

人工湿地设计及运行参数对挥发性烷基硫化物去除的影响

冯琳^{1,2},甘莉¹,王化杰¹,莫苹¹,黄玉明^{1*}

(1. 西南大学化学化工学院 ,三峡库区生态环境教育部重点实验室 ,重庆 400715 ; 2. 重庆师范大学化学学院 ,重庆 400047)

摘要 :以中试规模的潜流人工湿地水处理试验场为对象 ,研究了床体长宽比、填料粒径、水位、水力负荷和温度(季节)等设计及运行参数对二甲基硫(DMS)及二甲基二硫(DMDS)等挥发性烷基硫化物去除的影响.通过 1 a 的运行及监测分析 ,结果表明 ,当湿地系统水力负荷为 12 ~ 86 cm · d⁻¹ 时 ,人工湿地系统对所研究的挥发性烷基硫化物具有很好地去除作用 ,对 DMS 及 DMDS 的去除率分别为 86% 及 95% ;方差分析表明 ,水力负荷和温度(季节)是影响所研究的污染物去除的 2 个主要因素 ;水力负荷对出口水中 DMS 的浓度有显著性影响($p < 0.01$) ;温度(季节)对出口水中 DMS 及 DMDS 的浓度有显著性影响($p < 0.01$) ;床体长宽比、填料粒径大小及水位对出口水中 DMS 及 DMDS 的浓度无显著性影响($p > 0.05$).通过溶解氧和氧化还原电位的分析 ,发现本湿地系统内为强还原环境($E_h < -300$ mV) ,结合硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐等电子受体及溶解有机物(如 TOC 及乙酸)浓度在湿地系统中的变化趋势 ,推测 DMS 及 DMDS 的去除主要是通过硫酸盐还原及产甲烷化作用进行的.

关键词 :潜流人工湿地 ;二甲基硫 ;二甲基二硫 ;挥发性烷基硫化物

中图分类号 :X52 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2010)02-0345-07

Effect of Design and Operation Parameters on Volatile Alkylsulfides Removal in Subsurface Constructed Wetlands

FENG Lin^{1,2}, GAN Li¹, WANG Hua-jie¹, MO Ping¹, HUANG Yu-ming¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region , Ministry of Education , School of Chemistry and Chemical Engineering , Southwest University , Chongqing 400715 , China ; 2. College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract A pilot-scale subsurface constructed wetland wastewater treatment system was sampled for one year to study the effects of bed aspect ratio , substrate medium size , water depth , HLR (hydraulic loading rate) and temperature (season) on removal of volatile alkylsulfides such as DMS (dimethylsulfide) and DMDS (dimethyldisulfide). The yearly experimental results demonstrated that the system showed good performance for DMS and DMDS removal in wastewater under different HLR ranging from 12 cm · d⁻¹ to 86 cm · d⁻¹. The system could remove 86% of DMS , and 95% of DMDS , respectively. ANOVA statistical analysis shows that HLR and temperature (season) are major factors controlling the system performance for the target analytes. According to ANOVA test , the HLR caused significant differences ($p < 0.01$) on the average DMS effluent concentrations , and temperature (season) caused significant differences ($p < 0.01$) on the average DMS and DMDS effluent concentrations. However , bed aspect ratio , substrate medium size and water depth did not cause significant differences ($p > 0.05$) on the average DMS and DMDS effluent concentrations. A survey of dissolved oxygen and ORP indicates that the constructed wetlands system showed strong reduced condition. On the basis of investigations of electron acceptors (such as SO_4^{2-} , NO_3^- and NO_2^-) and dissolved organic pollutants (such as TOC and acetic acid) concentrations along with the length of constructed wetlands , it can be concluded that sulfate reduction and methanogenesis were estimated to be significant for DMS and DMDS removal in constructed wetland beds.

Key words subsurface constructed wetlands ; dimethylsulfide(DMS) ; dimethyldisulfide(DMDS) ; volatile alkylsulfides

挥发性有机硫化物(VOSCs)尤其是二甲基硫(DMS)及二甲基二硫(DMDS)对全球变暖、酸雨沉降和硫循环等过程有着重要的影响^[1] ,同时 DMS 及 DMDS 等烷基硫化物也是城市生活污水和工业废水中最主要的恶臭物质 ,仅次于含氮化合物和有机氧化物.生活污水中有机硫化化合物的可能来源有无机硫化物的生物甲基化、含硫氨基酸的生物降解

