

不同区域城市排水系统中 H₂S 的溢出规律*

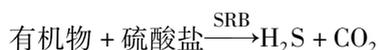
黄建洪^{1,2} 周新云^{1,2} 周瑜^{1,2} 宁平^{1**} 杨丽萍² 许振成² 魏清伟²

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650093; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要 通过对广州、兰州和昆明等城市排水系统中 H₂S 的溢出浓度、管网参数与水质指标等进行实地监测, 考察不同区域城市排水系统中 H₂S 溢出规律. 结果表明, 不同城市排水系统中 H₂S 的溢出浓度与当地居民生活习惯相关, 并具有明显的时段特征; 在相同监测时段内, 不同区域 H₂S 溢出浓度与溶解氧浓度(DO)、有机物浓度、硫化物浓度、硫酸盐浓度以及污水流量有关. 单样本 K-S 检验结果表明, 不同区域城市排水系统 H₂S 的溢出浓度具有相同分布规律, 均近似服从正态分布. 独立样本 *t* 检验结果表明, 广州与兰州 H₂S 的溢出浓度没有显著差异, 但与昆明的 H₂S 溢出浓度则具有显著差异.

关键词 H₂S, 溢出浓度, 单样本 K-S 检验, 正态分布, 独立样本的 *t* 检验.

随着经济发展和城市化水平提高, 城市污水排水系统中产生的恶臭日趋严重. 城市排水系统中的恶臭主要来源于一些低分子的挥发性化合物(30—150 g·mol⁻¹), 包括有机氮的氧化产物或是在厌氧环境下硫酸盐的还原产物, 其中最显著的是由污水产生的具有臭鸡蛋气味的 H₂S 气体^[1]. 长期以来污水排水系统被认为是生物和化学反应的场所^[2], 主要因为污水在漫长排水管道的输送过程中会发生水质变化^[3], 伴有 H₂S 气体溢出, 不仅腐蚀和毁坏排水设施, 而且造成危害健康等问题^[4]. 硫化物的来源主要是污水中的硫酸盐在硫酸盐还原菌(SRB)的降解作用下产生, SRB 主要生长在污水中的厌氧生物膜里, 以污水中有效的硫酸盐和有机质作为自身生长和代谢的物质源^[5]:



国外对城市排水系统废气的排放问题关注较早, 针对其中恶臭等气体的危害提出不同的控制和管理措施. 如澳大利亚学者 Oriol Gutierrez 等人通过实验室模拟与现场实测相结合提出向污水排水管道通入 O₂ 和添加亚硝酸盐、硝酸盐、三价铁盐以及提高污水中 pH 值^[2,6-9], 从而控制污水排水系统中硫化物的产生, 甚至有学者建议对污水处理过程中排放的恶臭立法^[10], 而我国在这方面的研究则较少.

本文针对广州、兰州和昆明地区具有代表性的城市生活功能区排水系统中 H₂S 的排放浓度进行现场实测结果, 对比 3 个城市排水系统中 H₂S 溢出浓度差异, 并利用 K-S 检验和独立样本的 *t* 检验对 H₂S 的溢出规律进行分析, 初步探讨不同区域污水排水系统内 H₂S 浓度的溢出特征及影响因素, 为环境管理提供基础数据和管理依据.

1 材料与方法

1.1 采样分析方法

气体监测采用美国产下水道多气体检测仪 iBRID MX6 测定, H₂S 检出限为 0—758 mg·m⁻³. 按照《城镇排水设施气体的检测方法》(CJ/T 307—2009)规定的各气体采样的垂直高度, 确定 H₂S 的监测位置在检查井、化粪池或管道内污水液面至井口或管道顶部的二分之一处, CH₄在五分之四处.

水质采样分析采用《水和废水监测分析方法》(第四版)中规定的标准方法, 硫化物采用碘量法, 硫酸盐采用铬酸钡光度法, 溶解氧采用便携式溶氧仪法, COD 采用快速密闭催化消解法(含光度法).

2011 年 12 月 22 日收稿.

