

## 水草腐烂引发的黑臭水体应急处置技术研究\*

孙淑云<sup>1,2</sup>, 古小治<sup>1</sup>, 张启超<sup>1,2</sup>, 陈开宁<sup>1\*\*</sup>

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 水草腐烂加速水体耗氧和水体还原性物质的溶出进程, 在夏、秋季高温条件下极易引发局部水体黑臭. 以太湖水植物优势种马来眼子菜 (*Potamogeton malaianus*)、苦草 (*Vallisneria natans*) 及浮叶植物优势种荇菜 (*Nymphoides peltatum*) 为受试材料, 利用太湖原位底泥培养模拟水草腐烂形成的黑臭水体, 考察不同的环境材料处置方式 (壳聚糖 (CTS)、聚合氯化铝 (PAC)、聚丙烯酰胺 (PAM)、CTS+PAC 和 PAC+PAM) 对黑臭水体浊度、溶解氧浓度、挥发性硫化物等黑臭水体特征污染物的絮凝沉降规律及去除机理. 结果表明: (1) 絮凝处理 24 h 后, CTS+PAC 组合对黑臭水体的浊度去除效果最佳, 浊度去除率达 70.3%, 上覆水溶解氧浓度明显提高, 增加率为 261.5%; (2) 加石英砂悬浊液加速絮体沉淀, 形成絮体之后加石英砂使水体浊度稳步下降, 4 h 之后, 浊度去除率达 74.9%, 显著高于与絮凝剂一起加入的处理组 (29.8%); (3) 植物腐烂释放的含硫特征臭味物质主要为硫化氢 (H<sub>2</sub>S)、甲硫醚和二甲基三硫醚. 不同植物体腐烂释放的含硫挥发性有机物浓度差异显著, 马来眼子菜释放的 4 种含硫有机物总和分别为荇菜和苦草释放的 319.8% 和 252.2%; (4) CTS+PAC 处理后苦草及马来眼子菜腐烂水体中挥发性有机硫化物浓度较对照组分别降低了 18.6% 和 44.5%. PAC+PAM 组合絮凝处理组对荇菜腐烂水体中 H<sub>2</sub>S 有较好的去除效果, 去除率达到 52.4%. CTS+PAC 絮凝剂组合处理的 H<sub>2</sub>S 浓度均低于对照组, 苦草、马来眼子菜和荇菜腐烂后黑臭水体中 H<sub>2</sub>S 浓度分别降低了 27.4%、41.0% 和 28.6%. CTS+PAC 组合对 H<sub>2</sub>S 和二甲基硫醚类物质等致臭物释放的抑制效果优于 PAC+PAM 组合絮凝处理.

**关键词:** 植物腐烂; 黑臭水体; 絮凝; 浊度; 溶解氧; 挥发性硫化物

## Research on an emergency treatment technology for black-odor water caused by macrophytes decaying

SUN Shuyun<sup>1,2</sup>, GU Xiaozhi<sup>1</sup>, ZHANG Qichao<sup>1,2</sup> & CHEN Kaining<sup>1\*\*</sup>

(1: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R. China)

(2: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China)

**Abstract:** Aquatic plants decaying will accelerate the process of dissolved oxygen depletion and promote the dissolution of reducing substance, which can easily lead to partial water black-odor in a hot summer. In this study, dominant species of submerged plants *Potamogeton malaianus*, *Vallisneria natans* and floating-leaved dominant species *Nymphoides peltatum* in Lake Taihu were selected as test material. Then the macrophytes decayed in cylindrical sediment in the culture system in which simulated conditions *in situ*. The black-odor waters were formed to study the flocculation and sedimentation kinetics, removal mechanism of water turbidity, volatile sulfide, dissolved oxygen and other water and soil interface characteristics which were treated with different environmental material disposals (chitosan (CTS), poly aluminum chloride (PAC), polyacrylamide (PAM), CTS+PAC and PAC+PAM). The results suggest that: (1) After 24 h, the turbidity removal of black smelly water treated by CTS+PAC was optimal, when turbidity removal rate was 70.3%. The CTS+PAC combination can increase the dissolved oxygen in overlying water more significantly than other environmental material disposals, and the increase rate is 261.5%. (2) Taking flocculation experiments by joining flocculants

\* 国家自然科学基金项目 (41203064)、太湖水污染治理专项 (2013213, 2013310) 和江苏省自然科学基金项目 (BK20131465) 联合资助. 2015-07-07 收稿; 2015-09-18 收修改稿. 孙淑云 (1991~), 女, 硕士研究生; E-mail: ssy101991@163.com.

\*\* 通信作者; E-mail: knchen@niglas.ac.cn.

in the black smelly water with different flocculants, the suspension of quartz sand was added at different timing. Quartz sand suspension can accelerate flocculant precipitation, adding quartz sand before flocculant is significantly better than after it with turbidity removal rate 74.9% compared to 29.8%. (3) Sulfur characteristic odor compounds released by decay aquatic plants are mainly hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), dimethyl sulfide and dimethyl trisulfide. volatile organic sulfur compounds (VOSCs) released by difference decayed plants was significantly different. The sum of the four forms of organic sulfur released from *Potamogeton malaianus* were 319.8% of *Nymphoides peltatum* and 252.2% of bitter grass. (4) Volatile organic sulfur compounds contents of *Vallisneria natans* and *Potamogeton malaianus* decaying water treated by CTS+PAC was reduced by 18.6% and 44.5%. Treatment PAC+PAM has a good deodorizing effect on *Nymphoides peltatum* for the removal rate of  $H_2S$  reached 52.4% when treatment CTS+PAC affected both three kind of plants. The content of  $H_2S$  reduced by 27.4%, 41.0% and 28.6% in *Vallisneria natans*, *Potamogeton malaianus* and *Nymphoides peltatum*, respectively. The inhibitory effect of odorant (such as  $H_2S$  and dimethyl sulfide) in treatment CTS+PAC was higher than that in treatment PAC+PAM.