等^[2].控制城市污水处理系统所散发出的恶臭已经成为废水处理中关注的一个焦点问题^[2] ,因此 ,寻

收稿日期 2009-03-15 ;修订日期 2009-07-13
基金项目 :国家自然科学基金项目(20477033) ;国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z312) ;重庆市科技攻关重点项目(CSTC2009AB7028)
作者简介 :冯琳(1963 ~) ,女 ,博士研究生 ,主要研究方向为水污染控制技术 ,E-mail :linfeng1019@gmail.com
* 通讯联系人 ,E-mail yuminghuang2000@yahoo.com

求控制低浓度挥发性烷基硫化物的简便方法势在必行. 人工湿地污水处理技术的应用和发展, 为解决上述问题提供了一条新途径. 人工湿地具有高效、投资低、出水水质好、抗冲击能力强、操作简单、维护和运行费用低廉等优点^[3,4], 具有广阔的应用前景. 但绝大多数研究中, 人们主要关注人工湿地对常规有机污染物如化学需氧量(COD)、生物化学需氧量(BOD)及营养物质的去除^[3,4], 而国内外鲜见对人工湿地运行过程中有机物降解中间产物^[5,6]尤其是挥发性烷基硫化物 DMS 及 DMDS 的研究^[7]. 文献[7]的研究表明, 水力负荷及水位是影响人工湿地处理效能的主要因素, 但该研究只进行了 8 个月; 另外, 由于人工湿地的效能受地域影响较大, 因此研究适合不同地域的工艺参数对进一步提高人工湿地的处理效能具有重要意义. 本研究目的在于: ①通过长期(1 a)监测不同水力负荷及不同工艺参数下人工湿地进出口水中有机硫化物浓度, 对监测数据进行统计处理、分析, 评估人工湿地系统对有机硫化物的处理效果; ②阐明人工湿地中有机硫化物去除效果与水力负荷、床体长宽比、填料大小及水位的关系, 取得湿地系统长期运行的详细资料, 为人工湿地在三峡库区的应用奠定基础; ③通过测定湿地沿程样品中电子受体、氧化还原电位、烷基硫化物及溶解有机物的变化探讨人工湿地中有机硫化物的产生及降解机制.

1 试验装置与方法

1.1 人工湿地试验系统

如图 1 所示, 试验系统建于重庆北碚西南大学校内, 整个污水处理系统占地约 150 m², 其中湿地部分 120 m².

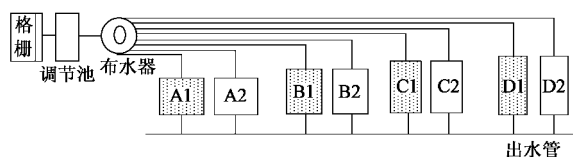


图 1 人工湿地实验场示意

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale constructed wetlands experimental system

格栅池: 校舍生活污水及学生食堂废水进入格栅池阻截水中粗大的悬浮物和漂浮物. 格栅由一组相平行(间距 15 mm)的金属条组成, 其大小为 0.6 m × 0.5 m.

酸化调节池: 其大小为 4 m × 4 m × 2 m, 进行水质和水量调节.

圆形布水器(铁质): 直径 1.2 m, 高 1.2 m, 酸化调节池出水通过控制流量进入布水器, 进行 8 等份均分后进入湿地系统.

人工湿地部分: 根据文献[7]设计的湿地系统由 8 块并联的等面积(约 15 m²)的潜流湿地组成, 其中 A、B、C、D 长宽比分别为 1:1、1.5:1、2:1 及 2.5:1; “1”型池填装直径 12 mm 的砾石填料; “2”型池填装直径 20 mm 的砾石填料; 每个湿地床的底坡(倾斜度)为 1% ~ 2%, 床体进行底部防渗处理; 布水区 and 集水区分别填充直径 2 ~ 5 cm 的卵石, 宽度为 50 cm 左右. 集水区底部安装一出水高度可调的竖管相联接; A、B、C 池水深为 70 cm, D 池水深为 50 cm. 系统中栽培风车草, 系统建成于 2005 年 6 月, 间隙投配污水 3 个月(植物恢复和系统培育)后进行取样分析.

1.2 试验方法

通过调整湿地的水力负荷进行试验, 同一水力负荷下运行至少 7 d, 水力负荷设计为 12、24、38、51、65 及 86 cm · d⁻¹; 试验废水为学生宿舍生活污水及学生食堂排水, 调节池中废水水温 11.5 ~ 30.9℃, pH 值在 6.20 ~ 8.34 之间, 呈弱酸到略偏碱性, DMS 浓度 3.91 μg · L⁻¹ ± 5.50 μg · L⁻¹ (变化范围: 0.19 ~ 25.79 μg · L⁻¹), DMDS 浓度 1.65 μg · L⁻¹ ± 4.57 μg · L⁻¹ (变化范围: 0.002 ~ 29.41 μg · L⁻¹). 采用连续进水方式, 分别在进口、布水器及各块湿地的出口采集水样; 监测项目为 pH、t(℃)、DO(溶解氧)、AN(氨氮)、DMS、DMDS、TOC 及乙酸. 试验自 2005 年 9 月 ~ 2006 年 9 月连续进行 12 个月, 每月采样 4 次, 共采集水样 51 批, 其中, 水力负荷 12 cm · d⁻¹ 进行 4 个批次试验, 24 cm · d⁻¹ 进行 10 个批次试验, 38 cm · d⁻¹ 进行 15 个批次试验, 51 cm · d⁻¹ 进行 11 个批次试验, 65 cm · d⁻¹ 进行 7 个批次试验, 86 cm · d⁻¹ 进行 4 个批次试验.

