

硝酸钙对深圳河底泥臭味及生物化学特性的影响

陈磊¹, 王凌云¹, 刘树娟¹, 张锡辉¹, 胡江泳², 陶益¹

(1. 清华大学深圳研究生院 环境工程与管理研究中心, 518055 广东 深圳;

2. 新加坡国立大学 环境科学与工程部, 119260 新加坡)

摘要: 为确定合适的硝酸钙剂量,研究了硝酸钙对底泥酸挥发性硫化物(AVS)的控制效果以及底泥总有机碳(TOC)、氧化还原电位(ORP)、pH、含水率、氨氮和生物活性等的变化趋势. 结果表明:湿泥硝氮投加量达 1.27 g/kg, AVS 的去除率在第 14 天可达 97%,其投加量的增加不影响 AVS 的去除效率,但更高的投加量会使处理效果保持更长的时间;硝氮投加量达 1.58 g/kg,底泥 ORP 可升高至 -100 mV;硝氮投加量达 2.53 g/kg,底泥 pH 显著降低;硝酸钙会引起底泥氨氮质量分数增加,降低底泥微生物活性. 适宜的硝氮范围为 1.58 ~ 2.22 g/kg(0.70 ~ 0.98 g/g S).

关键词: 硝酸钙;酸挥发性硫化物;生物化学特性;底泥;臭味

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)06-0107-07

Effect of calcium nitrate on odor and properties of chemistry in sediment of Shenzhen River

CHEN Lei¹, WANG Lingyun¹, LIU Shujuan¹, ZHANG Xihui¹, HU Jiangyong², TAO Yi¹

(1. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, 518055 Shenzhen, Guangdong, China; 2. Division of Environmental Science and Engineering, National University of Singapore, 119260 Singapore)

Abstract: For the purpose of appropriate nitrate dosage, experiment was conducted to evaluate the performance of control of acid volatile sulfide (AVS) with calcium nitrate and to investigate the changes of related properties including total organic carbon (TOC), redox potential (ORP), pH, water content, ammonia nitrogen and bioactivity. Injection dosage of nitrate-nitrogen at 1.27 g/kg fresh sediment can obtain 97% removal of AVS in 14 days. There was no affect of increase of nitrate-nitrogen dosage on removal efficiency of AVS, and higher nitrate-nitrogen dosage could keep treatment effect stable for a longer time. ORP increased significantly to -100 mV when injection dosage of nitrate-nitrogen was more than 1.58 g/kg fresh sediment. The nitrate-nitrogen dosage more than 2.53 g/kg fresh sediment resulted in significant decline of pH value, and the nitrate led to increasing in ammonia nitrogen and decreasing in sediment micro-bioactivity. The appropriate range of nitrate - nitrogen dosage is from 1.58 to 2.22 g/kg fresh sediment (0.70 - 0.98 g/g S).

Key words: calcium nitrate; acid volatile sulfide; properties of biochemistry; sediment; odour

深圳河是香港与深圳的界河,作为一条城市河流,其在深圳快速发展的同时,成为纳污的重要

场所. 大量污染物(有机物、重金属及氮磷等)富集于河底,导致深圳河底泥呈现黑臭的状态. 尤其是在落潮期间,臭气的释放更加明显,破坏了水体周边环境,降低了水体景观价值,而且释放到空气中的臭气会危害沿岸居民的健康. 调查表明,硫化氢(H₂S)是深圳河底泥臭气的主要成分,其主要来自厌氧条件下硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)对硫酸盐的还原^[1-2];而酸挥发性

收稿日期: 2012-05-07.

基金项目: 国家重大科技专项(2009ZX07423);水利部公益项目(201201033);深圳市科技创新委项目(CXB201005250040A).

作者简介: 陈磊(1983—),男,博士研究生;

张锡辉(1964—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 陈磊, cldm2008@gmail.com.