**Keywords:** Macrophyte decomposition; black and odorous water; flocculation; turbidity; dissolved oxygen; volatile sulfide

水生植物是水生生态系统的重要组成部分,具有净化水质的作用. 但水生植物进入衰亡期后,植物体组织内大量的营养物质分解释放,有机物分解对水体的影响复杂,可造成水体的二次污染. 大量水生植物腐烂后,除释放氮、磷物质影响水体营养盐浓度之外,较为直观的影响即植物腐烂引起的水体溶解氧降低、水体黑臭,如部分浅水湖泊中茭草分解出现的“茭黄水”现象<sup>[1]</sup>,以及藻源性或草源性生物质厌氧分解引起的“湖泛”现象<sup>[2-4]</sup>,对水生生态系统产生不利影响. 湖泊水生植物腐烂分解作为湖泊生态系统物质循环、能量流动的关键环节,是维持湖泊生态系统功能的主要过程之一. 在自然条件下,太湖水生植物茎叶部分的大面积凋落一般发生在10—11月,浮叶植物及沉水植物凋落物的腐烂分解基本上在冬季寒潮侵袭之前完成. 然而,太湖流域是灾害风险频发区,洪涝、干旱、极端气象灾害(台风、风雹、低温冷冻)对本区影响较大<sup>[5-6]</sup>. 近年来,影响太湖流域片的台风数量较常年略偏多,无论是次数还是影响频率均远远超过常年<sup>[7]</sup>. 洪、旱引起水环境急剧变化,水位骤升或下降都会引起大量水生植物死亡,台风侵袭形成大量植物残体,在灾变消失的数天内局部水草集中的水域易引发水草腐烂,甚至水体黑臭等次生生态灾害. 植物快速分解过程导致局部水域水质急剧恶化,主要表现为水体氮、磷营养盐浓度迅速升高,水体溶解性有机污染物大量积累;导致植物体内及沉积物中产生大量的  $H_2$ 、 $N_2O$ 、 $NH_3$  等强还原性气体以及恶臭气体,硫醇、甲硫醚、二甲基二硫醚、羰基硫或二硫化碳等硫化物溶出并释放至水体,使湖水变黑变臭<sup>[8-9]</sup>.

絮凝沉降法作为一种经济廉价的水处理方法,在污水处理、饮用水处理、中医药方面获得广泛应用<sup>[10-12]</sup>. 壳聚糖是一种天然有机高分子化合物,可完全生物降解. 适宜浓度壳聚糖能够改善植物光合作用系统,增强沉水植物对胁迫环境的耐受能力,促进沉水植物的生长,增强细胞抗氧化酶活性<sup>[13]</sup>. 这说明适宜浓度的壳聚糖有利于沉水植物的生存发展,具生态友好性. 聚合氯化铝(PAC)是一种无机高分子混凝剂,适应水性广泛;水温低时,仍可保持稳定的沉淀效果. 聚丙烯酰胺(PAM)是使用较广泛的有机絮凝剂,能与分散于溶液中的悬浮粒子架桥吸附. 无机絮凝剂具有较好的絮凝沉淀效果,但对微量有机物去除效果甚微. 无机-有机复合处理可加强对有机物的絮凝作用. 故本实验中设置无机、有机、有机-无机复合絮凝剂处理植物腐烂后的黑臭水体,利用不同类型及不同组合絮凝剂研究对植物腐烂产生的黑臭水体的絮凝效果.

水生植物腐烂会对水体、沉积物以及气体环境产生一系列影响<sup>[14]</sup>. 目前对水生植物腐烂的研究主要集中在植物腐烂过程中的植物体生物量、氮磷浓度变化及相应水质环境效应,即植物腐烂所引起植物残体本身的变化及其对水体环境营养盐及溶解氧(DO)变化的影响<sup>[14-21]</sup>,而对于更为关键的有关水草腐烂后形成黑臭水体的过程以及去除技术的研究相对薄弱<sup>[22-23]</sup>. 系统研究水草腐烂与水体臭味物质的关系以及腐烂后黑臭水体应急处置技术作为技术储备,是目前亟需解决的环境前沿课题之一,具有重要的现实意义. 本研究关注水生植物腐烂的黑臭效应以及利用环境友好型材料高效去除黑臭物质的过程. 实验利用不同类型及不同组合絮凝剂对植物腐烂后黑臭水体进行絮凝沉降实验,降低植物腐烂的水体浊度、臭味物质(如挥发性硫化物)的效果,研究絮凝对水生植物腐烂所引起的黑臭水体的应急修复效果,为利用絮凝剂修复黑臭水体提供科学支撑.

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

水样、沉积物样品的采集:用自制柱状采泥器于东太湖胥口湾采集泥样,有机玻璃管规格为  $\text{Ø}8.5 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ 。管中沉积物高度约为  $20 \text{ cm}$ ,沉积物上部注满水后两端用橡皮塞塞紧垂直放置,小心带回实验室备用。用水桶在采样点取太湖水带回实验室备用。

水生植物采集:在水生植物丰富的东太湖胥口湾采集沉水植物马来眼子菜、苦草及浮叶植物荇菜作为腐烂实验的植物材料。

### 1.2 实验设计

本实验为室内模拟控制实验,实验装置如图 1 所示。以沉水植物马来眼子菜、苦草及浮叶植物荇菜为实验试材料,通过对植物腐烂水体浊度、臭味物质及 DO 浓度进行测定,以反映不同絮凝剂对黑臭水体的影响。植物腐烂实验采用网袋法<sup>[16,21]</sup>,植物材料选择太湖采集的新鲜植物马来眼子菜(*Potamogeton malaianus*)、苦草(*Vallisneria natans*)和荇菜(*Nymphoides peltatum*),根据预实验选定合适的生物量。用自来水清洗干净植物体后,用滤纸吸干植物表面附着水分,然后称重。初始鲜重为  $25 \text{ g}$ ,计算的各处理植物分布密度为  $4.41 \text{ kg/m}^2$ 。抽取有机玻璃管中上覆水,再采用虹吸法沿壁缓慢加入太湖原水与自来水(1:1混合)至距底泥表面  $20 \text{ cm}$ 处,标记出水面位置。将用纱袋包好的植物分别加入带有不锈钢架子的有机玻璃柱中,在有机玻璃管上分别编号,然后所有进行水草腐烂实验的柱子被放置在一个大型的水池中统一进行水浴培养。水池被放入大型植物生长室(Thermoline Scientific Equipment Pty. Ltd., Australia)在  $30^\circ\text{C}$ 下培养。实验从 2014 年 5 月 20 日开始,植物腐烂 48 h 后上覆水明显发黑发臭,利用虹吸法采集上覆黑臭水体进行絮凝沉降实验。实验设置 5 个处理:1#:壳聚糖(CTS);2#:聚合氯化铝(PAC);3#:聚丙烯酰胺(PAM);4#:CTS+PAC;5#:PAC+PAM,分别对黑臭水进行絮凝沉淀,对照组不加絮凝剂,记为 CK。根据预实验絮凝效果,在能保障最好絮凝效果的前提下,选择相对较小的絮凝剂添加剂量。配制悬浊液 CTS、PAC 和 PAM 分别为  $0.1$ 、 $1$  和  $1 \text{ g/L}$ ,各处理加  $4 \text{ ml}$  悬浊液到  $50 \text{ ml}$  黑臭水中(组合絮凝剂各加  $2 \text{ ml}$ )。将絮凝剂与水混合,以悬浊液的方式加入,震荡使其充分接触。按  $3.2 \text{ g/L}$  加入石英砂悬浊液,加速絮体沉降。

