

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.005

苦草改善城市水体及底泥氧化还原特征的研究

李鹤男^{1,2}, 孙永利², 黄 鹏², 李鹏峰², 郑兴灿², 冯玉杰¹

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300381)

摘 要: 选取典型沉水植物苦草(*Vallisneria natans*)为研究对象,考察苦草对黑臭水体及底泥的修复效果,以氧化还原电位(ORP)作为重要评判指标进行全程监测,并同步监测水体的溶解氧(DO)、氮、磷及底泥的总有机碳(TOC)、TN 等指标。结果显示,苦草对水体及底泥 ORP 的改善具有明显的昼夜规律,即日间 ORP 升高,夜间 ORP 降低;苦草对水体及底泥 ORP 的提高效果明显,其中水体的 ORP 可提高 35.7%,底泥 1、5、10 cm 深度处的 ORP 可分别提高 2.8%、19.8%、12.5%;苦草对水体及底泥中污染物的削减及控制释放效果明显,对水体中的腐殖质具有明显削减作用。

关键词: 苦草; 黑臭水体; 底泥; 氧化还原电位; 污染物削减

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0028-06

Redox Characteristics of Urban Water Body and Sediment Improved by *Vallisneria natans*

LI He-nan^{1,2}, SUN Yong-li², HUANG Peng², LI Peng-feng², ZHENG Xing-can², FENG Yu-jie¹

(1. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300381, China)

Abstract: Remediation of the black and odorous water and sediment by a typical submerged plant *Vallisneria natans* was investigated. Oxidation reduction potential (ORP) was selected as an important index and monitored during the whole process. In addition, dissolved oxygen (DO), nitrogen and phosphorus concentrations in the water and TOC and TN contents in the sediment were monitored. The ORP of the water and sediment improved by *Vallisneria natans* showed an obvious day and night variation phenomenon, that was, the ORP increased in daytime and decreased at night. ORP of the water was increased by 35.7%, and ORP at the depth of 1 cm, 5 cm and 10 cm of sediment could be increased by 2.8%, 19.8% and 12.5% respectively. *Vallisneria natans* had obvious effects on the removal and control of pollutants in water and sediment, and the humus in water was significantly reduced.

Key words: *Vallisneria natans*; black and odorous water body; sediment; oxidation reduction potential (ORP); pollutants reduction

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07403001); 住房和城乡建设部研究开发项目(2020-K-038)
通信作者: 冯玉杰 E-mail: yujief@hit.edu.cn

河道黑臭主因是底泥和水体在缺氧乃至厌氧条件下,污染物转化并产生氨氮、硫化氢、挥发性有机酸等恶臭物质以及铁、锰硫化物等黑色物质^[1],氧化还原电位(ORP)与pH值、 SO_4^{2-} 、溶解氧(DO)、 S^{2-} 等相关性较好,可以单独作为水体和底泥黑臭现场监测评价指标,用于入河污水、河道水体与河道底泥黑臭度的现场快速监测和定量评价。通常ORP越低,底泥还原性越强,产生的黑臭物质就越多,所以ORP可以反映底泥黑臭污染的治理效果。目前针对底泥原位治理的技术方法很多,传统物理化学方法即使能在一定程度上澄清上层水体,但处理效果仅限于短期表面处理,长期使用不仅有可能会加速水生生态功能退化,还会重新引发新的环境问题。黑臭底泥治理过程中植物修复系统因其低成本等因素逐渐显示优势,一方面植物通过吸收作用去除或减少沉积物中的有害污染物含量,另一方面植物通过自身一系列复杂的生理生化作用,如光合作用、呼吸作用、根系生长等不断改善水体的底质生态环境,从而达到原位修复水体及底泥的作用^[2-3]。