硫化物(acid volatile sulfide, AVS),即沉积物中通过酸处理能够释放出 H_2S 的硫化物,通常作为衡量底泥 H_2S 生成潜力的指标. 1929 年和 1932 年, Almon^[3] 和 Carpenter^[4] 等分别报道了利用硝酸钠可以有效控制河流中硫化氢产生的臭味. 到目前为止,投加硝酸盐控制 H_2S 的方法已经广泛应用于石油工业^[5-7]、污水厂^[8-11] 和污水管网^[12] 等行业,以解决 H_2S 所引起的一系列问题,如原油和天然气的污染,管道和设备的腐蚀、臭味等. 并且,采用硝酸盐消除底泥臭味的技术在香港城门河、避风塘和启德机场明渠等修复工程中得到应用,并取得良好的工程效果.

硝酸盐可以作为电子受体,提供化和态的氧,促进底泥中反硝化细菌的大量繁殖,一方面抑制 SRB 的生长,另一方面将底泥中的硫化物氧化为硫酸盐,从而达到消除臭味的目的^[7,13]. 底泥中反硝化过程产生的氧化物(NO 和 N_2O 等)增加了其氧化还原电位(redox potential, ORP)^[14-15],促使底泥从厌氧状态向缺氧状态转变;当氧化还原电位升高到 -100 mV 时, H_2S 不能生物生成;有些中间产物同时会对 SRB 产生抑制作用. 有研究表明,硝酸钙会促进富营养水体底泥有机物的降解,同时会促进氨氮的释放;硝酸钙投加量越多,底泥有机质降解得越多,氨氮的释放速率越快^[16]. 本文采用硝酸钙作为氧化剂,针对深圳河黑臭底泥,研究了不同硝酸钙剂量对底泥 AVS 控制效果的差异,同时考察 AVS 控制过程中 pH、ORP、总有机碳(total organic carbon, TOC)、氨氮和微生物活性等底泥生物化学特性的变化趋势以及各特性间的相关性,确定合适的硝酸钙投加剂量,为工程实践提供指导.

1 实 验

1.1 样品采集

底泥和上覆水采集地点为深圳河罗湖桥水域. 使用范文抓斗式采样器采集表层底泥,装入密封袋. 另外采集未扰动的河水作为试验的上覆水,保存于棕色玻璃瓶中,用封口膜(PARAFILM)密封. 密封好的底泥和水样立即送至实验室并保存于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱.

1.2 硝酸钙剂量设置

一般来说,硫化物氧化为硫所需要的硝氮为 $0.18\sim0.44\text{ g/g}$ ^[17],但是会因有机物、生物活性以及离子强度等因素的不同而改变. 当 H_2S 去除率达 $90\%\sim100\%$ 时,硝氮的实际需要量为 $0.6\sim4.5\text{ g/g}$ ^[12].

实验设 1 个对照和 7 个处理组. 对照组不投加硝酸钙,7 个处理组分别投加不同剂量的硝酸钙. 硝酸钙的剂量根据底泥 AVS 氧化还原当量的不同质量分数为低 (80% 、 100%)、中 (120% 、 140%) 和高 (160% 、 180% 、 200%) 共 7 个处理剂量;其经验计算公式为: $w_{\text{N}} = k \times w_{\text{AVS}} \times \rho_{\text{湿泥}} \times 8/5 \times 14/32$. 式中: w_{N} 表示底泥中硝氮的质量分数, mg/kg ; w_{AVS} 表示底泥中 AVS 的质量分数, mg/kg ; k 为百分比例; $\rho_{\text{湿泥}}$ 表示底泥的密度;8 表示 HS^- 被氧化为 SO_4^{2-} 化合价升高 8 价;5 表示 NO_3^- 被还原为 N_2 化合价降低 5 价.