pH、t(℃)、DO、AN、TOC 及硫化物的测定详见文献[8], 其中 pH、t(℃)及 DO 在现场测定; DMS 及 DMDS 的测定用 SPME-GC-MS 法(以二乙基硫 DES 为内标物质), 详细分析方法参见文献[9]; 乙酸的测定用 SPME-GC-FID 法^[10]; 蛋白浓度测定用考马斯亮蓝法; 用离子色谱法测定硫酸盐、硝酸盐及亚硝酸盐. 用 Microsoft Office Excel 及 SPSS10 软件进行试验数据的统计分析.

2 结果与分析

2.1 人工湿地出水中 DMS、DMDS 的浓度

人工湿地废水处理系统 1 a 内 DMS 和 DMDS 在各个采样点的平均浓度以及检出率列于表 1。从中可知,出口水中 DMS 浓度在 $0.42 \sim 0.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化,而 DMDS 的浓度基本都维持在 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平。出口水中 DMS 和 DMDS 的浓度明显低于进口水和布水器中的浓度,而且,在进水水质

波动性较大的情况下(DMS 及 DMDS 的浓度变化幅度均超过 100%),本系统对 DMS 及 DMDS 有理想的去除效果,系统对 DMS 及 DMDS 的去除率分别为 86% 及 95%。从表 1 可知,废水由进口流入人工湿地处理系统的过程中, DMS 的浓度在布水器中有所增加,而 DMDS 的浓度一直呈下降趋势。另外,湿地进口水中 DMS 和 DMDS 的检出率一般都高于出口水中,湿地布水器中 DMS 及 DMDS 的检出率分别为 100% 及 84%,出口水中 DMS 及 DMDS 的检出率分

表 1 进口、布水器及人工湿地处理系统各出口水中 DMS 和 DMDS 的浓度及检出率
Table 1 Concentrations and detection percent of DMS and DMDS in influent, tank and effluents of constructed wetland beds

参数	进口	布水器	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
DMS ± SD/μg · L ⁻¹	3.91 ± 5.50	4.89 ± 5.78	0.64 ± 0.84	0.42 ± 0.45	0.46 ± 0.58	0.91 ± 1.65	0.45 ± 0.77	0.43 ± 0.57	0.39 ± 0.44	0.73 ± 1.07
DMDS ± SD/μg · L ⁻¹	1.65 ± 4.57	0.74 ± 0.99	0.01 ± 0.04	0.01 ± 0.04	0.01 ± 0.04	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.04	0.01 ± 0.04	0.02 ± 0.06	0.01 ± 0.02
DMS 检出率/%	100	100	96	90	92	94	92	86	90	86
DMDS 检出率/%	100	84	51	39	33	33	39	35	43	41

别为 86% ~ 90% 及 33% ~ 51%。

2.2 设计及运行参数对湿地出口水 DMS 及 DMDS 浓度的影响

试验了 6 个水力负荷 HLR 下人工湿地出口水中烷基硫化物浓度的变化情况,结果列于图 2(a)中。可见,随着水力负荷增加,出口水中 DMS 的浓度也增大(除 $65 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 外)。说明在低水力负荷下(即水力停留时间更长的情况下),人工湿地对 DMS

的去除效果更好。而 HLR 对出口水中 DMDS 浓度的影响却是相反的($12 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 除外),即水力负荷越大,出口水中 DMDS 的浓度越小。方差分析表明,水力负荷对出口水中 DMS 浓度有显著性影响($p < 0.01$),显著性差异来自水力负荷 $12 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 与 $51 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间、 $24 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 与 $51 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间、 $12 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 与 $38 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间、 $12 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 与 $86 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间。水力负荷对出口水中 DMDS 浓度无