* 国家环保公益性研究专项(200909023)资助.

** 通讯联系人.

1.2 监测选点

选取广州、兰州和昆明等城市具有代表性居民生活区排水系统开展 H_2S 溢出浓度的规律研究,所选居民生活区排水管道检查井的原则是在化粪池出来后间隔 2—3 个后的检查井,以具有一定的可比性.课题组于 2011 年 8 月 9 日—24 日对上述 3 个城市的生活排水系统中 H_2S 溢出浓度进行现场实测.

昆明选取昆明理工大学教职工住宅区内排水管网,排水管为砼管,管径 0.40 m,井内水深 0.15 m,污水液面距井口 1.42 m.监测时段内污水平均流量 $2500 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,平均水温 $19.6 \text{ }^\circ\text{C}$,溶解氧浓度 $0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫化物浓度 $2.214 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸盐浓度为 $25.029 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和有机物(以 COD 计)浓度 $121.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

广州选取南国会所大院排水网,管材为砼管,管径为 0.60 m,检查井内水深 0.1 m,其污水液面距离井口 3 m.监测时段内污水平均流量为 $3200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,平均水温 $29.7 \text{ }^\circ\text{C}$,溶解氧浓度 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫化物浓度 $0.546 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸盐浓度 $93.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 COD 浓度 $54.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

兰州选取兰州交通大学教职工住宅区排水管,管材为砼管,管径为 0.40 m,检查井内水深 0.13 m,污水液面距离井口 1.78 m.监测时段内污水平均流量为 $2800 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,平均水温 $17.2 \text{ }^\circ\text{C}$,溶解氧浓度 $1.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫化物浓度 $1.175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸盐浓度 $39.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 COD 浓度 $293.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 不同城市 H_2S 溢出浓度监测结果分析

由图 1 可以看出,在相同监测时段内,昆明市居民区生活污水排水系统中 H_2S 的平均溢出浓度为 $14.236 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,高于兰州($5.689 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)和广州($6.418 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$).昆明在 8:00、13:00、17:00、20:00 时出现溢出浓度峰值,最大浓度出现在 13:00;广州在 8:00、12:00、16:00、20:00 时出现溢出峰值,20:00 达到一天的最大值($12.748 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$);兰州在 7:00、10:00、14:00、21:00 时出现溢出峰值,在 21:00 时达到一天的最大值($14.095 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$).表明不同区域城市污水排水系统中所产生的 H_2S 溢出浓度有差异,同时具有时段特征.用水高峰与非高峰时段是造成排水管道内污水水力紊流(或湍流)特征的主要影响因素,而水流的紊动动力是污水中 H_2S 溢出的主要动力之一^[11],上述 3 个不同区域的城市生活污水管道 H_2S 溢出浓度虽有差异,但是出现高峰值与低值的时段却相同,这也支撑了水力紊流是造成 H_2S 溢出浓度增大的主要因素的结论.

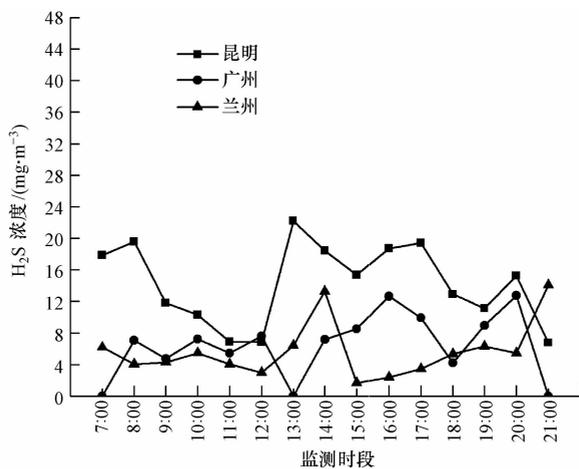


图 1 不同城市污水管道内 H_2S 浓度对比图

Fig. 1 The comparison of H_2S concentration in the sewers of different cities

2.2 不同城市 H_2S 溢出浓度结果的检验分析

为考察不同区域 H_2S 溢出浓度的分布规律,利用单样本 K-S 检验(表 1).其检验结果显示,广州区域 H_2S 浓度的均值为 4.727,标准方差为 3.032,K-S 的 Z 统计量为 0.628,对应的相伴概率为 0.826;兰州区域 H_2S 浓度的均值为 4.793,标准方差为 2.300,K-S 的 Z 统计量为 1.110,对应的相伴概率为