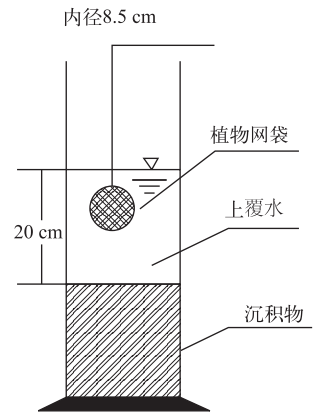


图 1 实验装置和相关参数  
Fig.1 The experimental facility and relative parameters

### 1.3 样品测定与分析

1) 浊度用分光光度计法:在  $600 \text{ nm}$  波长下测得吸光度,利用浊度标准曲线获得公式  $y = 806.96x + 0.258$ ,其中  $x$  为所测得吸光度, $y$  为水体浊度,单位 NTU。

2) DO 浓度的测定采用微电极法<sup>[24]</sup>,单位 mV,查表得  $30^\circ\text{C}$ 下,饱和 DO 浓度为  $236 \mu\text{mol/L}$ , $160 \text{ mV}$ ,换算求出 DO 浓度,单位  $\mu\text{mol/L}$ 。

3) 挥发性硫化物的测定方法是顶空固相微萃取-气相色谱法<sup>[25]</sup>:仪器:安捷伦 7890A 气相色谱仪;基本参数条件:检测器类型为火焰光度检测器,萃取温度  $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速率为  $600 \text{ 转/min}$ ,时间  $30 \text{ min}$ ,载气流量  $3 \text{ ml/min}$ ,氢气流量  $50 \text{ ml/min}$ ,空气流量  $65 \text{ ml/min}$ ,尾吹流量  $30 \text{ ml/min}$ ,进样温度  $120^\circ\text{C}$ ,检测器温度  $250^\circ\text{C}$ ,初始温度  $50^\circ\text{C}$ ,保持  $5 \text{ min}$ ,以  $25^\circ\text{C/min}$  升温至  $250^\circ\text{C}$ ,保持  $7 \text{ min}$ 。

### 1.4 数据处理

分别采用 SPSS 16.0 和 Excel 2013 软件进行数据处理分析与绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同絮凝剂对植物腐烂水体的影响

植物腐烂后水体出现黑臭现象,在水体加入不同絮凝剂(CTS、PAC、PAM、CTS+PAC、PAC+PAM)。实验

取优先达到腐烂效果的苦草的黑臭水体进行絮凝实验初试,浊度和 DO 浓度初始值分别为 85.0 NTU 和 18.0  $\mu\text{mol/L}$ . 由图 2 可以看出,从刚加完絮凝剂 0.5 h 后,水体浊度为:CK 组 > PAC 组 > PAM 组 > CTS 组 > PAC+PAM 组 > CTS+PAC 组,CTS+PAC、PAC+PAM 絮凝剂组合能快速有效降低水体浊度;24 h 后,各处理组水体浊度为:CK 组 > PAM 组 > CTS 组 > PAC 组 > PAC+PAM 组 > CTS+PAC 组,CTS+PAC、PAC+PAM 组合絮凝剂处理的水体浊度分别为 27.3、30.1 NTU,远小于对照组 137.4 NTU. 随时间的增加,不加任何絮凝剂的对照组浊度并没有降低,反而在 24 h 后浊度增加了 61.7%,说明絮体自然沉淀效果欠佳,且此过程中水中植物继续腐烂会持续增加水体浊度. 但添加各种絮凝剂的处理组相对于不添加絮凝剂的对照组在不同程度上降低了水体的浊度,经过 24 h 不同环境材料絮凝处置的黑臭水体浊度去除率为:CTS+PAC > PAC+PAM > PAC > CTS > PAM,絮凝剂组合去除效果优于单种絮凝剂. 添加絮凝剂 17 h 后,PAC+PAM 组合对水体浊度的去除效果最优,去除率达到 84.5%,分别是单独使用 PAM 和 PAC 絮凝的 2.17 和 2.12 倍;24 h 后 CTS+PAC 组合对水体浊度的降低效果最优,浊度去除率达到 70.3%,分别是单独使用 CTS 和 PAC 絮凝的 3.22 和 3.53 倍. 此外,CTS+PAC 组合相对于其他环境材料能更显著提升上覆水 DO 浓度,缓解黑臭水体的厌氧环境:添加絮凝剂后 0.5 h,各絮凝剂处理组水体的 DO 浓度均明显高于对照组,这可能是由于加絮凝剂悬浊液后为使其与水体中有机物充分接触进行了摇晃,导致 DO 浓度明显增加. 但 17 h 后,各絮凝剂处理的黑臭水体中 DO 浓度均高于对照组,CTS+PAC 处理 DO 浓度明显高于对照组,但其他处理效果不明显. 由于植物体腐烂,对照组 DO 浓度降低了 48.4%,仅 CTS+PAC 及 3<sup>#</sup> 处理 DO 浓度增加,其中 CTS+PAC 处理增加了 261.5%,远大于 PAC 处理 (6.6%),说明 CTS+PAC 絮凝剂组合有利于水体 DO 浓度增加. 方差分析结果表明:不同絮凝剂对植物腐烂水体的浊度有显著影响 ( $P < 0.01$ ),对水体 DO 浓度的影响不显著 ( $P > 0.05$ ),不同时间对浊度的影响不显著 ( $P > 0.05$ ),对 DO 浓度的影响显著 ( $P < 0.01$ ).