苦草(*Vallisneria spiralis*)作为一种常见的沉水植物,目前已经被广泛应用到水体治理和修复过程中。许多学者研究发现苦草对水体中的氮、磷及藻类具有较好的控制效果^[4-6],对重金属具有一定的吸收和富集作用^[7],另外针对一些有机物也有较好的去除效果^[8]。然而目前对于沉水植物改善底泥(内源污染)的效果和作用过程仍在探讨之中,关于底泥ORP等指标的改善程度报道不多,苦草用于底泥修复的效果仍需全面科学地论证。为此,笔者针对苦草对黑臭水体及底泥的修复效果和机制展开研究,以ORP作为黑臭水体及其底泥性状的重要评判指标进行全程监测,同时监测水体的DO、氮、磷浓度和底泥的总有机碳(TOC)、TN、TP含量等指标的变化。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试植物苦草取自江苏省宿迁市沭阳县新沂河流域。选取高度为15 cm左右的植株,清洗干净后送至实验室,移栽到供试植物培养水箱中。经过10 d预培养和环境适应之后,选取生长旺盛、状态良好的植株移栽到供试反应器内。苦草初始种植密度为100株/ m^2 。

供试底泥取自华北地区某城市内河的合流制溢

流排口附近。底泥从河道取出后首先剔除碎石、塑料等大块杂物,运回实验室后剔除直径约0.5 cm的颗粒物,转移至玻璃反应器内。

反应器上层水体为底泥取样处的河水,COD、TN、TP浓度分别为30、3、0.15 mg/L,浊度为15 NTU。反应器开始运行后不再换水,定期用蒸馏水补充蒸发量。

1.2 实验设计

反应器如图1所示,主体材质为透明玻璃,长、宽、高分别为60、25、55 cm,容积为82.5 L。设置2个反应器,实验条件完全相同:每个反应器底泥厚度均为15 cm、体积均为22.5 L,上覆水体深度均为35 cm、体积均为52.5 L。反应器内部一端接近水面处固定有潜水泵,通过管线将反应器内表层水循环至反应器另一端,循环流量约400 L/h。

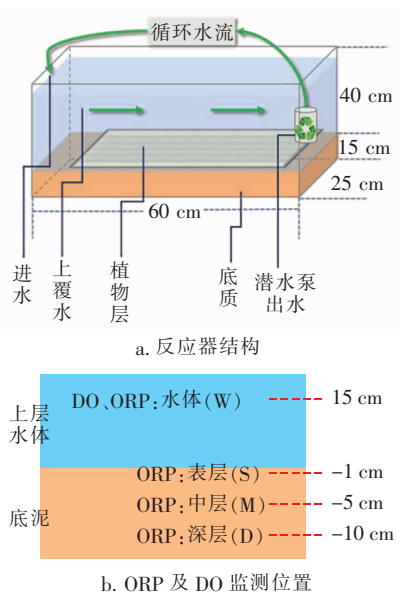


图1 反应器构造及数据监测点位示意

Fig.1 Reactor structure and data monitoring points

为使实验更接近实际情况,反应器置于户外空旷处,运行时间为7月—8月,日平均气温为25~30℃。为使反应器运行条件更加接近实际水体,将反应器至于自制的冷却水循环系统,以此实现对反应器底部区域的避光和降温。循环水箱为不透明塑料材质,长、宽、高分别为80、45、25 cm,容积为90 L,反应器占37.5 L,冷却循环水体积约为50 L。循环水泵流速约为400 L/h,经避光、冷却后,反应器底部底泥层温度由30℃降至20~25℃,底泥温度相对较低,表层水体温度相对较高,运行状态更加接近实际水体。

1.3 检测项目与方法

ORP 监测:系统的 ORP 由数据采集系统采集,基于 Pt 电极与参比电极 (Ag/Cl) 之间电位差进行实时在线监测^[9]。该数据采集系统由数据采集卡 (PISO-813, 泓格科技)、数据采集驱动及程序 (由本课题组自主编程研发)、运行程序与存储数据的计算机构成,ORP 数据采集间隔为 1 min,系统每 30 min 进行一次数据平均数计算并自动保存。根据苦草根系分布特点及底泥 ORP 随深度变化特点,设置 4 个 ORP 监测位点,如图 1(b) 所示,分别位于:上层水体水深 20 cm 处 (PW)、底泥表层 (PS, 埋深 1 cm)、底泥中层 (PM, 埋深 5 cm) 及底泥深层 (PD, 埋深 10 cm)。

