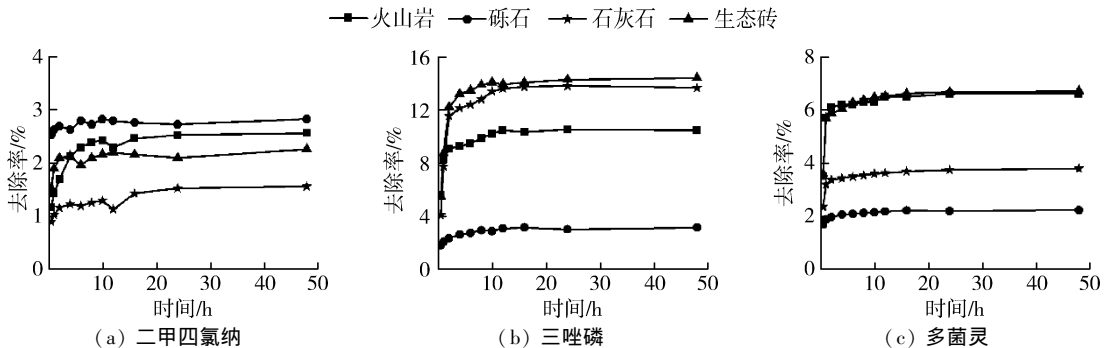


图 9 透水坝填料对有机农药的吸附作用

Fig. 9 Adsorption of organic pesticides by permeable dam filler

3.3 各基质表面功能微生物群落组成

二甲四氯钠、三唑磷、多菌灵的低质量浓度范围分别为 108.60 ~ 141.93 μg/L、9.20 ~ 29.70 μg/L、3.73 ~ 12.60 μg/L；高质量浓度范围分别为 248.70 ~ 283.37 μg/L、91.80 ~ 132.70 μg/L、82.70 ~ 98.40 μg/L。当湿地中农药处于不同质量浓度时，各级透水坝基质填料上附着的细菌与两种植物根系附着的细菌门水平分类结果如图 10 所示。在湿地农药处于低质量浓度时，湿地主要存在放线菌门细菌和变形菌门细菌，各级透水坝上放线菌门细菌和变形菌门细菌相对丰度没有显著差异。两种植物根系生物膜上变形菌门相对丰度都相对较高，芦竹根系厚壁菌门细菌和疣微菌门细菌相对丰度比香蒲根系高。当湿地农药处于高质量浓度时，各级透水坝上生物膜群落结构变化较大，生态透水砖填料和混合填料基质表面变形菌门细菌和厚壁菌门细菌相对丰度显著增加，而两种植物根系生物膜群落结构变化并不显著。高质量浓度农药条件下，各透水坝填料基质表面生物膜中变形菌门细菌相对丰度变化最为显著，后续对变形菌门中微生物科水平进行分类，进一步研究基质表面微生物群落结构的变化。

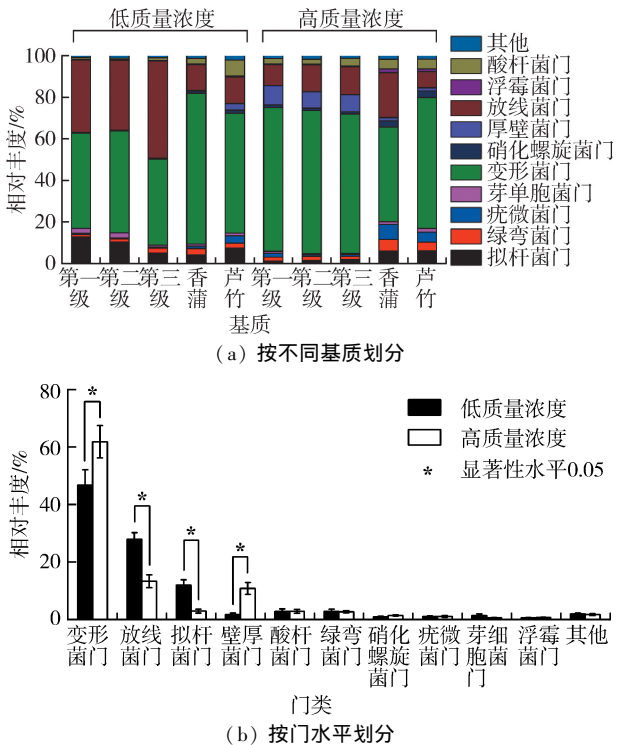


图 10 细菌门水平相对丰度

Fig. 10 Relative abundance of phylum level microorganisms

当退水中农药处于不同质量浓度时，变形菌门中微生物科水平分类结果如图 11 所示。当农药处于低质量浓度时，基质生物膜中变形菌门微生物主要为假单胞菌科、红杆菌科、黄单胞菌科和慢生根瘤菌科。

