

改性当地土壤技术修复富营养化水体的综合效果研究: III. 模拟湖泛水体的应急治理效果*

代立春¹, 潘纲^{1**}, 李梁¹, 李宏¹, 毕磊¹, 尚媛媛¹, 王丽静¹, 王丹¹, 张洪刚¹, 李巧霞¹, 古小治², 钟继承²

(1: 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘要: 为了探索原位解决湖泛引起的水体感官和水质恶化问题, 本研究在室内考察了改性当地土壤对湖泛黑物质的絮凝去除效果及土壤和沙子覆盖对絮体再悬浮的抑制作用, 并在梅梁湾围隔实验中考察了改性当地土壤湖泊综合修复技术对模拟湖泛水体臭味物质和营养盐的去除及水体溶解氧 (DO) 的改善效果. 室内研究结果表明, 壳聚糖改性土壤对湖泛水体黑物质的絮凝去除效果比聚合氯化铝更佳, 在 55 mg/L 的壳聚糖改性土壤投加量时, 水体浊度从对照的 >2000 NTU 降低到 5 NTU, 土壤和沙子覆盖能够有效地减少湖泛水体黑物质絮凝去除后的再悬浮. 现场研究结果表明, 该技术处理 30 min 后总氮和总磷的去除率达到 97.0%, 臭味物质 DMTS 和 MIB 的去除率达到 75.0% 以上, 水体表层 DO 增加了 75.0%, 底层 DO 增加了 183.5%. 改性当地土壤湖泊综合修复技术对湖泛水体的感官和水质起到明显的应急改善效果.

关键词: 改性当地土壤; 湖泛; 臭味物质; 臭氧; 覆盖

Eutrophication control using modified local-soil-induced ecological restoration technology: III. The emergency mitigation effect on the black spots

DAI Lichun¹, PAN Gang¹, LI Liang¹, LI Hong¹, BI Lei¹, SHANG Yuanyuan¹, WANG Lijing¹, WANG Dan¹, ZHANG Honggang¹, LI Qiaoxia¹, GU Xiaozhi² & ZHONG Jicheng²

(1: *Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China*)

(2: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China*)

Abstract: The modified local-soil-induced ecological restoration (MLS-IER) technology was tested to alleviate the organoleptic problem and water quality deterioration originated from the "black spots". The lab study showed that chitosan modified local soil was more effective than PAC in the mitigation of black substances in the water of the black spots, the turbidity was reduced from >2000 NTU in the control to 5 NTU at the dosage of 55 mg/L MLS, and the capping with soil or sand reduced the resuspension flock of black spots. The field pilot study showed that 30 min after the treatment with MLS-IER, the level of nutrients (TN, TP) decreased by 97%, odor compounds of MIB and DMTS decreased by >75%, DO of the surface and bottom water increased by 75% and 183.5%, respectively. MLS technology provides an *in-situ* strategy to alleviate the negative effect of black spots.

Keywords: Modified local soil; black spots; odor compounds; ozone; capping

近年来, 无锡太湖部分区域常出现水体浑浊、颜色为深黑色、时而有气泡并伴有恶臭气味的现象, 即“湖泛”。湖泛指富营养化湖泊水体在藻类大量暴发、积聚和死亡后, 在适宜的气象和水文条件下, 与底泥中的有机物在厌氧条件下发生生化反应, 大量释放硫化物、二甲基三硫等臭味物质, 形成黑褐色并伴有恶臭的黑水团, 迅速降低水体 DO, 大量释放营养盐, 恶化水质和感官, 使得水体生态系统受到严重破坏的现象^[1-3]。

湖泛是太湖严重的环境危害之一。从 1990s 开始, 西太湖、梅梁湾和贡湖湾就开始出现湖泛现象。在

* 国家重点基础研究发展计划“973”项目 (2008CB418105, 2010CB933600) 资助。2012-04-23 收稿; 2013-01-13 收修改稿。代立春, 男, 1984 年生, 博士研究生; E-mail: mail1632008@163.com.