水体 DO 浓度采用在线溶解氧监测系统监测,监测位置在水深 20 cm 处,数据采集间隔为 30 min。每天取水样进行水质检测,其中, COD 浓度采用哈希快速消解法测定, TN 和 TP 浓度采用国家标准方法测定。另外,采用荧光光谱仪对水样进行荧光光谱检测,用荧光区域积分 (FRI) 方法^[10] 计算各荧光区域的强度 $\phi_{i,n}$, 以分析溶解性有机物 (DOC) 含量的变化。

第 5 天和第 30 天利用柱状活塞式采样器采集底泥样品进行检测。底泥中的 TOC 含量采用邻菲罗啉指示剂滴定法测定, TN 含量采用紫外分光光度法测定, TP 含量采用原子吸收光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 苦草对 ORP 及 DO 的影响

反应器启动后稳定运行了 35 d, 运行期间对水体和底泥中的 ORP 和 DO 进行了连续在线监测, 如图 2 所示。将第 5~10 天与第 30~35 天的 ORP 数据分别进行平均数计算, 结果如图 3 所示 (PS-5、PS-30 分别代表 PS 处第 5~10 天和第 30~35 天的 ORP 平均值, 其他以此类推)。经过 35 d 的运行, 水体和底泥的 ORP 均明显提高。前 30 d, 底泥的 ORP 整体呈现逐渐上升的趋势, 30 d 之后趋于平稳。第 30~35 天 PS、PM、PD 和 PW 处的 ORP 平均值较运行初期 (第 5~10 天) 分别提高了 2.8%、19.8%、12.5% 和 35.7%。底泥的 ORP 在 5 cm 深处提高最为明显, 从相对厌氧的 -388 mV 提高到了 -311 mV, 说明此处底泥不会再发生产生大量厌氧气体的反应, 即甲烷、氨气、硫化氢等气体的产生将会大量减少甚至不再发生。10 cm 深处底泥的 ORP

从 -405 mV 提高到 -356 mV, 此时厌氧产甲烷、硫化氢和氨气的反应发生的几率和效率会大幅降低。基于此, 沉水植物 (苦草) 可在短期内 (30 d 左右) 实现对黑臭底泥 ORP 的明显提高, 减少厌氧气体的产生和黑臭因素的发生, 同时改善上层水体的 ORP, 可使上层水体的 ORP 提高 35% 以上 (由 98 mV 提高到 133 mV)。

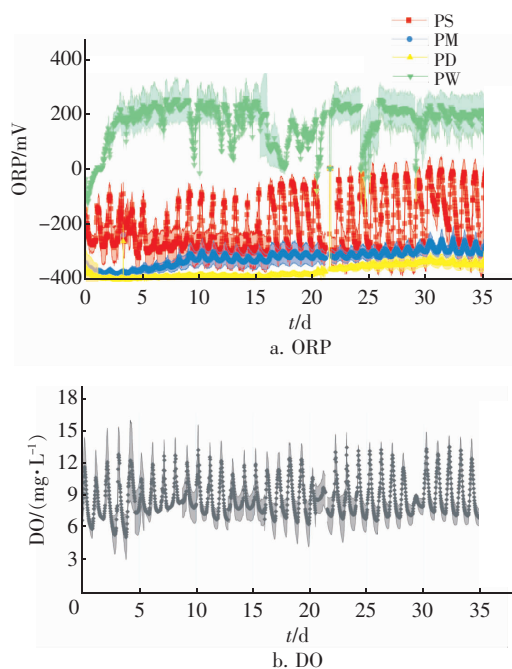


图2 水体及底泥的 ORP 和 DO 变化情况

Fig. 2 ORP and DO change in water and sediment

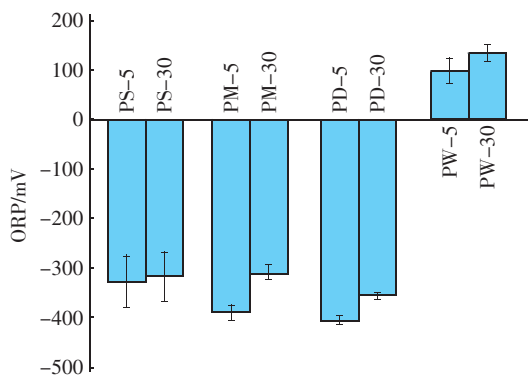


图3 系统内不同层面的 ORP 平均值

Fig. 3 Average value of ORP at different levels in system

实验中发现,苦草对底泥及水体 ORP 的影响具有明显的昼夜规律。日间伴随着光线增强和温度升高, ORP 开始升高, 14:00—15:00 到达当天峰值; 之后, 伴随日照光线减弱及室外温度降低, ORP 逐渐下降, 22:00—次日 02:00 为 ORP 最低时段。随着