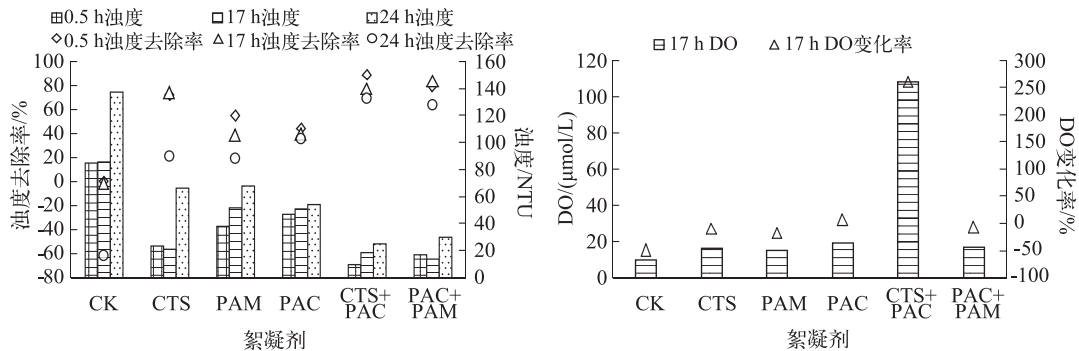


图 2 不同絮凝剂处理后水体浊度及 DO 浓度的变化

Fig.2 Changes of turbidity and DO concentration with time under different flocculants

## 2.2 不同时间加石英砂对植物腐烂水体的影响

由于黑臭水体加絮凝剂后浊度下降较慢,选择加入石英砂加速絮体沉降,在每个处理中按 1.6 g/L 的浓度加入石英砂悬浊液.

黑臭水体初始浊度为 106.1 NTU,初始 DO 浓度为 99.2  $\mu\text{mol/L}$ . 两种处理分别在形成絮体之前与絮凝剂一起及形成絮体之后加入石英砂悬浊液. 从图 3 可以看出,0.5 h 后在形成絮体之前加石英砂处理的水体浊度为  $147.4 \pm 41.6$  NTU,显著高于絮体形成之后加入石英砂的处理组 ( $40.9 \pm 29.0$  NTU) ( $P < 0.001$ ),表明在形成絮体之后加入石英砂对降低水体浊度的效果好于形成絮体之前加石英砂. 此外不同时间测得浊度也呈极显著差异 ( $P < 0.001$ ),随时间增加,两种处理差异愈加明显. 随着时间增加,4 h 后两种处理的水体浊度都有所降低,分别降为  $74.5 \pm 15.3$  和  $26.6 \pm 25.9$  NTU,去除率分别为 29.8% 和 74.9%,处理及时间两因素交互作用明显 ( $P < 0.01$ ). 结果表明在加入絮凝剂待其形成絮体之后加入石英砂可以实现更好的絮凝沉淀效果. 由 DO 浓度的变化可以看出,4 h 后两种处理水体 DO 浓度分别为 77.2 和 81.1  $\mu\text{mol/L}$ ,分别增加了 22.2% 和 18.3% (图 3). 不同时间加入石英砂悬浊液对水体 DO 浓度影响的差异并不显著 ( $P > 0.05$ ).

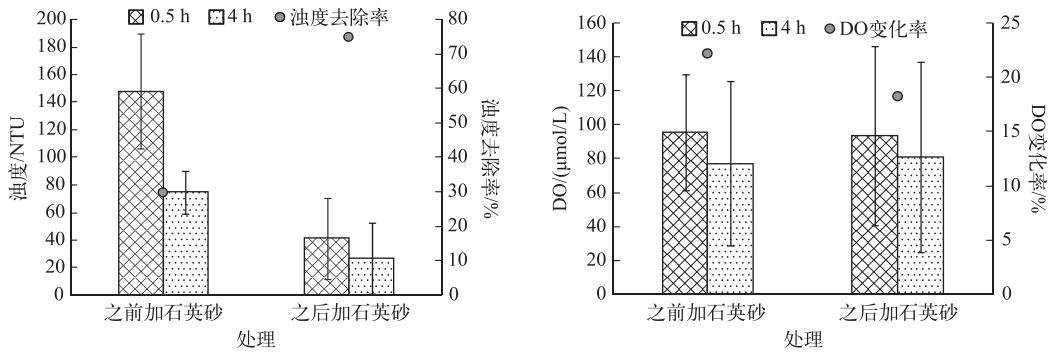


图3 不同时间加石英砂对植物腐烂水体浊度及 DO 浓度的影响

Fig.3 Changes of turbidity and DO concentration with time under different timing of adding quartz sand

### 2.3 不同絮凝剂组合对不同植物腐烂水体产生的影响

根据以上实验,通过不同絮凝剂及组合处理黑臭水体,对水体浊度及 DO 浓度产生了不同影响. 选择其中效果较好的 CTS+PAC 和 PAC+PAM 两种絮凝剂组合进一步实验. 选择荇菜、苦草及马来眼子菜在太湖柱状底泥培养系统模拟原位条件下水草腐烂形成的黑臭水体,利用 CTS+PAC 和 PAC+PAM 两种组合对植物腐烂后的黑臭水体进行絮凝,对照组不加絮凝剂,分别在 0.5、4 及 24 h 后测定水体浊度、DO 浓度和挥发性硫化物.