0.170;昆明区域 H₂S 浓度的均值为 13.033,标准方差为 4.706,K-S 的 Z 统计量为 0.605,对应的相伴概率为 0.858.可见 3 个城市的相伴概率均大于显著性水平 0.05,因此不能拒绝 H₀假设(样本来自的总体与正态分布无显著差异),表明 3 个城市污水排水系统中 H₂S 的溢出浓度具有相同的分布规律,即 3 个区域 H₂S 溢出浓度服从于正态分布.

表 1 H₂S 浓度的单样本 K-S 检验表

Table 1 One-Sample Kolmogorov-Smirnov test of H₂S concentration

		广州 H ₂ S 浓度	兰州 H ₂ S 浓度	昆明 H ₂ S 浓度
正态参数 ^{a,b}	样本数	15	15	15
	均值	4.727	4.793	13.033
	标准方差	3.032	2.300	4.706
最极端差别	绝对值	0.162	0.287	0.156
	正	0.140	0.287	0.124
	负	-0.162	-0.129	-0.156
	K-S 的 Z 统计量	0.628	1.110	0.605
	相伴概率	0.826	0.170	0.858

注: a 检验分布为正态分布, b 根据数据计算得到.

利用独立样本 *t* 检验对广州、兰州和昆明排水系统 H₂S 溢出浓度进行检验,其结果见表 2. 广州与兰州区域的总体方差 *F* 统计量的观察值为 0.252,其相伴概率 *P* 值为 0.620,大于其显著水平 0.05,不能拒绝 H₀假设(两总体方差之间无显著差异),可以认为两个城市排水系统中 H₂S 溢出浓度的方差无显著差异;其均值 *t* 统计量的观测值为 -0.061,其相伴概率为 0.952,大于其显著水平 0.05,不能拒绝 *t* 检验的 H₀假设(两总体均值之间无显著差异),即两个城市排水系统中 H₂S 溢出浓度的均值无显著差异;而且两样本均值差的 95% 置信区间跨 0,说明该两地区域 H₂S 溢出的平均浓度无显著差异. 由此表明,兰州和广州两区域 H₂S 浓度不具有显著差异. 同理可以看出广州与昆明、兰州与昆明的总体方差 *F* 统计量的相伴概率值分别为 0.030 和 0.016,均小于显著性水平 0.05,则可以认为广州与昆明、兰州与昆明排水系统中 H₂S 溢出浓度的方差有显著差异;其均值 *t* 统计量的相伴概率均为 0.000,均小于显著性水平 0.05,而且其均值差的 95% 的置信区间未跨 0,表明广州与昆明、兰州与昆明地区城市污水排水系统中 H₂S 溢出浓度的均值有显著差异,即广州与昆明、兰州与昆明的城市污水排水系统中 H₂S 溢出浓度具有显著差异.

表 2 H₂S 浓度的独立样本 *t* 检验

Table 2 Independent samples *t* test of H₂S concentration

		变异数方程的 Levene 检验		均值方程的 <i>t</i> 检验						
		<i>F</i> 值	相伴 概率值	<i>t</i> 值	自由度	双侧相伴 概率值	均值 差值	标准 误差值	差分的 95% 置信区间 下限 上限	
广州与	假定变异数相等	0.252	0.620	-0.061	28	0.952	-0.067	1.101	-2.322	2.189
兰州	假定变异数不相等			-0.061	27.997	0.952	-0.067	1.101	-2.322	2.189
广州与	假定变异数相等	5.239	0.030	-5.747	28	0.000	-8.307	1.445	-11.267	-5.346
昆明	假定变异数不相等			-5.747	23.916	0.000	-8.307	1.445	-11.290	-5.323
兰州与	假定变异数相等	6.536	0.016	-5.719	28	0.000	-8.240	1.441	-11.191	-5.289
昆明	假定变异数不相等			-5.719	23.765	0.000	-8.240	1.441	-11.215	-5.265