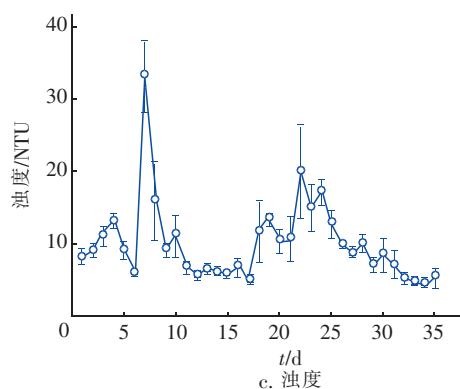
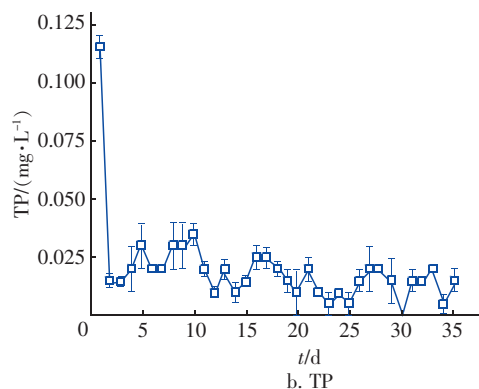
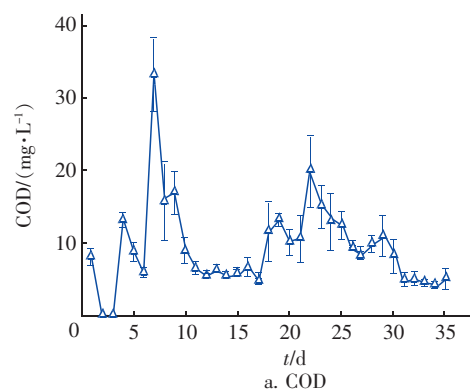
运行时间的增加,水体及底泥 ORP 的昼夜变化规律越来越明显:第 5~10 天,PS、PM、PD 和 PW 处的 ORP 昼夜极值分别相差 (70 ± 5) 、 (15 ± 1) 、 (5 ± 1) 、 (35 ± 5) mV,日间 PS、PM、PD 和 PW 处的 ORP 较夜间分别提高约 28.5%、2.1%、1.2% 和 35.9%;第 30~35 天,PS、PM、PD 和 PW 处的 ORP 昼夜极值分别相差 (280 ± 5) 、 (40 ± 4) 、 (15 ± 5) 、 (60 ± 5) mV,日间 PS、PM、PD 和 PW 处的 ORP 较夜间分别提高约 76.8%、7.7%、2.6% 和 14.5%,也就是说经过一个月左右的运行,苦草对底泥及水体 ORP 的影响越来越明显,分析认为,伴随苦草根系的不断生长和延伸,根系的生理生化活动(呼吸作用、氧传输、蒸腾作用等)对底泥及水体 ORP 的改善作用越来越明显。严重黑臭的水体中底泥厌氧菌的数量及其分泌的有关酶类活性是底泥黑臭的关键因子,基于此沉水植物通过提升底泥 ORP、改善厌氧状况,抑制底泥厌氧菌活动及其相关酶活性,改变微生物在底泥中的代谢方向^[11],实现对水体黑臭的改善。