2.3.1 对水体浊度及 DO 浓度的影响 不同植物组的水体浊度去除率为:苦草组>马来眼子菜组>荇菜组,分别为 55.4%、46.8% 和 32.0%,不同植物组的浊度去除率具有显著差异 ( $P<0.05$ ),两两比较结果表明苦草组与荇菜组的浊度去除率差异显著,说明苦草腐烂水体比荇菜腐烂水体絮凝效果好,这可能与不同植物腐烂后有机物溶出时间有关,可能絮凝过程中荇菜继续腐烂造成浊度去除率较低. 对照组、PAC+PAM 处理组和 CTS+PAC 处理组的浊度去除率分别为 2.7%、60.6% 和 70.8%,对照组与各絮凝剂组合处理组的浊度去除率差异极显著 ( $P<0.001$ ). DO 浓度变化率主要与时间有关,植物种类及絮凝剂种类对其无显著影响(图 4).

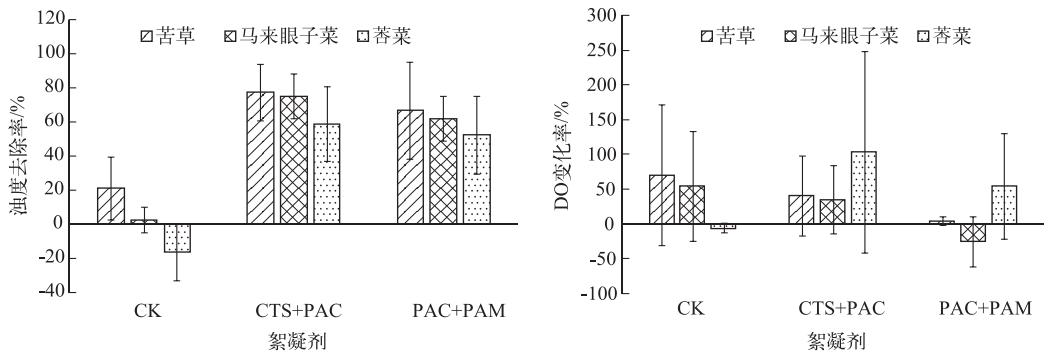


图4 絮凝剂组合对不同植物腐烂水体中浊度及 DO 浓度的影响

Fig.4 Changes of turbidity and DO concentration under different macrophyte rotting waters with different flocculants

2.3.2 对臭味物质挥发性硫化物的影响 以下 4 种挥发性有机硫化物 (VOSCs): 甲硫醇 (MTL)、甲硫醚 (DMS)、甲基二硫醚 (DMDS)、二甲基三硫醚 (DMTS) 是水体恶臭的主要来源之一. 利用 CTS+PAC、PAC+PAM 两种组合对植物腐烂后的黑臭水体进行絮凝,对照组不加絮凝剂. 对水样中臭味物质 MTL、DMS、DMDS、DMTS 进行测定发现,植物腐烂所释放的含硫特征臭味物质主要为 DMS 和 DMDS. 不同植物体腐烂释放的含硫挥发性有机物差异显著 ( $P<0.05$ ). 未絮凝处理的各种植物腐烂水体中,马来眼子菜组释放的 4 种含硫有机物总和(图 5)分别为荇菜组和苦草组的 319.8% 和 252.2%;不同植物腐烂水体中 MTL 浓度差异

显著, 两两比较结果显示马来眼子菜组与苦草组差异显著 ( $P < 0.05$ ), 与荇菜组差异极显著 ( $P < 0.01$ ). 4 种 VOSCs 相比, DMTS 浓度最低, DMS 浓度最高. 3 种植物的 PAC+PAM 处理组水体中 4 种硫化物浓度高于对照组及 CTS+PAC 处理组. 用 CTS+PAC 絮凝剂组合处理的不同植物腐烂产生的黑臭水体中的  $H_2S$  浓度均低于不加任何絮凝剂的对照组, 苦草组和马来眼子菜组 CTS+PAC 处理的水体中 VOSCs<sub>5</sub> 浓度较对照组分别降低了 18.6% 和 44.5%. 说明 CTS+PAC 组合对二甲基硫醚类物质的去除高于 PAC+PAM 组合.

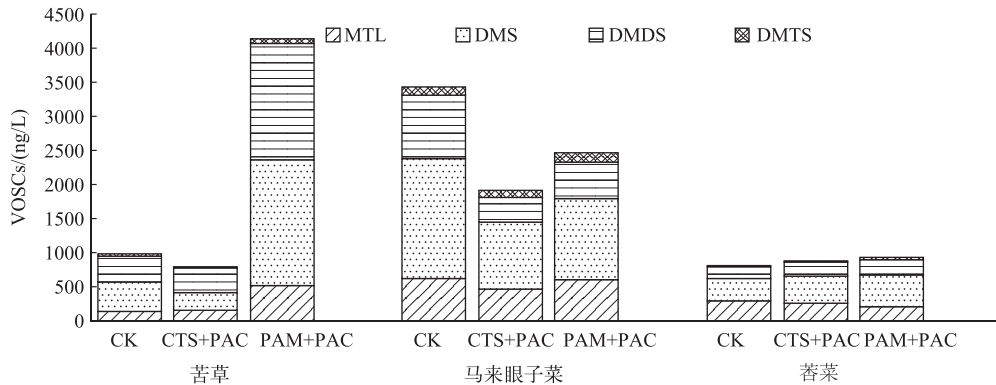


图 5 絮凝处理对不同植物腐烂水体中 VOSCs 浓度的影响

Fig.5 Concentration of VOSCs under different macrophyte rotting waters with different flocculants

从图 6 可以看出, PAC+PAM 絮凝剂组合处理的水体  $H_2S$  浓度在不同植物组间表现有所不同, 荇菜和马来眼子菜组腐烂水体经 PAC+PAM 絮凝剂处理后,  $H_2S$  浓度较对照组分别降低了 52.4% 和 4.4%, 而苦草组反而增加了 142.1%. 不同植物腐烂的黑臭水体用 CTS+PAC 絮凝剂组合处理后的  $H_2S$  浓度均低于对照组, 苦草、马来眼子菜和荇菜腐烂后黑臭水体中  $H_2S$  浓度分别降低了 27.4%、41.0% 和 28.6%. 说明 CTS+PAC 组合对  $H_2S$  的去除作用比 PAM+PAC 组合稳定.