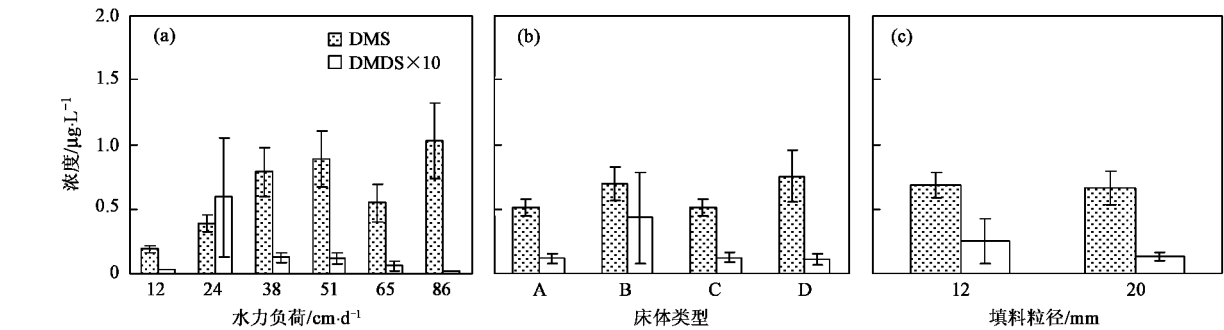


图 2 水力负荷、床体类型及填料粒径对湿地出口水中 DMS 和 DMDS 浓度的影响
Fig. 2 Effect of hydraulic loading rate, bed type, and substrate size on effluent DMS and DMDS concentrations

显著性影响($p > 0.05$)。

考察了面积相同但长宽比分别为 1:1(A)、1.5:1(B)、2:1(C)和 2.5:1(D)的 4 种床体类型对出口水中烷基硫化物浓度的影响,结果见图 2(b)。方差分析表明,床体类型对出口水中 DMS($p > 0.05$)及 DMDS($p > 0.05$)浓度均无显著性影响。

考察了粒径为 20 mm 和 12 mm 的砾石填料对出口水中 DMS 及 DMDS 浓度的影响,结果列于图 2

(c)中。可见,大粒径填料床体对 DMS 及 DMDS 的去除效果较好;方差分析表明,填料粒径大小对出口水中 DMS($p > 0.05$)及 DMDS($p > 0.05$)浓度均无显著性影响。

试验中还研究了水深的影响,结果表明在所试验的 2 个水深(70 cm 和 50 cm)条件下,出水中 DMS($p > 0.05$)及 DMDS($p > 0.05$)浓度无显著性差异。

考察了春(3 ~ 5 月)、夏(6 ~ 8 月)、秋(9 ~ 11

月)、冬(12~次年2月)四季变化对人工湿地各个出口水中 DMS 及 DMDS 浓度的影响(图3)。方差分析表明,温度(季节)对出口水中 DMS 及 DMDS 浓度均有显著性影响($p < 0.01$)。从图3可知,出水中 DMS 及 DMDS 的浓度在冬季都是最高的,而 DMS 的浓度在秋季时最低;出水 DMDS 的浓度在冬季明

显高于其它三季,但平均也仅为 $0.026 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而在其它3个季节,几乎没有检出 DMDS。值得注意的是,虽然出水中 DMS 浓度在秋季是最低的,但是秋季水温并不是最高的(22.8°C),要低于夏季的温度(28.8°C)。因此,人工湿地在秋季对烷基硫化物的处理效果最好,而冬季最差。

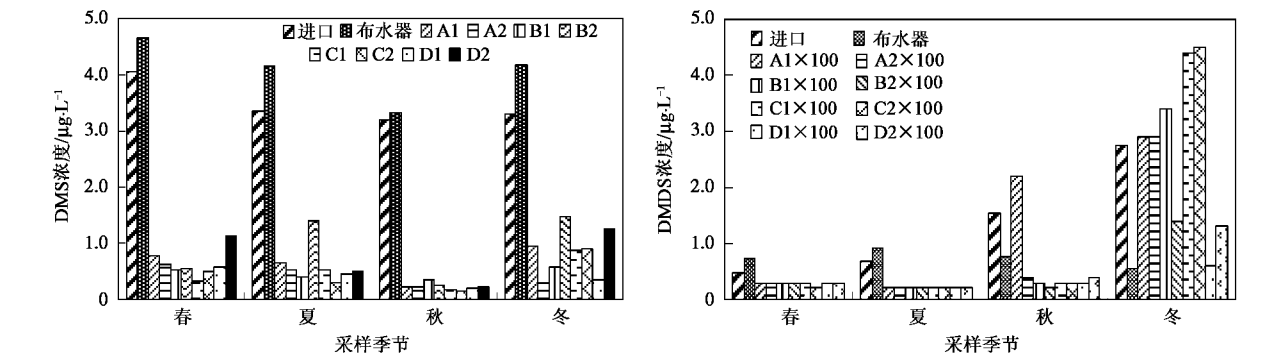


图3 温度(季节)对出口水中 DMS 及 DMDS 浓度的影响
Fig. 3 Effect of temperature (season) on effluent concentrations of DMS and DMDS