水体的 DO 浓度呈现出与 ORP 类似的昼夜变化规律,不同的是每天 ORP 数据的峰值和最低值均比 DO 浓度滞后 0.5 h 左右,可见沉水植物对于 DO 浓度的改善更直接和快速,ORP 等其他理化指标伴随 DO 浓度的改善而发生变化。日间伴随光线的增强和温度的升高,DO 浓度开始升高,13:30—14:30 到达当天峰值;之后,伴随日照光线的减弱及室外温度的降低,DO 浓度开始下降,21:30—次日 01:30 为 DO 浓度最低时段。运行期间 DO 平均值约为 8.74 mg/L,最高值为 13.54 mg/L,最低值为 5.18 mg/L。日间在光合作用的驱动下,沉水植物对水体中的溶解氧浓度有很好的提升作用,能够使上层水体达到较理想的好氧环境。

2.2 苦草对水体水质的改善效果

图 4 为水体中 COD、TP、TN 和浊度随时间的变化情况。可以看出,COD 浓度与浊度的变化规律基本一致,整体呈下降的趋势,COD 浓度从开始运行的 (8 ± 1) mg/L 下降到 (4 ± 1) mg/L,下降了约 50%,浊度从开始运行的 (9 ± 1) NTU 下降到 (6 ± 2) NTU,下降了约 30%,这说明苦草对水体中的 COD 及浊度有较好的去除和控制作用。COD 浓度和浊度在第 7 天和第 23 天均有明显的波动,这可能与当时偶然的天气变化,如突降大雨、短时雷雨大风天气等剧烈环境变化引起的水体水质变化有关,底

泥在水动力条件和生物扰动作用下可被扬起发生再悬浮,吸附在悬浮泥沙上的污染物将再次释放到上层水体中,从而导致水质变差^[12]。可见在水体修复过程中,沉水植物的应用要考虑抗环境冲击能力、抗逆性和环境适宜性等问题。水体中的 TN 和 TP 浓度在运行期间均表现得比较稳定,平均浓度分别为 1.12、0.015 mg/L,氨氮和正磷酸盐均未检出,不仅达到了“不黑不臭”,更是满足了地表水Ⅳ类水质标准,分析原因主要有:第一,本研究中底泥和水体中的 TP 和 TN 含量都很低,说明在水环境变化过程中可释放的氮、磷比较有限;第二,水体中正磷酸盐和氨氮始终低于检测限,说明可溶性氮、磷的含量相对较少,这也会导致 TP 和 TN 浓度波动不明显。



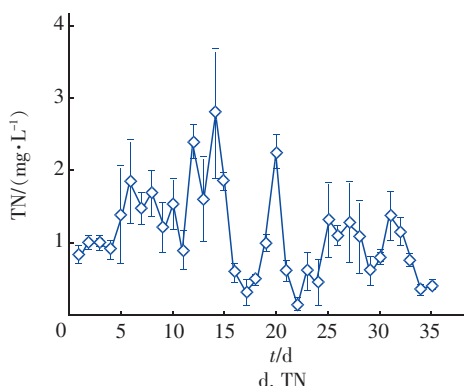


图4 水体中污染物浓度随时间的变化

Fig. 4 Variation of pollutants concentration in water with time

为进一步分析水体中有机污染物的种类和相对丰度,采用三维荧光光谱法进行检测,根据荧光的激发波长和发射波长的界限将荧光性有机物划分在五个区域:区域Ⅰ和Ⅱ为简单的芳香族蛋白质类物质,如酪氨酸;区域Ⅲ为类富里酸物质;区域Ⅳ为可溶性微生物代谢产物;区域Ⅴ为类腐殖酸物质。分别对第5天和第30天的上层水体进行三维荧光光谱分析,结果见图5。在第5天,区域Ⅴ的类腐殖酸荧光峰明显且强度远高于其他区域,有一个明显的且荧光强度较高的类腐殖酸荧光峰($E_x = 260 \sim 375 \text{ nm}$, $E_m = 380 \sim 450 \text{ nm}$);而在第30天,有两个不太明显的且荧光强度较低的类腐殖酸荧光峰, E_x/E_m 分别为 $260 \sim 270 \text{ nm}/425 \sim 455 \text{ nm}$ 、 $310 \sim 330 \text{ nm}/400 \sim 445 \text{ nm}$,水体中的类腐殖酸物质含量较低。由此表明,经过一定时间的作用,苦草可以有效削减水体中腐殖酸等有机污染物的含量,有助于去除色度、提高水体透明度。