菌科微生物为主；但当农药处于高质量浓度时，红杆菌科、黄单胞菌科和慢生根瘤菌科微生物相对丰度显著减少，假单胞菌科和芽孢杆菌科微生物相对丰度显著增加。植物根系生物膜中变形菌门微生物主要以假单胞菌科微生物为主，且在农药浓度不同时，变形菌门微生物群落结构并未发生显著变化。

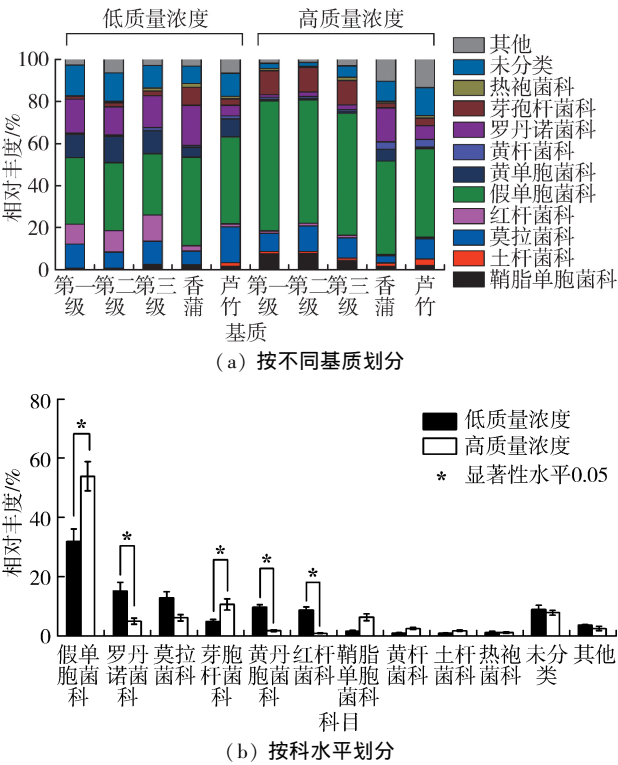


图 11 变形菌门微生物科水平相对丰度

Fig. 11 Family level relative abundance of proteobacteriaceae

有研究^[29-31]表明，红杆菌科、黄单胞菌科、慢生根瘤菌科和假单胞菌科微生物可以主导环境中氮磷循环，因此可以促进退水中氮磷的去除。当退水中农药浓度较低时，基质上微生物主要以降解氮磷的功能微生物为主，随着农药浓度的增加，红杆菌科、黄单胞菌科和慢生根瘤菌科等降解氮磷的功能微生物相对丰度显著降低，而假单胞菌科和芽孢杆菌科微生物相对丰度反而升高，表明假单胞菌科和芽孢杆菌科微生物是能够在含有较高浓度农药环境中生存的功能微生物。由此可以了解到示范工程农田湿地中与氮磷降解有关的微生物是红杆菌科、黄单胞菌科、慢生根瘤菌科和假单胞菌科微生物，与 3 种农药降解有关的功能微生物是假单胞菌科和芽孢杆菌科微生物，这与国外学者相关研究一致^[32-34]。

4 结 论

a. 稻田退水中氮磷和有机农药在农田湿地中能够得到有效去除，TN、TP 和 NH₃-N 去除率平均值分别为 60.95%、72.62% 和 65.97%，对 3 种典型农

药二甲四氯钠、三唑磷和多菌灵去除率分别在 20.86% ~ 62.33%、17.86% ~ 69.52% 和 1.31% ~ 61.15% 范围内。

b. 湿地中透水坝对退水中污染物去除所做出的贡献比湿地池大。第一级透水坝主要通过去除悬浮固体颗粒物来降低退水中氮磷含量,而后两级透水坝可以有效降解退水中溶解性氮磷。各级湿地池对污染物去除无显著性差异,溶解态和非溶解态氮磷在各级湿地池中都有一定去除。

c. 退水中的氮磷去除途径主要有透水坝的物理拦截过滤作用去除水中非溶解性氮磷、基质吸附作用降低水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的质量浓度、植物对氮磷的吸收利用、透水坝和植物根系上附着生物膜对退水中氮磷的利用。退水中的有机农药难以通过基质吸附和植物吸收利用而得到有效去除,但透水坝和植物根系上附着有不同种类细菌形成的生物膜,功能微生物可以促使退水中有机农药浓度大大降低。

参考文献:

[1] 陈凌霄,秦雪,金赞芳. 湖泊污染物入湖通量的研究进展[J]. 环境科技, 2014, 27 (2): 61-64. (CHEN Lingxiao,QIN Xue,JIN Zangfang. Research progress on the pollutant fluxes of lakes[J]. Environmental Science and Technology,2014,27(2):61-64. (in Chinese))

[2] 郭明亮. 中国水稻氮过量对农药用量的影响[D]. 北京:中国农业大学,2016.