2.3 人工湿地沿程样品中 DMS 和 DMDS 及其他参数的浓度变化

为阐明 DMS 和 DMDS 在人工湿地废水处理系统中的降解过程,采集了3次沿程样品,以测定电子受体等相关参数。沿程样品在 a、b、c 处采集(图4),a 离床体进口水处的距离约为床体长度的1/3,b 处于床体中央,c 离床体出口水处的距离约为床体长度的1/3。沿程样品采集于每块湿地废水流经的3个渗水管的上(水面下5 cm 左右)、中(1/2水位处)、下层(池底上5 cm 左右)处,如图4所示,废水从 a 流经 b、c 后从集水管流出。沿程样品有关参数的测定结果列于表2。可以看出,沿程样各点溶解氧浓度均小于 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氧化还原电位(ORP)为 -350 mV 左右,说明人工湿地废水处理系统内为强还原环境;且溶解氧随着水深的增加递减,说明越往水面以下,还原环境越强,同时, SO_4^{2-} 、TOC 和乙酸的浓度也随着深度的增加而减小。DMS 浓度也随着

水深而逐渐减小,并且其浓度随着水流方向亦是逐渐降低。实验还测得不同深度的水样中有甲烷存在,并且随着水深的增加,其浓度也增大。另外,在整个沿程样品的测定中几乎没有检测到亚硝酸盐及硝酸盐。

3 讨论

3.1 处理系统沿程各单元挥发性烷基硫化物浓度变化

本研究废水中的挥发性烷基硫化物主要是 DMS,虽然 DMS 含量非常低,通常为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级,但因其嗅阈值仅为 $0.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,因此即使少量的 DMS 对出水水质也有影响。进口水、布水器和出口水中 DMS 平均浓度分别为 3.91、4.89 和 $0.89 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,说明该人工湿地废水处理系统对 DMS 有很好的去除作用。与进口水比较,布水器废水中 DMS 浓度升高,其可能的原因是:相对于进口而言,布水器中的溶解氧浓度很低,呈现厌氧状态,在厌氧环境下甲硫醇(MT)的甲基化会产生 DMS^[11],导致布水器中 DMS 浓度高于进口水中 DMS 浓度。进口水、布水器和出口水中 DMDS 平均浓度分别为 1.36、0.74 及 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,说明人工湿地处理系统对 DMDS 也有很好地去除作用。与 DMS 不同的是,从进口到布水器再到出口,DMDS 浓度逐渐降低,这是因为 DMDS 是通过 MT 的化学氧化而产生

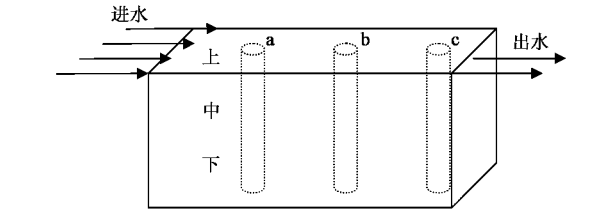


图4 沿程样品采集点示意
Fig. 4 Schematic diagram of sampling locations along the length of bed

表 2 沿程样品各测量指标浓度平均值和标准偏差($n = 6$)

Table 2 Average and standard deviation of selected parameters in spatial samples($n = 6$)

采样点	溶解氧/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氧化还原电位/ mV	DMS/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	乙酸/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
a-上	0.18 ± 0.15	-340.37 ± 41.12	1.97 ± 1.74	44.26 ± 15.36	50.01 ± 6.82	26.35 ± 18.20
a-中	0.12 ± 0.09	-350.98 ± 41.94	1.80 ± 0.60	34.11 ± 16.32	48.65 ± 8.83	18.23 ± 16.81
a-下	0.09 ± 0.06	-352.60 ± 47.93	1.33 ± 0.73	33.93 ± 3.65	46.91 ± 8.45	18.79 ± 24.44
b-上	0.11 ± 0.06	-370.27 ± 31.39	0.91 ± 2.07	45.39 ± 40.54	38.02 ± 7.78	11.43 ± 17.96
b-中	0.07 ± 0.04	-364.45 ± 25.71	0.61 ± 0.93	41.21 ± 20.32	35.78 ± 7.04	7.96 ± 9.08
b-下	0.07 ± 0.03	-368.80 ± 33.81	0.30 ± 0.28	35.75 ± 11.29	34.40 ± 6.42	8.08 ± 9.03
c-上	0.09 ± 0.05	-350.13 ± 39.30	0.27 ± 0.10	40.22 ± 29.58	32.45 ± 6.59	6.62 ± 4.57
c-中	0.06 ± 0.03	-350.15 ± 37.32	0.27 ± 0.11	37.42 ± 17.99	32.35 ± 7.83	6.48 ± 6.87
c-下	0.05 ± 0.02	-372.07 ± 48.71	0.26 ± 0.11	33.47 ± 8.88	32.49 ± 6.53	5.94 ± 7.26

的^[12],沿处理系统沿程溶解氧逐渐降低,因此产生DMDS的量也随处理系统沿程降低.