** 通信作者; E-mail: gpan@cees.ac.cn.

2007年的蓝藻水华事件后,湖泛相继出现,产生了大量的臭味物质,恶化水体感官质量,给太湖周边地区的饮用水供给带来了严重的危害^[4-5]。在2008年5月26日至6月9日期间,在宜兴市附近形成了17 km²的黑水团区域,严重破坏了太湖水体生态系统^[2]。尽管湖泛的成因及其环境危害已经有了较多的研究^[2,6-9],但是对湖泛的原位治理方法还缺乏相应的研究,特别是在湖泛的臭味物质的原位去除方面还未见报道,因此探索湖泛的原位治理技术对湖泛的治理显得尤为重要。潘纲等前期报道的改性当地土壤技术修复富营养化水体的综合效果研究系列文章(I和II)表明,改性当地土壤技术不仅能够快速去除蓝藻水华以及水体其他颗粒物和营养盐,而且可较长期地防控底泥再悬浮和减少底泥二次污染^[10-14]。目前尚未见报道用该技术原位快速去除黑水团颗粒物并通过沙土负载臭氧的方法分解臭味物质和改善厌氧环境的研究。

本研究将室内试验与现场围隔试验相结合,拟通过室内实验比较改性当地土壤对湖泛水体黑色固体物质的去除效果,以及考察沙子和土壤覆盖技术在抑制湖泛絮体再悬浮方面的作用;并在位于太湖喇叭口的围隔内进行现场实验,以探讨改性当地土壤/沙子湖泊综合修复技术去除湖泛黑色物质、水体臭味物质和营养盐的实地效果,以及对水体DO的改善效果,为湖泛的原位治理提供技术参考和科学建议。

1 材料与amp;方法

1.1 湖泛黑物质室内絮凝和再悬浮实验

壳聚糖购自青岛宇宙生物技术有限公司;聚合氯化铝(PAC)购自北京市惟事美环保科技有限公司。土壤取自太湖梅梁湾岸边,首先采用蒸馏水清洗土壤,在90℃下干燥10 h,然后过180目筛用于絮凝,过20~40目筛用于覆盖。沙子购自无锡当地的采沙场,经蒸馏水清洗和烘干后,过40目筛备用。壳聚糖采用0.5%醋酸溶解,用于改性土壤。模拟湖泛黑水团水采自太湖梅梁湾喇叭口芦苇荡湖泛区,用5 L采水器在湖泛区表层(0.5 m)和底层(距离湖底0.5 m)各取5 L黑水团水,置于10 L水样桶中,混合均匀,4℃条件下存放24 h之内使用。

1) 模拟湖泛水体黑物质絮凝去除:实验开始前将上述水样恢复至室温,然后在5个500 ml的烧杯中分别加入400 ml混匀的黑水团水。其中1个烧杯作为对照,不做任何处理;另外4个烧杯分别采用50 mg/L PAC、100 mg/L PAC、150 mg/L PAC和55 mg/L MLS(2 mg/L壳聚糖、55 mg/L改性土壤)絮凝。10 min后测定不同处理的浊度以评价对黑水团的去除效果。浊度采用WGZ-1型浊度计测定。

2) 再悬浮实验:在3个500 ml烧杯中分别加入400 ml混匀的黑水团水。其中1个烧杯仅使用50 mg/L改性当地土壤絮凝去除黑物质,另外两个烧杯在添加50 mg/L改性土壤絮凝10 min后,分别添加20 g土壤或沙子进行覆盖。覆盖完成30 min后,采用六联搅拌器分别在40、60、80和100转/min条件下进行再悬浮实验。