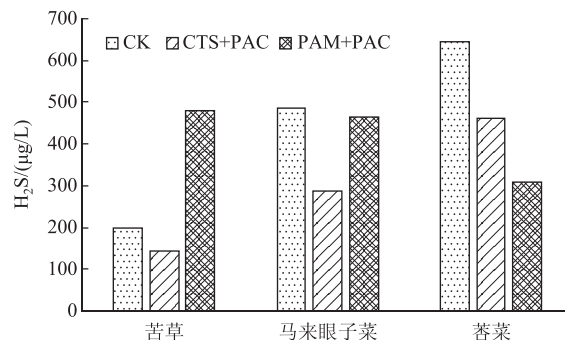


图 6 不同絮凝剂处理对不同植物腐烂水体中  $H_2S$  浓度的影响

Fig.6 Concentration of  $H_2S$  under different macrophyte rotting waters with different flocculants

### 3 讨论

#### 3.1 植物腐烂对水环境的影响

“湖泛”现象是水体极端污染的现象, 藻体或水生植物分解消耗水体中氧气, 氧化还原电位也随之降低, 厌氧或者兼性厌氧微生物分解复杂有机物, 产生的小分子有机物质可以作为电子受体, 参与硫酸盐和铁(锰)等氧化物的还原反应; 驱动沉积物中 Fe、Mn、S 发生强烈的生物地球化学变化<sup>[15]</sup>, 此时沉积物中的 Fe、Mn 等物质与还原态的硫结合, 在挥发性有机物等作用下上浮进入上覆水中, 形成大量黑臭物质, 最终形成

黑水团<sup>[2]</sup>。水生植物的腐烂对水质、沉积物界面环境、气体环境都会产生显著影响,包括对氮磷营养盐的释放、水-沉积物界面 DO 浓度及氧化还原电位的变化、挥发性硫化物等致臭气体的释放<sup>[14]</sup>,致黑物附着在有机物残体和悬浮无机或胶体颗粒上,从而使得整个水柱呈现黑色,影响水体透明度<sup>[26]</sup>。因此,植物腐烂对水环境的影响主要体现在影响水体营养状态,使水体变黑变臭,影响水体透明度及 DO 浓度。

藻体或植物的腐烂分解急剧增加水体中氮、磷营养盐,影响水体营养状态<sup>[27]</sup>,而“湖泛”水体氮、磷等营养盐的主要来源是沉积物的释放,氮、磷释放急剧增加的主要驱动因子是“湖泛”所营造的厌氧环境<sup>[3]</sup>。它提高水体营养盐浓度的同时,也为藻华的再次发生提供了物质基础<sup>[28]</sup>。DO 浓度是评价水体受污染程度和自净能力的重要指标,DO 浓度低容易引起水土界面处内源磷的释放。水生植物腐烂,有机质分解消耗水体 DO,生物腐烂产生的黑臭水体的 DO 浓度、pH 值、水下光强度与水面光强度的比值均比对照组大大降低,进一步影响其他水生植物的生存<sup>[29-30]</sup>。一般认为危害鱼类生存的 DO 浓度下限为 2 mg/L,厌氧状态会引起鱼类死亡,在湖泛严重水域 DO 浓度多低于 0.1 mg/L,此时壳类和软体生物已难以存活<sup>[31]</sup>。

有机体积聚、死亡后,大量有机残体在适合的环境条件下厌氧分解,除了产生 FeS 等致黑物,也会释放出挥发性硫化物等致臭物,甚至“湖泛”过程中致臭物的形成早于致黑物<sup>[31]</sup>,如果沉积物中进行的新陈代谢反应较为强烈造成氧化区较为狭窄时,一些单质硫会以 H<sub>2</sub>S 的形式逸散到上覆水中;其他一些经由复杂的生物降解、化学光催化和化学氧化过程而形成的含硫气体,比如二甲基硫[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]、碳酰硫(COS)和二硫化碳(CS<sub>2</sub>),也会逸散到上覆水<sup>[28]</sup>,使水体散发臭味。DMDS、DMTS 和二甲基四硫醚(DMTeS)等 VOSCs 是黑臭水体主要的致臭物质<sup>[23]</sup>,它们并非藻类的直接代谢产物,主要是由底泥释放的 H<sub>2</sub>S 与死亡有机物在缺氧腐败过程中产生的<sup>[32]</sup>。“湖泛”发生过程中水体高浓度的含硫致臭物质会对水生态安全以及人类健康造成严重危害<sup>[33]</sup>。

### 3.2 絮凝对黑臭水体的影响

植物腐烂所形成的黑臭水体中主要的致黑物为 FeS,主要致臭物为无机硫化气体 H<sub>2</sub>S 及其死亡有机物在缺氧腐败过程中产生的 VOSCs。致黑物 FeS 沉淀物主要附着在有机物残体和悬浮无机或胶体颗粒上,从而使得整个水柱呈现黑色。实验中设置无机、有机、有机-无机复合絮凝剂(CTS、PAC、PAM、CTS+PAC、PAC+PAM)处理植物腐烂后的黑臭水体,经絮凝后水体 DO 浓度高于对照组,浊度低于对照组。絮凝沉淀的主要机理包括压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥及沉淀网捕作用。絮凝使黑臭水体黑色物质与更多有机残体、悬浮颗粒集聚变大形成絮团,加快聚沉,使黑色水柱浊度降低,絮凝剂有效吸附粘结合有机物,并沉淀至沉积物表面,减缓水体发黑状况。各种絮凝剂效果比较结果表明,CTS+PAC 组合对水体的浊度作用更强;而 PAC+PAM 组合相对于其他处理对提高水体 DO 浓度效果更好,更利于缓解腐烂水体厌氧环境。