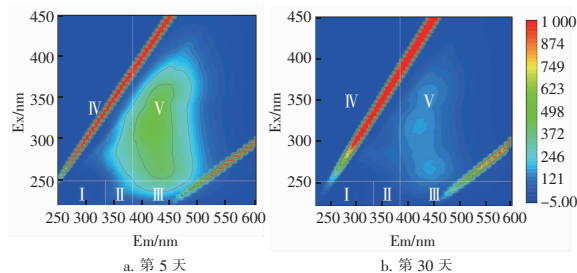


图5 水体中荧光性有机物浓度随时间的变化

Fig. 5 Variation of fluorescent organic matter concentration in water with time

2.3 苦草对底泥污染物的削减效果

第5天和第30天对表层底泥(1 cm 深处)和深层底泥(10 cm 深处)进行取样,检测其中的 TOC、TN 和 TP 含量。表层底泥样品的 TOC、TN 和 TP 含

量在第5天时分别为 3.58、0.35 和 0.63 mg/g,在第30 天时分别为 3.78、0.15 和 0.52 mg/g。深层底泥样品的 TOC、TN 和 TP 含量在第5 天时分别为 3.52、0.39 和 0.65 mg/g,在第30 天时分别为 3.34、0.31 和 0.56 mg/g。经过 30 d 的修复,底泥中的 TOC、TN 和 TP 含量均有所下降。第30 天表层底泥和深层底泥中的 TN 含量较第5 天分别减少了 57.1% 和 20.5%,表层底泥中的 TN 含量较深层底泥低 51.6%;第30 天表层底泥和深层底泥中的 TP 含量较第5 天分别减少了 17.5% 和 13.8%,表层底泥中的 TP 含量较深层底泥低 7.1%;第30 天表层底泥中的 TOC 含量未出现下降趋势,深层底泥中的 TOC 含量较第5 天减少了 5.1%,表层底泥中的 TOC 含量比深层底泥高 13.2%。可以看出,苦草对表层底泥中的 TN 和 TP 去除效果更佳,而对深层底泥中的 TOC 削减作用更明显。分析原因可能是,表层底泥中除了苦草对有机碳的吸收利用以外,还要接纳上层水体中动植物及浮游生物的有机残体^[13]、空气及降雨中含碳污染物的沉降^[14]等,也有研究表明植被丰富的河湖湿地沉积物中有机碳含量在垂向总体呈现随深度增加而降低的趋势^[13],所以表层底泥中 TOC 的去除没有深层底泥中明显。

3 结论

① 苦草对水体及底泥 ORP 和 DO 浓度的改善作用具有明显的昼夜规律,前 30 d 对底泥和水体的 ORP 有连续提升效果。

② 苦草对水体及底泥的 ORP 提升效果明显,经过 35 d 的运行,水体 ORP 比运行初期提高了 35.7%,底泥 1、5、10 cm 深度处的 ORP 比运行初期分别提高了 2.8%、19.8%、12.5%。

③ 苦草对水体及底泥中污染物的削减及控制释放效果明显,能有效控制水体中的 COD 浓度和浊度, TN 和 TP 浓度可达到地表Ⅳ类水质标准,同时水体中的类腐殖酸物质浓度降低明显;苦草对底泥中 TP、TN 和 TOC 均有较好的去除作用。

参考文献:

- [1] 俞欣,陈天安. 河道黑臭污染简易评价方法研究[J]. 环境科学与管理,2015,40(3):176-179.
YU Xin, CHEN Tian'an. Study of a rapid assessment method on black-odor river[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(3): 176-179 (in Chinese).