1.2 现场实验

土壤取自无锡梅梁湾岸边,风干后过40目筛备用。臭氧负载土壤的准备参考潘纲等的专利^[15]。现场实验的3个2 m×3 m的围隔位于无锡太湖梅梁湾的喇叭口,实测水深近1 m。实验开始前,采集湖泛区表层10 cm底泥(主要为腐烂蓝藻碎屑、有机残体等)50 L加入到实验围隔水体中,以模拟湖泛发生时的黑物质及黑臭水体,然后采用改性土壤方法对其进行处理。其中1个为对照围隔,不添加任何处理,剩下两个围隔分别为1[#]和2[#]围隔,结合室内实验的结果,在现场采用改性土壤絮凝后^[13-14,16],对1[#]和2[#]围隔分别加以30 kg(5 kg/m²)和90 kg(15 kg/m²)的臭氧负载土壤进行覆盖。通过处理前后水体中营养盐(TN和TP)、二甲基异茨醇(MIB)、二甲基三硫醚(DMTS)以及水体DO含量的变化来评价湖泛的治理效果。TN和TP的测定方法参考《水和废水监测分析方法(第四版)》^[17],臭味物质用SPME-GC/MS测定,DO用YSI多参数水质分析仪现场测定。

2 结果与amp;讨论

2.1 湖泛黑物质的絮凝去除

随着PAC用量的增加,浊度逐渐降低。经150 mg/L的PAC处理后的黑水团水浊度下降至23 NTU,而经55 mg/L的改性当地土壤处理的浊度下降至5 NTU(图1),可见壳聚糖改性土壤与PAC相比,不仅用量少,而且对悬浮的黑物质的沉降效率更高,主要原因在于壳聚糖改性土壤能够通过壳聚糖的网捕架桥作用大大提高土壤对水体中颗粒物的絮凝沉降能力^[13],使得湖泛水体中的黑物质得到迅速去除,从而净化湖泛水体。沙子覆盖和臭氧负载土壤覆盖对絮凝后的黑物质再悬浮的抑制作用表明,在40转/min的扰动条件下,絮凝

后的黑物质能够再悬浮,而覆盖的处理没有发生再悬浮(图2);在60转/min的扰动条件下臭氧负载土壤开始再悬浮,而沙子覆盖即使在100转/min的扰动下依然没有发生再悬浮(图2),这是因为沙子具有更大的密度和粒径,故用一定粒度的沙子覆盖能够抵抗更大的干扰强度.这些结果表明通过对絮凝后的黑物质絮体进行覆盖,能够有效地抑制絮凝后湖泛黑物质的再悬浮.

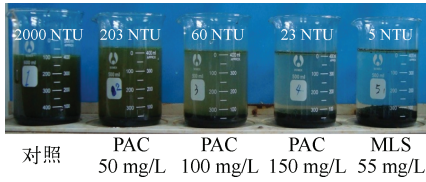


图1 PAC和改性土壤对黑水团水体浊度的去除
Fig. 1 The efficiency of PAC and MLS in reducing the turbidity of black spots water

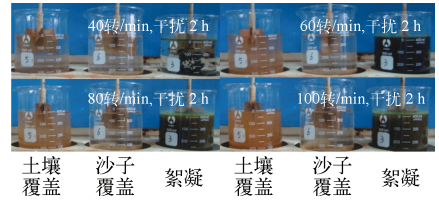


图2 沙子和土壤覆盖对再悬浮的抑制作用
Fig. 2 The anti-resuspension capacity for soil capping and sand capping

2.2 现场实验

2.2.1 营养盐去除作用 处理前对照围隔、1[#]和2[#]围隔内的TN浓度分别为48.03、12.31和52.21 mg/L,TP浓度分别为4.88、1.06和4.55 mg/L.改性土壤絮凝30 min后,1[#]围隔内TN降低了85.5%,为1.80 mg/L,2[#]围隔内TN降低了94.0%,为3.05 mg/L(图3a);1[#]围隔内TP降低了57.0%,为0.46 mg/L,2[#]围隔内TP降低了95.0%,为0.13 mg/L(图3b),结果表明改性土壤通过絮凝去除湖泛水体黑物质可以降低水体TN和TP含量.臭氧负载土壤覆盖30 min后,TN与处理前相比,1[#]围隔内降低了86.0%,为1.76 mg/L,2[#]围隔内降低了97.0%,为1.47 mg/L(图3a);TP与处理前相比,1[#]围隔内降低了58.0%,为0.44 mg/L,2[#]围隔内降低了97.0%,为0.13 mg/L(图3b),由此可见,TN和TP主要是通过絮凝得以去除.在改性土壤的絮凝过程中,颗粒态和溶解性营养盐可以通过絮凝和吸附作用转移到沉积物,实现对水体水质的应急改善效果^[12, 14].这对缓解湖泛期间营养盐的急剧升高具有重要意义.