处理组湿泥硝氮投加量由低到高分别为 1.27 、 1.58 、 1.90 、 2.22 、 2.53 、 2.85 和 3.17 g/kg ,其转化为单位质量 AVS(以单质 S 计算)的硝氮质量分数则为 $0.56\sim1.40\text{ g/g}$.

1.3 取样方法和检测指标

去除底泥样品中的砾石及植物残体等杂物并均一化,将硝酸钙缓缓注入到底泥中并搅拌均匀. 为了避免取样过程中空气进入而影响实验结果,按照 5 次取样计,每一种硝酸钙剂量的底泥分装到 5 个 250 mL 棕色广口瓶. 将 180 mL 底泥装入 250 mL 棕色广口瓶,缓慢加入上覆水至微微溢出,盖上瓶塞并用封口膜密封,用锡纸包裹并静置于暗处. 整个加样过程均保持氮吹状态,以保证实验过程不受空气影响.

分别在硝酸钙投加后的第 3、5、7、14、21 天取样. 实验中测定的参数包括底泥 AVS、TOC、ORP、pH、氨氮和微生物活性. 每次取样过程中,先用塑料注射器将上覆水转移至 50 mL 塑料离心管,保存于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱. 上覆水全部转移后,在氮吹条件下,迅速混匀底泥样品,然后用 50 mL 注射器抽取 30 mL 底泥并密封,保存于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱.

1.4 分析方法

采用酸化-吹气法处理底泥使其所含的 AVS 转化为 H_2S 挥发出来,用 0.5 mol/L 氢氧化钠作吸收液收集挥发的 H_2S ,用对氨基二甲基苯胺光度法(Shimadzu UV-2450)测定^[18]. 为了保证测定结果准确性,对于底泥硫化物测定,每 10 个样品做 3 次加标回收实验,保证仪器及显色剂稳定性.

底泥总有机碳质量分数(TOC)采用重铬酸钾容量法(精准滴定管)进行测定;底泥浸提液中氨氮质量分数采用纳氏试剂分光光度法测定^[18]. 氧化还原电位和 pH 的测定采用哈希 HQ40d 多参数水质分析仪(MTC30103 和 PHC30103 复合电极).

底泥的微生物活性采用荧光素双醋酸酯法 (fluorescein diacetate, FDA) 进行测定: 称取 2 g 底泥样品于 100 mL 广口三角烧瓶, 加入 50 mL 已灭菌的磷酸缓冲液 (pH = 7), 于摇床 (30 ℃、200 r/min) 中分散 15 min, 之后加入 1 mL FDA 溶液 (2 g/L), 于摇床 (30 ℃、200 r/min) 中培育 1.75 h, 在 490 nm 波长处测定吸光度, 计算单位质量底泥样品的荧光素质量分数。

2 结果与分析

2.1 底泥的背景值

投加硝酸钙之前, 测定均一化后底泥的生物化学特性指标。底泥的 pH 和 ORP 分别为 7.38 和 -202.5 mV; TOC、干泥氮和 AVS 的质量分数分别为 3.3%、606.67 mg/kg 和 2261.64 mg/kg; 荧光素质量分数用以表示底泥微生物活性, 为 101.93 mg/kg。底泥的含水率和密度分别为 56.09% 和 1.34 kg/L。