3.2 人工湿地设计和运行参数对挥发性烷基硫化物去除的影响

本试验研究结果表明,季节和水力负荷是影响人工湿地中DMS及DMDS等挥发性烷基硫化物去除的主要因素,而人工湿地床体长宽比、填料粒径大小及水位对出口水中DMS及DMDS浓度没有显著性影响.从图3可知,秋季人工湿地对DMS的处理效果最好,冬季最差.原因可能有以下几点:①重庆地区夏季水温最高(平均为28.8℃),秋季水温次之(平均为22.8℃),但实验发现DMS浓度却在秋季最低,说明并不是水温越高,人工湿地对DMS的去除效果就最好,这可能与硫醇的甲基化能力有关.Stets等^[13]在河流底泥培养实验中发现,硫醇的甲基化速度受温度的影响,20℃和30℃时硫醇的甲基化速度最大,这期间速度呈现出先减小后增大的趋势,在25℃时最小,因此,秋季人工湿地出水DMS浓度低的原因可能是硫醇或硫化物的甲基化速度相对夏季而言较慢;②冬季平均水温在12℃左右,有报道指出^[14],温度低于18℃时,微生物活性会显著降低,微生物代谢作用减弱,这可能也是冬季人工湿地出水中DMS浓度最高的原因;③植物在冬季有枯萎现象,部分腐烂的植物根系也可能向水体中释放一些有机硫化物,从而导致出口水中有机硫化物的浓度增大,去除率降低;④DMDS是在有氧条件下MT发生化学氧化反应的产物,因此其浓度高低取决于MT和氧的浓度.由于MT在水中的溶解度很小,加上湿地中的溶解氧低,因此,冬季采集的水样中仅检测出少量(平均为0.026 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的DMDS.

随着水力负荷的增加,出口水DMS的浓度也增

大(图2),这是因为水力负荷增加时,废水在湿地中停留的时间缩短,而DMS的降解与某些微生物,如硫酸盐还原菌、产甲烷菌等相关,废水在湿地内停留的时间越短,这些微生物越没有充足的时间来降解DMS,越不利于DMS的去除,从而导致出口水中DMS的浓度增大.

有研究表明,较大的长宽比可确保废水在湿地内流经更长的距离以提高处理效果^[15],但也有人认为正方形湿地床的处理效果较好,因为当进水量相同时,长方形湿地的水流速度较正方形湿地快,不利于污染物的去除.本实验结果表明床体长宽比对出口DMS和DMDS浓度无显著性影响,但1:1的床体处理DMS的效果最好.

水深和填料粒径大小对湿地中的DMS和DMDS的去除几乎没有影响.各湿地水深(50 cm和70 cm)差异不大,故由水深的差异所造成的湿地微环境的差异不明显,如湿地中溶解氧浓度和ORP存在微小差异,但不足以影响湿地对DMS和DMDS的去除效果.美国环保署(USEPA)研究报告指出,当填料粒径范围为10~60 mm时,对人工湿地去除污染物的效果无显著性影响^[16],本研究的结果与之符合.

3.3 湿地中挥发性烷基硫化物产生和去除机制

淡水系统中挥发性烷基硫化物主要通过以下途径产生^[11,12,17,18]:①含硫氨基酸的生物降解,如半胱氨酸和蛋氨酸分别降解产生 H_2S 和MT;② H_2S 和MT的甲基化分别生成MT和DMS,含甲氧基的芳香族化合物可作为甲基供体,甚至含有甲基的脂肪烃类化合物如丙酮也有可能是甲基供体^[21];③MT氧化产生DMDS.本实验研究表明,整个沿程样品的测定中,DMDS的检出率仅为14%,即使在检出的情况