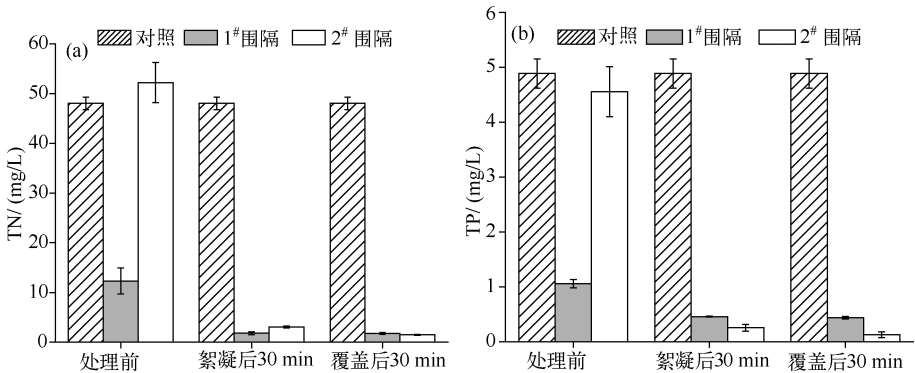


图3 TN(a)和TP(b)的去除效果

Fig. 3 The removal effect on TN(a) and TP(b)

2.2.2 水体DO改善作用 改性土壤絮凝处理30 min后,1[#]围隔的表层水体DO从5.13 mg/L提升至7.10 mg/L(图4a),底层水体DO从2.85 mg/L提升至3.27 mg/L(图4b);2[#]围隔的表层水体DO从6.92 mg/L提升至7.12 mg/L,底层水体DO从3.06 mg/L提升至3.58 mg/L(图4).臭氧负载土壤覆盖处理30 min后,1[#]围隔内表层水体DO增加了75.0%,为8.98 mg/L,底层水体DO增加了183.5%,为8.08 mg/L,2[#]围隔内表层水体DO增加了33.8%,为9.26 mg/L,底层水体DO增加了175.8%,为8.44 mg/L(图4),这说明臭氧负载土壤覆盖处理能够在短时间内大幅度提高水体DO,特别是底层水体DO也有较大幅度的提升.处理1 d后,1[#]围隔和2[#]围隔的表层水体DO分别增加至10.40和10.79 mg/L,底层水体DO有所下降,

但是仍然是处理前水平的2倍(图4).处理2d后,围隔内表层和底层水体DO低于处理前的水平,但是仍然明显高于对照水体DO(图4).在监测期间,2[#]围隔内水体表层和底层的DO一直高于1[#]围隔,说明增加臭氧负载土壤的投加量能够向水体提供更多的溶解氧.这些结果说明通过改性土壤技术使湖泛的厌氧水体迅速转变为好氧水体,从而抑制厌氧发酵,控制臭味物质和黑物质的生成和营养盐的释放.