[3] 史常亮,郭焱,朱俊峰. 中国粮食生产中化肥过量施用评价及影响因素研究[J]. 农业现代化研究,2016,37 (4): 671-679. (SHI Changliang, GUO Yan, ZHU Junfeng. Evaluation of over fertilization in China and its influencing factors [J]. Research of Agricultural Modernization,2016,37(4):671-679. (in Chinese))

[4] 刘红江,陈留根,朱普平,等. 稻田流失养分循环利用系统构建研究初探[J]. 生态环境学报,2010,19 (10): 2275-2279. (LIU Hongjiang,CHEN Liugen,ZHU Puping, et al. Primary study on building recycling system of rice paddy loss nutrient [J]. Ecology and Environmental Sciences,2010,19(10):2275-2279. (in Chinese))

[5] 金斌斌,邵孝侯,徐朝辉,等. 控灌中蓄及减量施肥对稻田氮素动态的影响[J]. 水利水电科技进展,2017,37 (3):84-88. (JIN Binbin,SHAO Xiaohou,XU Zhaohui, et al. Effects of controlled and mid-gathering irrigation and reducing fertilization on dynamics of nitrogen in paddy fields[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2017,37(3):84-88. (in Chinese))

[6] 孙立鑫,林山杉. 基于 WASP 模型的农田退水对查干湖水质影响的评价[J]. 水资源保护,2018,34(6):88-94.

(SUN Lixin, LIN Shanshan. Evaluation on impact of farmland withdrawal water on water quality of Chagan Lake based on WASP model[J]. Water Resources Protection, 2018,34(6):88-94. (in Chinese))

[7] 姜翠玲,范晓秋,章亦兵. 农田沟渠挺水植物对 N、P 的吸收及二次污染防治[J]. 中国环境科学,2004(6):63-67. (JIANG CuiLing, FAN Xiaoqi, ZHANG Yibing. Absorption and prevention of secondary pollution of N and P by emergent plants in farmland ditch [J]. China Environmental Science,2004(6):63-67. (in Chinese))

[8] 马永生,张淑英,邓兰萍. 氮、磷在农田沟渠湿地系统中的迁移转化机理及其模型研究进展[J]. 甘肃科技, 2005(2):106-107. (MA Yongsheng, ZHANG Shuying, DENG Lanping. The mechanism of nitrogen and phosphorus migration and transformation in farmland, ditch and wetland system and its model research progress[J]. Gansu Science and Technology, 2005 (2): 106-107. (in Chinese))

[9] 马凡凡,邢素林,徐云连,等. 巢湖圩区农田排水沟渠氮磷时空分布及输出特征[J]. 广东农业科学,2019,46 (5):67-73. (MA Fanfan,XING Sulin,XU Yunlian,et al. Temporal and spatial distribution and output characteristics of Nitrogen and Phosphorus in farmland drainage ditch in polder area around Chaohu Lake[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2019, 46 (5): 67-73. (in Chinese))

[10] 王丽娟. 水环境中有机磷农药对水生动物和人类的影响及其检测[J]. 福建水产, 2015, 37 (4): 338-344. (WANG Lijuan. Impacts of organic phosphorus pesticide in water environment for aquatic animals and human and its detection[J]. Journal of Fujian Fisheries,2015,37(4):338-344. (in Chinese))

[11] HAN D, CURRELL M J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems [J]. Science Total Environment,2017,580:602-625.

[12] 李杨克,郑夕春,费一鸣,等. 滨河城市广场表面流人工湿地的水质净化效能[J]. 中国给水排水,2017,33 (5):55-60. (LI Yangke,ZHENG Xichun,FEI Yiming, et al. Water treatment efficiency of a surface flow constructed wetland in a riverside urban square[J]. China Water & Wastewater,2017,33(5):55-60. (in Chinese))

[13] 满丽. 洮水河滩人工湿地水质净化工程设计[J]. 中国给水排水,2017,33 (14): 66-69. (MAN Li. Design of constructed wetland for water purification in Zhushui River Benchland [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (14): 66-69. (in Chinese))

[14] NIVALA J, ABDALLAT G, AUBRON T, et al. Vertical flow constructed wetlands for decentralized wastewater treatment in Jordan: optimization of total nitrogen removal [J]. Science Total Environment,2019,671:495-504.