2.3 不同区域 H₂S 溢出浓度差异的影响因素分析

2.3.1 污水水质对 H₂S 溢出浓度的影响分析

溶解氧(DO)是溶解于水中的分子态氧,其含量的高低直接影响污水厌氧状态的程度.由图 2 可知,昆明生活污水排水系统中 DO 的平均浓度为 0.07 mg·L⁻¹,广州为 1.80 mg·L⁻¹,兰州区域为 2.17 mg·L⁻¹.由此可见,昆明污水排水系统中 DO 远低于广州和兰州,而兰州与广州两城市相差不大.

有机物(以 COD 计)是微生物生长繁殖的物质来源之一,而各微生物之间对有机物的竞争,也是造成 H₂S 溢出浓度差异的原因之一.通过图 3 可以看出,昆明和广州的 COD 变化不是很大,平均浓度分别为 146.57 mg·L⁻¹和 162.96 mg·L⁻¹,而兰州波动较大,其平均浓度为 315.75 mg·L⁻¹.在实测中发现,广

州和兰州均能监测到 CH_4 , 而昆明排水系统中未能监测到有 CH_4 (图 4), 并且广州区域污水排水系统中除了监测的第一个小时外, 均能连续监测到 CH_4 , 兰州区域从下午 14:00 开始能监测到有 CH_4 的产生, 且广州(平均浓度为 $0.95 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) 高于兰州(平均浓度 $0.39 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$).