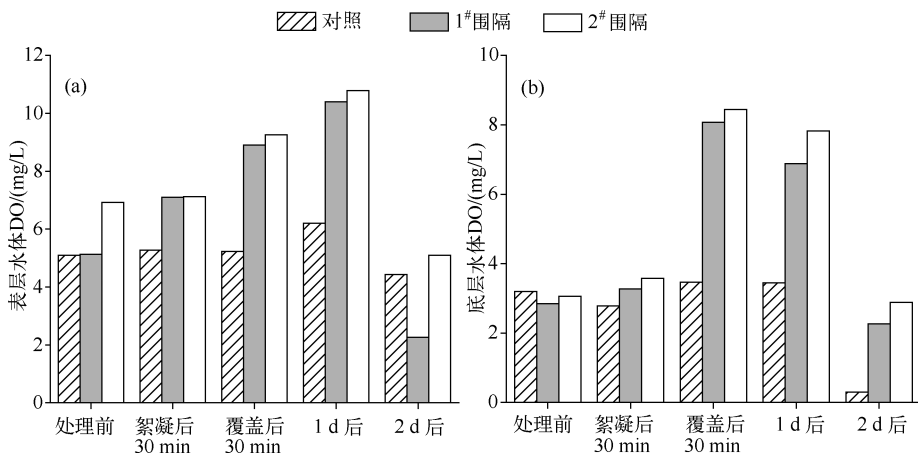


图4 表层水体(a)和底层水体(b)DO的变化

Fig. 4 Variations of DO concentrations of surface water(a) and bottom water(b)

2.2.3 臭味物质的去除效果 处理前对照围隔、1[#]和2[#]围隔的MIB含量分别为634.2、734.8和452.8 ng/L;DMTS含量分别为706.3、2476.7和1138.0 ng/L.改性土壤絮凝处理30 min后,1[#]围隔内的MIB降低至154.0 ng/L,2[#]围隔内的MIB降低至243.0 ng/L(图5a);1[#]围隔内的DMTS降低至1016.0 ng/L,2[#]围隔内的DMTS降低至704.0 ng/L(图5b),表明改性土壤絮凝去除黑物质的同时也能通过絮凝和吸附作用去除水体臭味物质.在臭氧负载土壤覆盖处理30 min后,1[#]围隔内的MIB含量为175.0 ng/L,2[#]围隔内的MIB含量降至191.0 ng/L,去除率分别为76.2%和57.6%;1[#]和2[#]围隔内的DMTS分别进一步降低至593.5和191.0 ng/L,去除率分别为76.0%和83.0%,结果表明采用臭氧负载土壤覆盖进一步加大了对DMTS去除效果.处理2d后,对照围隔内的DMTS含量远远高于另外两个处理围隔,表明改性当地土壤技术对DMTS的控制效果较好,这是因为DMTS主要是厌氧微生物代谢过程产生^[4],在改性土壤絮凝和臭氧负载粘土覆盖后水体DO水平得到改善,不利于厌氧微生物的活动,所以DMTS在处理后能得到较好的控制.而对照围隔和处理围隔的MIB浓度均大幅提升,这是因为MIB主要是由藻类代谢过程产生^[18],现场实验中由于风浪及围隔本身存在渗漏,导致围隔外部分藻类进入围隔内,且随时间推移进行累积,所以MIB浓度均有所提升.

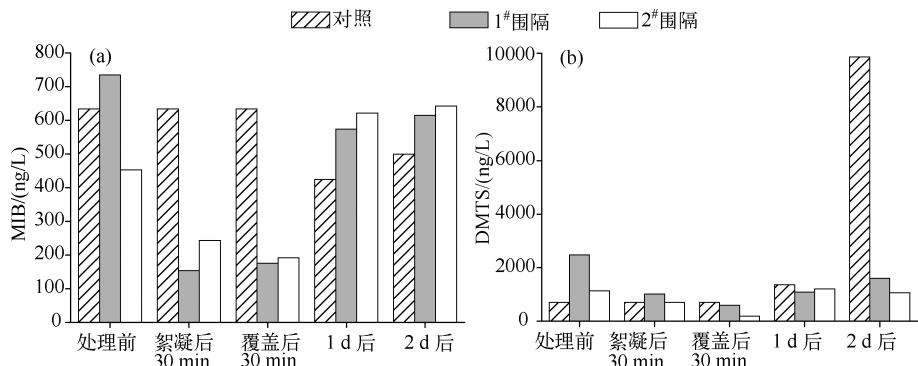


图5 MIB(a)和DMTS(b)的去除效果

Fig. 5 The removal effect on MIB(a) and DMTS(b)