陈正勇等<sup>[22]</sup>研究了 Fenton 试剂对富营养化水体黑臭物质氧化降解作用,发现 Fenton 试剂主要是利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 Fe<sup>2+</sup> 离子的催化下氧化多种有机物的能力降低水体色度,缓解厌氧环境。而 CTS 具有高分子聚合物特有的粘结构架絮凝作用,且由于其分子链上分布着大量的游离氨基,能从溶液中结合氢质子,使得自身成为高分子阳离子,从而使其分子链带上大量的正电荷,发挥其电中和效应,多种絮凝作用结合<sup>[12, 34]</sup>,使其具有络合金属离子吸附悬浊物、有机物的性能<sup>[10]</sup>。利用絮凝处理污水的研究表明,无论从脱水量、出水水质,还是过滤性能来看,复合絮凝剂的综合效果均优于单一的絮凝剂<sup>[10]</sup>。在絮凝处理水源水或饮用水时,以有机高分子作为助凝剂,CTS 较 PAM 在 PAC 处理前提下具有更高的性价比<sup>[35]</sup>。无机-有机聚铝盐的卷扫性能好、絮体大,但存在密度小、沉降慢的缺点<sup>[36]</sup>,所以 PAC+PAM 组合可以有效形成絮体,减缓水体厌氧环境,但浊度去除效果次于 CTS+PAC 组合。CTS+PAC 组合利用无机絮凝剂的高正电荷密度和有机高分子絮凝剂的桥连作用,两者产生协同作用,能够提高絮凝处理能力<sup>[11]</sup>。CTS 与 PAC 复合后,其带电量会增加,絮凝能力不仅仅为 CTS 与 PAC 絮凝能力的加和,而是更优异,[H<sup>+</sup>]的大小影响到 CTS 分子的解离状态,同时影响到 CTS 分子与 PAC 的相互作用<sup>[11]</sup>。对于不同絮凝剂组合对水体主要致臭物挥发性硫化物的影响结果表明:PAC+PAM 处理后 4 种硫化物浓度明显高于 CTS+PAC 处理,说明 CTS+PAC 处理更有利于减少黑臭水体的致臭物。致臭物主要在底泥释放 H<sub>2</sub>S 与死亡有机物在缺氧腐败过程产生,絮凝缓解厌氧环境,减少水体中的腐败有机物,进而减少腐烂水体中的致臭物。此外,絮凝实验中加入石英砂可以利用重力作用加速絮体沉淀,并且覆盖在沉积物表面,抑制沉积物中物质向水体释放。在加絮凝剂之后加入石英砂悬浊液的效果优

于在絮凝剂之前加石英砂悬浊液,其原因可能是在絮凝剂之后加石英砂有助于形成更完整的、更大的絮体。

### 3.3 不同植物对絮凝效果的影响

不同植物分解腐烂效率及释放的物质不同,对水生植物腐烂分解的大量研究<sup>[16-18, 37]</sup>表明:不同水生植物的腐烂分解速率差别较大,浮叶植物分解速率最大,沉水植物次之,挺水植物最小。植物分解快慢与植物基质成分相关,氮和木质素在植物分解过程中起着核心作用。有机氮浓度最高的浮叶植物分解速率最大,而氮浓度偏低且木质素浓度偏高的挺水植物分解速率最小。李文朝等<sup>[37]</sup>的研究成果证实了水草生物量分解速率的分布规律大体上为:浮叶植物>沉水植物>挺水植物。不同水生植物腐解过程对水质影响不同,与植物本身生物量密度相关<sup>[17-18]</sup>。此外,水生植物物种混合分解还存在非加和效应,荇菜和菹草混合分解初期对N、P元素释放具有拮抗效应<sup>[19]</sup>。由于不同有机基质分解诱发水体黑臭的效果不同,不同植物或植物不同部位在分解腐烂过程中不同有机基质作用下产生黑臭物质。不同种类有机质(如葡萄糖、淀粉、蛋白胨以及含硫氨基酸)具有不同程度的致黑、致臭作用<sup>[23]</sup>,含硫有机物可以使更快更高强度致黑,且在这些有机物中只有含硫有机物才具有致臭作用。卢信等<sup>[23]</sup>利用不同有机基质诱发的水体黑臭以确定VOSCs的前驱物并初步研究其降解机制,结果表明有机物只要达到一定负荷水平(1.0 g/L)对水体均有致黑作用,但含硫有机物能使水体在7~13 d就变黑,而不含硫有机物需要13 d以上才能使水体变黑,且含硫有机物能使水体颜色变得更深;只有含硫有机物才具有致臭作用,所以植物体内有机物的种类及浓度影响其腐烂后水体的黑臭状况,进而絮凝剂对腐烂后水体中悬浮微粒的团聚作用有所差异。综上,不同植物由于生物量、结构组成不同,影响其分解过程中黑臭物质的释放,进而影响絮凝剂对不同植物分解形成的黑臭水体的絮凝效果。根据其不同效果,对不同植物腐烂引起的草源性黑臭水体使用不同絮凝剂有利于提高应急处置的效率。

## 4 结论

1) 絮凝处理可以降低植物腐烂后黑臭水体浊度并提高其DO浓度,絮凝剂组合效果优于单种絮凝剂效果,CTS+PAC和PAC+PAM组合对黑臭水体的浊度去除率高,且CTS+PAC组合相对于其他处理更能明显提高水体DO浓度,缓解腐烂水体厌氧环境;

2) 加石英砂悬浊液可以加速絮体沉淀,形成絮体之后加石英砂比形成絮体之前加石英砂效果好,差异显著,不宜将絮凝剂与石英砂悬浊液混合加入,应先加絮凝剂待絮体形成后再加石英砂;

3) CTS+PAC组合对各种植物腐烂水体浊度的去除率高于PAC+PAM组合,除黑效果更好。CTS+PAC组合对H<sub>2</sub>S和二甲基硫醚类物质等致臭物释放的降低效果优于PAC+PAM组合,除臭效果也更好。

综上,通过对絮凝后植物腐烂所形成的黑臭水体浊度、DO浓度以及挥发性硫化物的测定,考虑相对于生态友好性的因素,建议选用CTS+PAC絮凝剂组合对腐烂后黑臭水体进行应急处置。