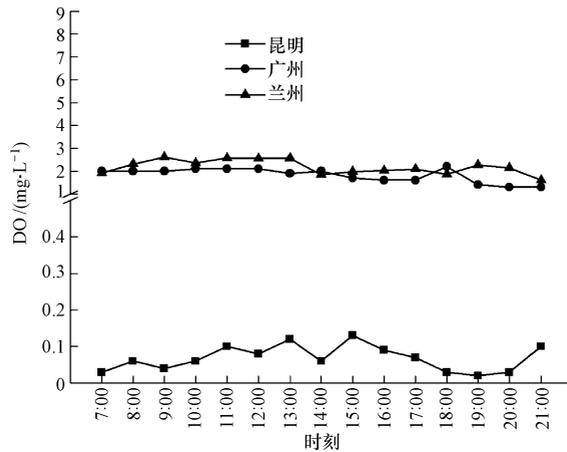


图 2 不同城市污水管道内 DO 浓度对比

Fig. 2 The comparison of DO concentration in the sewers of different cities

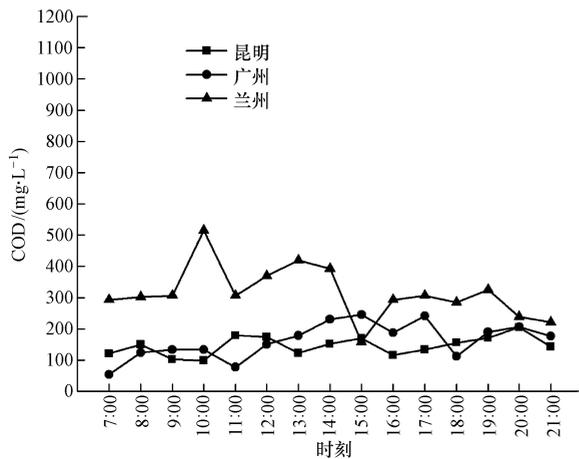


图 3 不同城市污水管道内 COD 浓度对比

Fig. 3 The comparison of COD concentration in the sewers of different cities

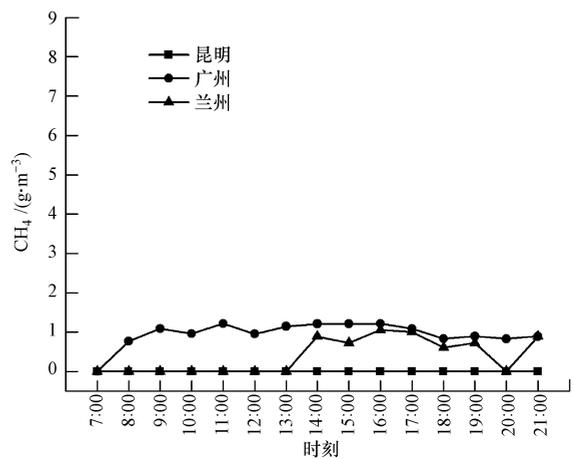


图 4 不同城市污水管道内 CH_4 浓度对比

Fig. 4 The comparison of CH_4 concentration in the sewers of different cities

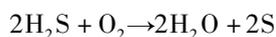
陈卫等人指出, 在厌氧环境下厌氧淤泥层中的硫酸盐还原菌 (SRB) 会将硫酸盐还原为 H_2S ^[11], 可见排水系统中硫酸盐含量的高低将直接影响 H_2S 气体产生量. 由图 5 可以看出, 广州排水系统中硫酸盐浓度与兰州相差不大, 其平均浓度分别为 $37.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $33.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 昆明为 $13.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 硫化物是 H_2S 气体溢出浓度高低的直接影响因子, 是污水排水系统中 SRB 还原硫酸盐的初级产物, 在污水的水流紊动作用下, 以 H_2S 气体的形式溢出到大气环境中. 通过图 6 可以看出, 广州和兰州排水系统中硫化物具有呈上升的相似变化趋势, 其平均浓度分别为广州 $1.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 兰州 $1.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而昆明则呈下降趋势, 其平均浓度为 $0.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

由 H_2S 浓度的独立样本 t 检验 (表 2) 结果表明, 兰州和广州排水系统 H_2S 溢出浓度没有显著差异, 而广州与昆明、兰州与昆明 H_2S 溢出浓度具有显著差异. 再由图 1 可以看出, 昆明排水系统 H_2S 气体溢出的平均浓度为 $14.236 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 远高于广州 ($6.418 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和兰州 ($5.689 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 两地. 相比之下, 广州和兰州污水中溶解氧浓度、硫酸盐浓度、硫化物浓度相差不大, 而昆明则远低于广州和兰州; 而广州和昆明的 COD 浓度相差不大, 兰州则远高于广州和昆明, 由此可推断, 污水排水系统中溶解氧浓度、硫酸盐浓度和硫化物浓度对 H_2S 气体影响较大. 其主要原因分析如下:

(1) 排水系统内表面、沉积物以及污水水体中都存在着大量的高活性微生物, 它们将污水中的有机

物作为底物进行复杂的物理、化学和生物的转化,在转化过程中消耗了大量溶解氧,使污水进入厌氧状态,从而为厌氧微生物如 SRB 等提供了生存条件. Bjerre 等人研究结果指出,污水中生物的转化过程与水体中悬浮微生物、管壁生物膜和沉积物有关,不管是好氧还是厌氧环境,均会发生有机物质的生物转化,过程与溶解氧浓度密切相关. 因此,溶解氧通常被看作是易生物降解基质去除的控制因素^[12].

污水中的溶解氧浓度与污水排水系统中的净空高度(即液面到井口的垂直距离)也有关. 检查井内污水液面到井口的距离是广州(3 m) > 兰州(1.78 m) > 昆明(1.42 m). 系统中净空高度的不同,致使其中所蕴含的 O₂ 浓度不同,将直接影响污水排水系统中 DO 浓度高低,进而导致排水系统中 H₂S 溢出浓度不同. 再者, H₂S 具有较强的还原性,在有阳光的室温条件下就能被氧化为水和单质硫^[13].