下,其浓度也相当低(平均为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),这和 DMDS 的产生机制有关,因为 DMDS 的产生主要是 MT 的化学氧化,MT 在有氧条件下才能生成 DMDS,而沿程样溶解氧浓度和 ORP 都非常低,属典型的缺氧还原环境,可以说几乎没有 DMDS 产生的条件.经过测试发现人工湿地进口水中蛋白质浓度很低($<30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),因此,通过含硫氨基酸的生物降解产生 VOSCs 不是主要过程.硫化物和 H_2S 的甲基化可以产生 VOSCs,如 Lomans 等^[19]通过实验室研究已经证明在淡水底泥中加入含甲氧基的芳香族化合物作为甲基供体时,会促进 DMS 产生. Hu 等^[18]发现,湖水中有有机碳浓度与水中 DMS 浓度呈正相关关系,而且在缺氧的水中硫酸盐会发生还原反应产生 H_2S . 试验测定表明,人工湿地废水中硫化物的浓度从进口($73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)到布水器($75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)再到出口($90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)依次增加,说明废水中的硫酸盐经过人工湿地系统后还原为硫化物,从表 2 可以看出,人工湿地中足够的碳源(较高浓度的 TOC 及乙酸)可以促使硫化物的甲基化反应发生,从而生成 DMS. 综上所述,本研究的潜流人工湿地厌氧环境中,硫酸盐还原生成的硫化物的甲基化可能是产生 DMS 的一个主要过程.

DMS 及 DMDS 降解的机制主要有^[11-13,18]:①DMS 通过氧化反应生成硫化物和甲醛,最终降解为 CO_2 和 SO_4^{2-} ;②DMS 发生反硝化厌氧降解;③DMS 在产甲烷菌和硫酸盐还原菌的作用下降解最终生成 CH_4 和 CO_2 ;④DMDS 在缺氧的情况下发生脱甲基化反应生成 H_2S . 从表 2 可以看出,沿程样品中氧化还原电位 $< -300 \text{ mV}$,沿采集水样的纵深从上到下,溶解氧浓度逐渐降低,说明从上到下,湿地的还原性越来越强;另外,沿纵深从上到下甲烷浓度升高,说明人工湿地环境中的产甲烷作用明显,这可从乙酸及有机碳浓度沿纵深从上到下呈下降趋势得到间接证明.文献报道当氧化还原电位为 -150 mV 时甲烷开始产生,当氧化还原电位降为 -250 mV 时,甲烷产量增大 20 倍^[7,20],沿程样品中氧化还原电位 $< -300 \text{ mV}$,也说明本研究的人工湿地环境利于产甲烷作用,因此,DMS 可能被产甲烷菌利用;实际上已经分离出了能够利用 DMS 的甲烷菌^[11,21,22].有研究表明,在硫酸盐还原菌的作用下,DMS 会发生降解反应^[23],说明 DMS 可作为碳源参与硫酸盐还原过程.因此,结合本研究的湿地中溶解氧浓度很低,加之没有检测到亚硝酸盐及硝酸盐,可以认为 DMS 的去除主要是通过硫酸盐还原及产甲烷作用进

行的.

综上所述,人工湿地中 DMS 的产生和降解是一个循环过程.一方面,在厌氧条件下,含硫氨基酸的降解以及硫化物的甲基化会产生 DMS,另一方面,同样是在厌氧条件下,产甲烷及硫酸盐还原等过程又会导致 DMS 的厌氧降解.因此,湿地出口水中 DMS 的浓度取决于 DMS 产生和降解之间的竞争平衡,当产生 DMS 的速度大于其降解速度时其浓度就会增加,反之则减小.通过 1 a 的运行及监测分析,表明人工湿地系统对所研究的挥发性烷基硫化物具有很好地去除作用,说明人工湿地对所研究的挥发性烷基硫化物的降解速度大于其产生速度.

4 结论

(1) 通过对水力负荷、床体、填料粒径、水位和温度(季节)等因素的分析,发现温度(季节)对出口水中 DMS 及 DMDS 浓度有显著性影响($p < 0.01$);水力负荷对出口水中 DMS 浓度有显著性影响($p < 0.01$);床体、填料粒径及水位对出口水中 DMS 及 DMDS 浓度无显著性影响($p > 0.05$);因此,水力负荷和温度(季节)是本湿地系统发挥去除作用的 2 个主要因素.

(2) 通过对溶解氧和氧化还原电位的分析,发现本湿地系统为强还原环境($E_h < -300 \text{ mV}$),结合电子受体及溶解有机物在湿地系统中的变化趋势,推测 DMS 及 DMDS 等挥发性烷基硫化物的去除主要是通过硫酸盐还原及产甲烷化作用进行的.

(3) 人工湿地中 DMS 的产生和降解是一个循环过程.在厌氧条件下,含硫氨基酸的降解以及硫化物的甲基化产生 DMS,同时产甲烷、硫酸盐还原等过程又会导致 DMS 的降解.系统运行 1 a 的结果表明,人工湿地对所研究的挥发性烷基硫化物具有很好的去除作用,说明人工湿地对所研究的挥发性烷基硫化物的降解速度大于其产生速度.