## 5 参考文献

- [1] 李文朝. 东太湖茭黄水发生原因与防治对策探讨. 湖泊科学, 1997, 9(4): 364-368. DOI 10.18307/1997.0412.
- [2] 邢鹏, 胡万婷, 吴瑜等. 浅水湖泊湖泛(黑水团)中的微生物生态学研究进展. 湖泊科学, 2015, 27(4): 567-574. DOI 10.18307/2015.0402.
- [3] 申秋实, 周麒麟, 邵世光等. 太湖草源性“湖泛”水域沉积物营养盐释放估算. 湖泊科学, 2014, 26(2): 177-184. DOI 10.18307/2014.0202.
- [4] 李佐琛, 段洪涛, 张玉超等. 藻源型湖泛发生过程水色变化规律. 中国环境科学, 2015, 35(2): 524-532.
- [5] 许妍, 高俊峰, 赵家虎等. 基于GIS的太湖流域主要生态风险源危险度综合评价研究. 长江流域资源与环境, 2014, 23(3): 335-343.
- [6] 黄涛珍, 袁汝华. 气候异常对太湖流域水资源及社会经济影响的对策分析. 地理学报, 2000, 55(S1): 143-149.
- [7] 勾鸿量, 吴浩云, 刘曙光等. 太湖流域自然灾害初探. 中国防汛抗旱, 2010, 20(1): 55-57, 67.
- [8] Arfi K, Landaud S, Bonnarne P. Evidence for distinct L-methionine catabolic pathways in the yeast *Geotrichum candidum* and the bacterium *Brevibacterium linens*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(3): 2155-2162.
- [9] Leloup J, Loy A, Knab NJ et al. Diversity and abundance of sulfate-reducing microorganisms in the sulfate and methane zones of a marine sediment, Black Sea. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(1): 131-142.



- [10] 蔚 阳. 壳聚糖-丙烯酰胺接枝共聚及复合絮凝脱水剂的研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [11] 黄永春, 谢清若, 孔红星等. 壳聚糖-聚合氯化铝复合絮凝剂对糖浆脱色的研究. 食品工业科技, 2007, **28**(8): 112-114.
- [12] 施国键, 乔俊莲, 王国强等. 天然物质絮凝剂絮凝除藻研究进展. 工业用水与废水, 2009, **40**(4): 1-4.
- [13] 王兴民. 沉水植物生态恢复机理的探索研究[学位论文]. 保定: 河北农业大学, 2006.
- [14] Li CH, Wang B, Ye C *et al.* The release of nitrogen and phosphorus during the decomposition process of submerged macrophyte (*Hydrilla verticillata* Royle) with different biomass levels. *Ecological Engineering*, 2014, **70**: 268-274. DOI 10.1016/j.ecoleng.2014.04.011.
- [15] Kleeberg A. Impact of aquatic macrophyte decomposition on sedimentary nutrient and metal mobilization in the initial stages of ecosystem development. *Aquatic Botany*, 2013, **105**: 41-49. DOI 10.1016/j.aquabot.2012.12.003.
- [16] 张 菊, 邓焕广, 吴爱琴等. 东平湖菹草腐烂分解及其对水环境的影响. 环境科学学报, 2013, **33**(9): 2590-2596.
- [17] 曹培培, 刘茂松, 唐金艳等. 几种水生植物腐解过程的比较研究. 生态学报, 2014, **34**(14): 3848-3858.
- [18] 唐金艳. 水生植物腐烂分解对水质的影响[学位论文]. 南京: 南京大学, 2013.
- [19] 巩崇贤, 王 东. 水生植物荇菜和菹草分解对物种混合的响应研究. 水生生物学报, 2014, **38**(6): 1098-1106.
- [20] 周 硕, 李俊玲, 于静洁等. 挺水植物对氮磷的固定及其腐烂释放研究. 农业环境与发展, 2012, **29**(3): 98-102.
- [21] 顾久君, 金朝晖, 刘振英. 乌梁素海沉水植物腐烂分解试验研究. 干旱区资源与环境, 2008, **22**(4): 181-184.
- [22] 陈正勇, 王国祥, 杨 飞等. Fenton 试剂对富营养化湖水黑臭的氧化降解作用. 环境工程学报, 2012, **6**(5): 1591-1594.
- [23] 卢 信, 冯紫艳, 商景阁等. 不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOSCs)产生机制研究. 环境科学, 2012, **33**(9): 3152-3159.
- [24] 赵 轩, 丁爱中, 豆俊峰等. 葡萄糖对水-沉积物微界面  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{O}_2$  流速影响的微电极原位监测. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2012, **48**(4): 432-435.
- [25] 李 宁, 刘杰民, 温美娟等. 吹扫捕集-气相色谱联用测定城市河流中的挥发性硫化物. 分析试验室, 2004, **23**(6): 16-18.
- [26] 申秋实, 范成新. 藻源性湖泛水体显黑颗粒的元素形态分析与鉴定. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 591-598. DOI 10.18307/2015.0405.
- [27] 刘国锋, 申秋实, 张 雷等. 藻源性黑水团环境效应: 对水-沉积物界面氮磷变化的驱动作用. 环境科学, 2010, **31**(12): 2917-2924.
- [28] 刘国锋, 何 俊, 范成新等. 藻源性黑水团环境效应: 对水-沉积物界面处 Fe、Mn、S 循环影响. 环境科学, 2010, **31**(11): 2652-2660.
- [29] 李敦海, 史龙新, 李根保等. 丝状绿藻腐烂过程对水质和沉水植物黑藻生长的影响实验研究. 环境科学与管理, 2006, **31**(6): 27-30.
- [30] 刘丽贞, 秦伯强, 朱广伟等. 太湖蓝藻死亡腐烂产物对狐尾藻和水质的影响. 生态学报, 2012, **32**(10): 3154-3159.
- [31] 范成新. 太湖湖泛形成研究进展与展望. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 553-566. DOI 10.18307/2015.0401.
- [32] 王国芳, 李先宁, 方 洋等. 蓝藻消亡过程中 DMTS 的产生及水质变化特性. 江苏大学学报: 自然科学版, 2013, **34**(3): 361-366.
- [33] 卢 信, 刘 成, 尹洪斌等. 生源性湖泛水体主要含硫致臭物及其产生机制. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 583-590. DOI 10.18307/2015.0404.
- [34] 田国鹏. 天然高分子絮凝剂壳聚糖的改性及其性能研究[学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [35] 刘 俊. 壳聚糖的制备及其在给水处理中的絮凝性能研究[学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- [36] 唐晓东, 邓杰义, 李晶晶等. 复合高分子絮凝剂的制备及研究进展. 工业水处理, 2015, **35**(2): 1-5.
- [37] 李文朝, 陈开宁, 吴庆龙等. 东太湖水生植物生物质腐烂分解实验. 湖泊科学, 2001, **13**(4): 331-336. DOI 10.18307/2001.0407.