[15] 张海阔,姜翠玲,朱立琴,等. 盐龙湖表面流人工湿地底

- 泥氧化层对污染物释放的影响[J]. 水资源保护, 2019, 35(5): 95-101. (ZHANG Haikuo, JIANG Cuiling, ZHU Liqin, et al. Effect of oxide layer of sediment on contaminant release in surface flow constructed wetland of Yanlong Lake [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(5): 95-101. (in Chinese))
- [16] 张爱平. 宁夏黄灌区稻田退水氮磷污染特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009.
- [17] 张淑娟. 丛枝菌根—稻田生态系统对氮磷的削减功能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [18] 刘双双, 杨仁斌, 傅强, 等. 高效液相色谱法测定稻米和稻田水土中多菌灵残留[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(5): 49-52. (LIU Shuangshuang, YANG Renbin, FU Qiang, et al. Determination of carbendazim residue in paddy water, soil and rice by HPLC [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012, 24(5): 49-52. (in Chinese))
- [19] 马新生. 三唑磷在水稻及其环境中的分布、迁移与残留[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [20] 吴晓峰, 欧晓明, 金晨钟, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测稻田中硝磺草酮和2-甲-4-氯酸钠残留[J]. 农药学报, 2017, 19(1): 53-60. (WU Xiaofeng, OU Xiaoming, JIN Chenzhong, et al. Determination of mesotrione and MCPA-Na residues in *Oryza sativa* ecosystems by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(1): 53-60. (in Chinese))
- [21] 李兆欣, 周雪, 黄炳彬, 等. 碳化缓释除磷填料的制备与吸附特性分析[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(5): 49-53. (LI Zhaoxin, ZHOU Xue, HUANG Bingbin, et al. Preparation and adsorption characteristics analysis on carbonized controlled-release substance of Phosphorus removal [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(5): 49-53. (in Chinese))
- [22] 孙蕾, 罗伟, 袁丹, 等. 蔗渣炭吸附有机磷农药乐果的过程机制[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(7): 36-43. (SUN Lei, LUO Wei, YUAN Dan, et al. Adsorption process and mechanisms of organic Phosphorus pesticide dimethoate onto Biochar Derived from sugarcane bagasse [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(7): 36-43. (in Chinese))
- [23] 赵东源, 张生, 赵胜男, 等. 人工湿地基质组合去除氨氮方案筛选及影响因素的动力学分析[J]. 水资源与水工程学报, 2018, 29(4): 121-126. (ZHAO Dongyuan, ZHANG Sheng, ZHAO Shengnan, et al. Screening of ammonia nitrogen removal schemes from construct wetland matrix and dynamic analysis of influencing factors [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2018, 29(4): 121-126. (in Chinese))
- [24] WANG X, WANG C, WANG P, et al. How bacterioplankton community can go with cascade damming in the highly regulated Lancang-Mekong River Basin [J]. Molecular Ecology, 2018, 27(22): 4444-4458.
- [25] 郑于聪. 污染河水的人工湿地净化特性及植物作用原理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [26] 夏会龙. 植物对有机农药的吸收与污染修复研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [27] LI J, ZHANG J, LIU L, et al. Annual periodicity in planktonic bacterial and archaeal community composition of eutrophic Lake Taihu [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15488.
- [28] YAN Q, BI Y, DENG Y, et al. Impacts of the Three Gorges Dam on microbial structure and potential function [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8605.
- [29] KUYPERS M M M, MARCHANT H K, KARTAL B. The microbial nitrogen-cycling network [J]. Nature Reviews Microbiology, 2018, 16(5): 263-276.
- [30] 卢文显, 李敏. 反硝化细菌在废水治理中的应用: 原理与现状[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2015, 31(3): 111-117. (LU Wenxian, LI Min. The potential application of denitrifying bacteria in the treatment of wastewater: theory and advances [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2015, 31(3): 111-117. (in Chinese))
- [31] LUO G, LING N, NANNIPIER I P, et al. Long-term fertilisation regimes affect the composition of the alkaline phosphomonoesterase encoding microbial community of a vertisol and its derivative soil fractions [J]. Biology & Fertility of Soils, 2018, 53(4): 375-388.
- [32] WU J, FENG Y, DAI Y, et al. Biological mechanisms associated with triazophos (TAP) removal by horizontal subsurface flow constructed wetlands (HSFCW) [J]. Science Total Environment, 2016, 553: 13-19.
- [33] FANG H, WANG Y, GAO C, et al. Isolation and characterization of *Pseudomonas* sp. CBW capable of degrading carbendazim [J]. Biodegradation, 2010, 21(6): 939-946.
- [34] SUN G, DU Y, YIN J, et al. Response of microbial communities to different organochlorine pesticides (OCPs) contamination levels in contaminated soils [J]. Chemosphere, 2019, 215: 461-469.

(收稿日期: 2020-06-02 编辑: 王芳)