2.2 酸挥发性硫化物 (AVS) 去除效果

图 1 为深圳河底泥投加硝酸钙前后 AVS 的变化。在实验期间, 对照组底泥的 AVS 没有明显变化, 在 2 000 ~ 2 300 mg/kg 波动。投加硝酸钙后, 与对照组相比, 各处理组 AVS 质量分数显著下降。在硝酸钙处理第 21 天, 中剂量的 2 个处理组 (1.90 和 2.22 g/kg) 底泥 AVS 质量分数分别降低到 7.25 和 3.81 mg/kg, 去除率达 99% 以上。在硝酸钙处理第 14 天, 低剂量的 2 个处理组 (1.27 和 1.58 g/kg) 底泥 AVS 质量分数分别为 49.31 和 12.13 mg/kg, 去除率均达 98%; 在第 21 天, 2 个处理组底泥 AVS 质量分数略微上升, 分别为 62.72 和 39.84 mg/kg。在硝酸钙处理第 21 天, 高剂量的 3 个处理组 (2.53、2.85 和 3.17 g/kg) 底泥 AVS 质量分数分别为 31.70、52.29 和 40.60 mg/kg, 去除率均达 98%。硝酸盐的加入会增加底泥中硝酸盐还原菌的生物活性, 抑制 SRB 的生长, 而一些硝氮还原菌 (如 *Thiobacillus denitrificans*、*Thiomicrospira denitrificans* 和 *Beggiatoa* 菌属中的一些菌种等^[19-20]) 能够氧化 S^{2-} 从而去除 AVS。

在硝酸钙投加后的 14 d 内, 处理组底泥的 AVS 随处理时间的增加均显著降低, 之后各处理组底泥 AVS 质量分数没有显著变化。这表明各处理组在 14 d 均已达到 AVS 控制效果, 去除率达 96% 以上, 硝酸钙剂量的不同对 AVS 的平均去除速率没有显著影响。

对于不同处理组, 在处理 14 d 内 AVS 去除速

率的变化并不完全一致。在处理第 3 天, 2.53 g/kg 处理组 AVS 降解最快, 去除率达 50%, 1.90 g/kg 处理组去除率次之, 达 41.6%, 2.85 g/kg 处理组去除率最低, 为 28%, 其余各组 AVS 去除率为 32% 左右; 在处理第 3 ~ 7 天, 低剂量处理组 AVS 去除速率保持不变, 中剂量处理组 AVS 去除速率略有降低, 高剂量处理组 AVS 去除速率减慢; 在处理第 7 ~ 14 天, 高剂量处理组 AVS 去除速率升高, 低中剂量处理组中除了 2.22 g/kg 处理组 AVS 去除速率保持不变之外, 其余各组 AVS 去除速率降低。总之, 在处理 7 d 内, 低剂量处理组 AVS 去除速率要高于高剂量处理组; 在处理第 7 ~ 14 天, 后者的 AVS 去除速率上升, 前者的 AVS 去除速率下降, 并且后者高于前者。

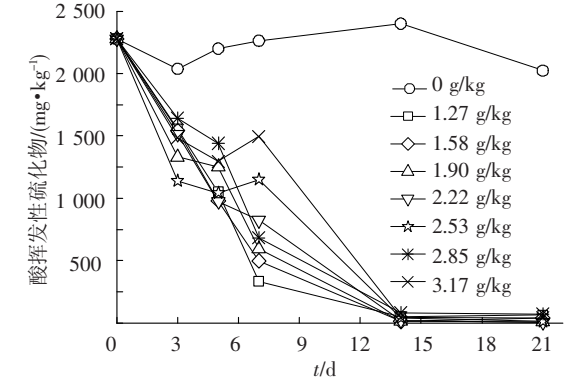


图 1 底泥酸挥发性硫化物变化

2.3 总有机碳质量分数的变化

图 2 为投加硝酸钙前后底泥 TOC 质量分数的变化。实验期间, 对照组底泥 TOC 质量分数在 3.24% ~ 3.52% 波动。投加硝酸根以后, 处理组底泥 TOC 质量分数上升, 在第 7 天达到最大值, 按硝氮剂量由低到高分别为 3.67%、3.70%、3.62%、3.63%、3.65%、3.80% 和 3.68%; 而后, TOC 质量分数略微下降。组间比较表明, 实验期间内, 各处理组 TOC 质量分数与对照组相比没有明显变化, 各处理组间的 TOC 质量分数也没有明显差别。林建伟等^[16]对富营养水体底泥的研究认为, 硝酸钙的加入会促进底泥有机物的降解, 加入的硝酸钙量越多, 有机物降解得越多。但在本实验中, 硝酸钙的加入并没有促进底泥有机物的降解, 即使硝氮剂量增加, 有机物也没有明显的降解趋势。