参考文献:

- [1] Bentley R, Chasteen T G. Environmental VOSCs—formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials [J]. *Chemosphere* 2004, **55**(2): 291-317.
- [2] Cheng X H, Peterkin E, Burlingame G A. A study on volatile organicsulfide causes of odors at Philadelphia's Northeast Water Pollution Control Plant [J]. *Water Res*, 2005, **39**(16): 3781-3790.
- [3] Kadlec R H, Knight R L. *Treatment Wetlands* [M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 1995.
- [4] Hencha K R, Bissonnette G K, Sextone A J, et al. Fate of

- physical , chemical , and microbial contaminants in domestic wastewater following treatment by small constructed wetlands [J]. *Water Res* ,2003 ,**37**(4) 921-927.
- [5] Barber L , Leenheer J A , Noyes T I , *et al.* Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands [J]. *Environ Sci Technol* 2001 ,**35**(24) 4805-4816.
- [6] Steffanie H K , Larry B B , Robert L R , *et al.* Fate of volatile organic compounds in constructed wastewater treatment wetlands [J]. *Environ Sci Technol* 2004 ,**38**(7) 2209-2216.
- [7] Huang Y M , Ortiz L , Aguirre P , *et al.* Effect of design parameters in horizontal flow constructed wetland on the behavior of volatile fatty acid and volatile alkylsulfides [J]. *Chemosphere* 2005 ,**59**(6) 769-777.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京 :中国环境科学出版社 2002.
- [9] 甘莉 黄玉明. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定废水中痕量挥发性烷基硫化物 [J]. *分析化学* ,2007 ,**35**(5) : 643-647.
- [10] Abalos M , Bayona J M , Pawliszyn J. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters [J]. *J Chromatogr A* ,2000 ,**873**(1) :107-115.
- [11] Lomans B P , van der Drift C , Pol A *et al.* Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds[J]. *Cell Mol Life Sci* 2002 , **59**(4) 575-588.
- [12] Higgins M J , Chen Y C , Yarosz D P , *et al.* Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors[J]. *Water Environ Res* 2006 ,**78**(3) : 243-252.
- [13] Stets E G , Hines M E , Kiene R P. Thiol methylation potential in anoxic , low-pH wetland sediments and its relationship with dimethylsulfid production and organic carbon cycling[J]. *FEMS Microbiol Ecol* 2004 ,**47**(1) :1-11.
- [14] 刘红 ,代明利 ,刘学燕 ,等. 人工湿地系统用于地表水水质改善的效能及特征[J]. *环境科学* 2004 ,**25**(4) 65-69.
- [15] 夏汉平. 人工湿地处理污水的机理与效率[J]. *生态学杂志* , 2002 ,**21**(4) 51-59.
- [16] US EPA. Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters[M]. Washington , DC :EPA 625-R-99-010 ,1999.
- [17] Visscher P T , Baumgartner L K , Buckley D H , *et al.* Dimethyl sulphide and methanethiol formation in microbial mats : potential pathways for biogenic signatures[J]. *Environ Microbiol* 2003 ,**5** (4) 296-308.
- [18] Hu H Y , Mylon S E , Benoit G. Volatile organic sulfur compounds in a stratified lake[J]. *Chemosphere* 2007 ,**67**(5) : 911-919.
- [19] Lomans B P , Luderer R , Steenbakkens P , *et al.* Microbial populations involved in cycling of dimethyl sulfide and methanethiol in freshwater sediments [J]. *Appl Environ Microbiol* 2001 ,**67**(3) :1044-1051.
- [20] Masscheleyn G P , DeLaune R D , Patrick W H. Methane and nitrous oxide emission from laboratory measurements of rice soil suspension : effect of soil oxidation-reduction status [J]. *Chemosphere* ,1993 ,**26**(1-4) 251-260.
- [21] Finster K ,Tanimoto Y ,Bak F. Fermentation of methanethiol and dimethylsulfide by a newly isolated methanogenic bacterium [J]. *Arch Microbiol* ,1992 ,**157**(5) 425-430.
- [22] Lomans B P , Maas R , Luderer R , *et al.* Isolation and characterization of *Methanomethylovorans hollandica* gen. nov. , sp. nov. , isolated from freshwater sediment , a methylotrophic methanogen able to grow on dimethyl sulfide and methanethiol [J]. *Appl Environ Microbiol* ,1999 ,**65**(8) 3641-3650.
- [23] Lomans B P , Op den Camp H J M , Arjan P ,*et al.* Role of methanogens and other bacteria in degradation of dimethyl sulfide and methanethiol in anoxic freshwater sediments [J]. *Appl Environ Microbiol* ,1999 ,**65**(5) 2116-2121.