(2) 硫酸盐是硫酸盐还原菌的主要基质来源之一,其含量直接影响污水排水系统中 H₂S 气体的产生量. 而硫化物(在适宜的水温、pH 条件下主要以水合态 H₂S 形式存在)是硫酸盐还原的初级产物,在水流紊动时以 H₂S 气体形式溢出水面进入空气,其浓度高低直接影响 H₂S 气体溢出浓度的多少.

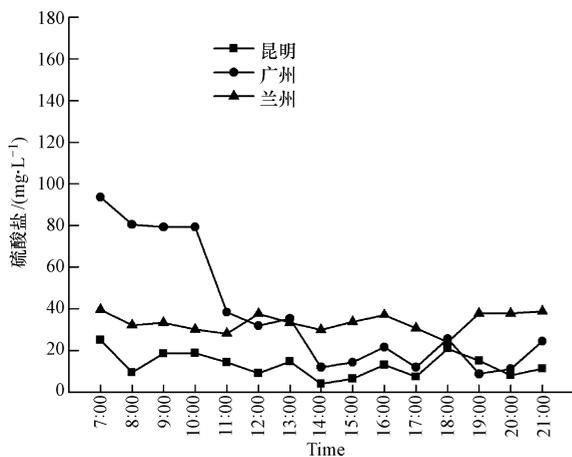


图5 不同城市污水管道内硫酸盐浓度对比

Fig. 5 The comparison of sulfate concentration in the sewers of different cities

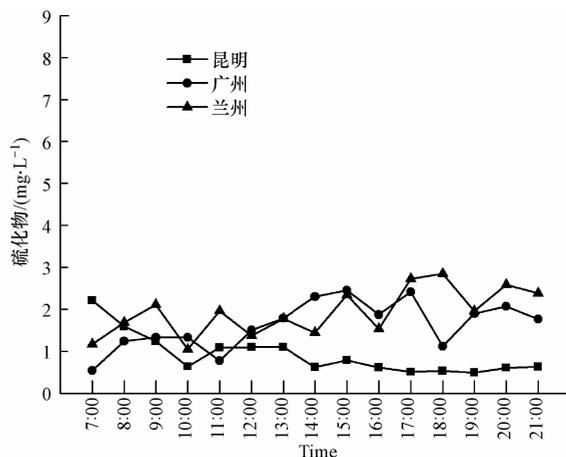


图6 不同城市污水管道内硫化物浓度对比

Fig. 6 The comparison of sulfide concentration in the sewers of different cities

2.3.2 污水流量对 H₂S 气体产排的影响分析

在昆明对 H₂S 溢出浓度监测的同时对污水管道内污水的流量进行监测,其结果见表 3.

表3 污水管道中流量与 H₂S 气体溢出浓度的相关性

Table 3 The correlation between flow and H₂S spilled concentration in sewers

日期	时间	流量/(L·h ⁻¹)	H ₂ S/(mg·m ⁻³)
2011 年 08 月 24 日	9:30	2542	12.582
	11:30	2297	10.305
	14:30	2880	11.09
	16:30	1134	4.528
	19:00	3600	16.182

由表 3 可以看出排水管道中 H₂S 的溢出浓度与管道内污水流量具有较大的关系. 在 19:00 时, H₂S 气体产排量达到最大值 16.182 mg·m⁻³, 而在下午 16:30 时其浓度最小为 4.528 mg·m⁻³. 通过调查可知, 该小区居民一天的用水高峰期大致是 8:00、13:00、19:00 前后时段, 用水高峰时段也是 H₂S 气体溢出浓度出现峰值的时段. 这是由于间歇性的流量变化导致水流湍流程度加剧, 进而促进 H₂S 气体从液相到气相的扩散, 这与陈卫等人的研究结论相符^[11].

3 结论

(1) 不同区域污水排水系统中 H₂S 的产生浓度与人们日常生活习惯密切相关并具有时段特征.