DMTS 和 MIB 是湖泛中常见的臭味物质,在 2007 年无锡水质危机事件中是主要致嗅物质^[4]。目前水体中臭味物质的直接清除一般都是在水厂内进行的,主要是通过单独使用或者联合吸附剂和氧化剂来分解和吸附臭味物质,如使用活性炭、PAC、KMnO₄和臭氧等^[5, 19],取得了较好的效果。改性土壤原位应急清除湖泛后更有利于水厂对原水的处理,对缓解供水危机具有重要作用。

3 结论

为了改善湖泛水体感官和水质,本研究在室内和现场分别开展了改性土壤湖泊综合修复技术对湖泛的治理效果研究,主要结论有:(1)壳聚糖改性土壤能够高效清除湖泛水体黑物质,55 mg/L 的改性土壤能够将湖泛黑水团水的浊度由 >2000 NTU 降低至 5 NTU,另外通过沙子和土壤覆盖能够减少絮凝后的黑物质的再悬浮;(2)现场实验结果表明,改性当地土壤絮凝和臭氧负载土壤覆盖能够快速有效地去除水体 TN、TP、臭味物质(MIB 和 DMTS),同时提高了水体 DO,达到了良好的应急治理效果,为湖泛的原位治理提供了新的思路和技术参考。

4 参考文献

- [1] Fenchel TM, Riedl RJ. The sulfide system: A new biotic community underneath oxidized layer of marine sand bottoms. *Marine Biology*, 1970, **7**(3): 231-255.
- [2] 陆桂华,马倩. 2009 年太湖水域“湖泛”监测与分析. *湖泊科学*, 2010, **22**(4): 481-487.
- [3] 盛东,徐兆安,高怡. 太湖湖区“黑水团”成因及危害分析. *水资源保护*, 2010, **26**(3): 41-45.
- [4] Yang M, Yu J, Li Z *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes. *Science*, 2008, **319**(5860): 158.
- [5] Zhang X, Chen C, Ding J *et al.* The 2007 water crisis in Wuxi, China: Analysis of the origin. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1/2/3): 130-135.
- [6] 孙小静,秦伯强,朱广伟. 蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放. *中国环境科学*, 2007, **27**(3): 341-345.
- [7] 刘国锋,钟继承,何俊等. 太湖竺山湾藻华黑水团区沉积物中 Fe、S、P 的含量及其形态变化. *环境科学*, 2009, **30**(9): 2520-2526.
- [8] 戴玄吏,汤佳峰,章霖之. “湖泛”恶臭物质分析及来源浅析. *环境监测与预警*, 2010, **2**(3): 39-41.
- [9] Freitag TE, Klenke T, Krumbein WE *et al.* Effect of anoxia and high sulphide concentrations on heterotrophic microbial communities in reduced surface sediments (Black Spots) in sandy intertidal flats of the German Wadden Sea. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, **44**(3): 291-301.
- [10] 潘纲,代立春,李梁等. 改性当地土壤技术修复富营养化水体综合效果研究: I. 水质改善的应急与长期效果与机制. *湖泊科学*, 2012, **24**(1): 801-810.
- [11] 尚媛媛,潘纲,代立春等. 改性当地土壤技术修复富营养化水体综合效果研究: II 底栖动物群落结构和多样性的影响. *湖泊科学*, 2013, **25**(1): 9-15.
- [12] Pan G, Yang B, Wang D *et al.* In-lake algal bloom removal and submerged vegetation restoration using modified local soils. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(2): 302-308.
- [13] Zou H, Pan G, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(2): 201-205.
- [14] Pan G, Zou H, Chen H *et al.* Removal of harmful cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. III. Factors affecting the removal efficiency and an in situ field experiment using chitosan-modified local soils. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(2): 206-212.
- [15] 潘纲,杨波,李垒. 一种利用纳米气泡修复湖泊和厌氧底泥的方法, 2009, 中国. 申请号: 200910080563. 5.
- [16] Pan G, Zhang MM, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(2): 195-200.
- [17] 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.
- [18] Watson SB. Aquatic taste and odor: A primary signal of drinking-water integrity. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A-Current Issues*, 2004, **67**(20/21/22): 1779-1795.
- [19] Bruchet A, Duguet JP. Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours. *Water Science and Technology*, 2004, **49**(9): 297-306.