- [2] 李菲菲,褚淑祎,崔灵周,等. 沉水植物生长和腐解对富营养化水体氮磷的影响机制研究进展[J]. 生态科学,2018,37(4):225-230.
- LI Feifei, CHU Shuyi, CUI Lingzhou, *et al.* Research advances on the influence mechanisms of submerged plants growth and decomposition on nitrogen and phosphorus in eutrophic water[J]. Ecological Science, 2018,37(4):225-230 (in Chinese).
- [3] JIANG S, LU H, ZHANG Q, *et al.* Effect of enhanced reactive nitrogen availability on plant-sediment mediated degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated mangrove sediment[J]. Marine Pollution Bulletin,2016,103(1/2):151-158.
- [4] 李启升,胡忠军,李永吉,等. 氮负荷升高对苦草 (*Vallisneria natans*) 和穗花狐尾藻 (*Myriophyllum spicatum*) 生长的影响[J]. 农业环境科学学报,2019,38(7):1589-1596.
- LI Qisheng, HU Zhongjun, LI Yongji, *et al.* Effects of elevated nitrogen loading on the growth of *Vallisneria natans* and *Myriophyllum spicatum* [J]. Journal of Agro-Environment Science,2019,38(7):1589-1596 (in Chinese).
- [5] YANG Y, CHEN W, YI Z, *et al.* The integrative effect of periphyton biofilm and tape grass (*Vallisneria natans*) on internal loading of shallow eutrophic lakes [J]. Environmental Science and Pollution Research,2018,25(2):1773-1783.
- [6] SONG Y, WANG J, GAO Y, *et al.* Nitrogen incorporation by epiphytic algae via *Vallisneria natans* using ^{15}N tracing in sediment with increasing nutrient availability [J]. Aquatic Microbial Ecology,2017,80(1):93-99.
- [7] QIAN Y, CHENG C, DROUILLARD K, *et al.* Bioaccumulation and growth characteristics of *Vallisneria natans* (Lour.) Hara after chronic exposure to metal-contaminated sediments[J]. Environmental Science and Pollution Research,2019,26(20):20510-20519.
- [8] 何洋,董志成,刘林德,等. 沉积物中多环芳烃的植物修复研究进展[J]. 环境工程,2018,36(2):168-172.
- HE Yang, DONG Zhicheng, LIU Linde, *et al.* Research progress of phytoremediation on contaminated sediments with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Engineering,2018,36(2):168-172 (in Chinese).
- [9] WANG Y J, CHEN Z, LIU P P, *et al.* Arsenic modulates the composition of anode-respiring bacterial community during dry-wet cycles in paddy soils[J]. Journal of Soils and Sediments,2016,16:1745-1753.
- [10] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology,2003,37(24):5701-5710.
- [11] 孙慧群,盛守祥,杨志,等. 湖泊底泥黑臭因子分析及其消除的关键因子调控策略[J]. 环境科学导刊,2019,38(3):12-20.
- SUN Huiqun, SHENG Shouxiang, YANG Zhi, *et al.* Analysis of black-odor factors of lake sediment and elimination strategies of key factor [J]. Environmental Science Survey,2019,38(3):12-20 (in Chinese).
- [12] 高鹏,冯玉杰,孙清芳,等. 2,4-二氯苯酚在松花江沉积物上的吸附解吸[J]. 哈尔滨工业大学学报,2010,42(6):967-971.
- GAO Peng, FENG Yujie, SUN Qingfang, *et al.* Adsorption and desorption of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on the sediment of Songhua River[J]. Journal of Harbin Institute of Technology,2010,42(6):967-971 (in Chinese).
- [13] 于玲红,王铭浩,李卫平,等. 包头南海湖沉积物有机碳空间分布特征[J]. 农业环境科学学报,2018,37(3):538-545.
- YU Linghong, WANG Minghao, LI Weiping, *et al.* Spatial distribution characteristics of the organic carbon in sediments of Nanhai Lake in Baotou City[J]. Journal of Agro-Environment Science,2018,37(3):538-545 (in Chinese).
- [14] 许涛,宋之光,刘君峰,等. 雨水中碳丰度季节性特征及对酸雨形成的贡献[J]. 环境科学,2008,29(2):322-326.
- XU Tao, SONG Zhiguang, LIU Junfeng, *et al.* Seasonality and contribution to acid rain of the carbon abundance in rainwater [J]. Environmental Science, 2008, 29 (2): 322-326 (in Chinese).

作者简介:李鹤男(1988-),女,黑龙江大庆人,博士,工程师,从事水环境整治及修复工作。

E-mail:327314837@163.com

收稿日期:2020-11-29

修回日期:2021-01-22

(编辑:刘贵春)