(2) 单样本 K-S 检验结果表明,不同区域城市 H₂S 溢出浓度具有相同的溢出规律,即近似服从于正态分布. 独立样本的 *t* 检验结果表明,不同区域城市污水排水系统中,广州与兰州 H₂S 的溢出浓度没有显著差异;而广州与昆明、兰州与昆明的 H₂S 溢出浓度具有显著差异.

(3) 不同区域的污水排水系统污水中的溶解氧浓度、硫化物浓度、硫酸盐浓度和污水紊流程度对 H₂S 气体溢出浓度影响较大.

参 考 文 献

- [1] Dan Firer, Eran Friedler, Ori Lahav. Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts : Comparison between theoretical and experimental results and practical implications [J]. Science of the Total Environment, 2008, 392 :145-156
- [2] Oriol Gutierrez, Janani Mohanakrishnan, Keshab Raj Sharma, et al. Evaluation of oxygen injection as a means of controlling sulfide production in a sewer system[J]. Water Research, 2008, 42 :4549-4561
- [3] 陆永生, 胡龙兴, 陈玮. 下水道——污水处理的良好场所. 水世界——中国城镇水网[EB/OL]. [2010-9-13] <http://www.Chinacitywater.org>.
- [4] US EPA. Process design manual for sulfide control in sanitary sewer systems, 1974
- [5] Hvitved-Jacobsen. Sewer systems and processes. In sewer processes-microbial and chemical process engineering of sewer networks [M]. CRC Press, Boca Raton, 2002a
- [6] Mohanakrishnan J, Gutierrez O, Meyer R L, et al. Nitrite effectively inhibits sulfide and methane production in a laboratory scale sewer reactor [J]. Water Research, 2008, 43:3961-3971
- [7] Lishan Zhang, Jürg Keller, Zhiguo Yuan. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing[J]. Water Research, 2009, 42:4123-4132
- [8] Guangming Jiang, Keshab Raj Sharma, Albert Guisasaola, et al. Sulfur transformation in rising main sewers receiving nitrate dosage [J]. Water Research, 2009, 43:4430-4440
- [9] Oriol Gutierrez, Donghee Park, Keshab Raj Sharma, et al. Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms [J]. Water Research, 2009, 43:2549-2557
- [10] Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. Odour measurements for sewage treatment works [J]. Water Research, 2001, 35:579-597
- [11] 陈卫, 宋佩娣, 郑兴灿等. 污水系统中导致硫化氢中毒的影响因素与控制措施[J]. 给水排水, 2006, 32:15-19
- [12] Bjerre H L, Hvitved-Jacobsen, Heesen D. Transformations of wastewater organic matter in sewers[J]. Wat Sci Tech, 1995, 31(7) :201-212
- [13] 陈中元. 含硫臭味污染气体的危害和防治[J]. 贵州化工, 2005, 6:32-34

Overflow concentration of H₂S in different regional cities' sewer systems

HUANG Jianhong^{1,2} ZHOU Xinyun^{1,2} ZHOU Yu^{1,2} NING Ping^{1*}
 YANG Liping² XU Zhencheng² GUO Qingwei²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China;

2. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou, 510655, China)

ABSTRACT

This paper aims to provide a reference of control and governance of urban sewer system in different regional cities by comparing and monitoring the overflow concentration of H₂S, parameters of pipeline and water-quality indicators in sewer systems of Guangzhou, Lanzhou and Kunming. The results showed that in different regional cities the H₂S concentrations of the sewer systems were closely related to the people's daily habits and had periodical features. In the same monitoring period, the overflow concentrations of H₂S in different regional cities were related to dissolved oxygen (DO), organic matter concentration, sulfide concentration, sulfate concentration and wastewater flow rates. Results of One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test showed that the overflow concentrations of H₂S in the sewer system of different regional cities were with the same distribution law and approximated with Normal Distribution. The independent sample *t*-test results showed that the overflow concentrations of H₂S between Guangzhou and Lanzhou had no significant difference, but those between Guangzhou, Lanzhou and Kunming were significantly different.

Keywords: H₂S, overflow concentration, One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test, Normal Distribution, Independent Sample Test.