硝酸根加入后, 硝酸盐还原菌逐渐转变为底泥微生物群落中的优势菌群。在本实验中, 这类细菌主要可能是化能自养菌, 其将 NO_3^- 的还原与 S^{2-} 的氧化相耦合获得生长所需的能量。在此过程中, 底泥中的无机碳 (如 CO_3^{2-}) 被微生物吸收

转化为生物体内的有机组分. 因此, 这种生物过程并不能降低底泥中有机碳的质量分数, 反而会引起有机碳质量分数的增加; 同时, 有机物厌氧降解菌群的生长会被占优势的硝酸还原菌以及中间产物(NO 、 N_2O 、 NO_2^- 等)所抑制. 有机物分子量分布的不同尤其是小分子有机物(如乙酸、乳酸等)的缺少也可能是有机物没有明显降解的原因.

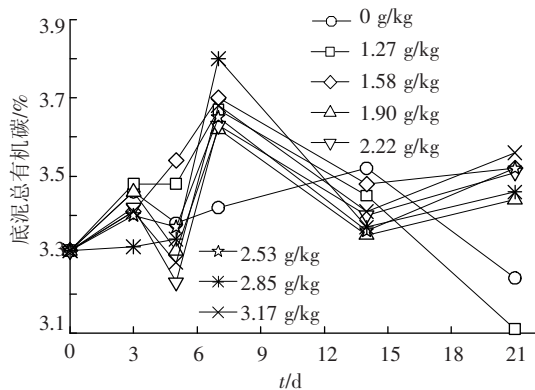


图2 底泥总有机碳变化

2.4 氨氮的转化与释放

图3为投加硝酸钙前后氨氮质量分数的变化. 实验期间, 对照组底泥的氨氮质量分数由606.67 mg/kg下降到533.31 mg/kg, 而与此同时上覆水中的氨氮由16.76 mg/L显著升高至156.84 mg/L. 氨氮向上覆水中的释放可能是对照组底泥氨氮质量分数下降的主要原因. 与对照组相比, 各处理组底泥的氨氮质量分数均显著增加, 在硝酸钙处理第3天氨氮质量分数明显高于之后, 按硝氮剂量由低到高分别为700.30、730.33、731.05、810.71、791.99、759.07和740.55 mg/kg; 在硝酸盐处理第3~5天, 氨氮质量分数明显降低; 在之后的实验期间, 各处理组氨氮质量分数没有明显的变化. 整个实验期间, 各处理组氨氮质量分数均明显高于对照组. 硝酸钙会引起底泥氨氮质量分数的增加, 但其剂量的增大并不能提高氨氮的增幅.

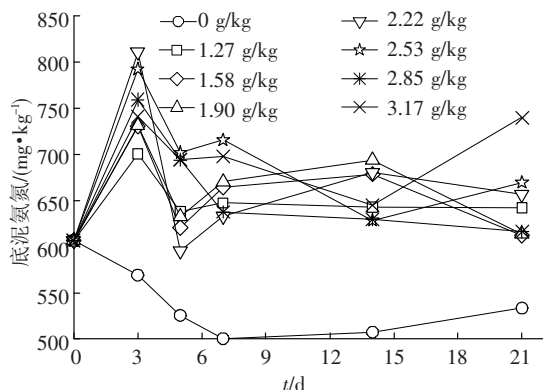


图3 底泥氨氮变化

在 S^{2-} 富集的底泥中, NO_3^- 会刺激硝氮异化

还原为氨(dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA)细菌的生长, 可能导致了底泥中氨氮质量分数的增加; 而生物硝化过程以及氨氮向上覆水中的释放可能是处理组底泥氨氮质量分数下降的原因.

由图4可以看出, 底泥氨氮质量分数的增加会使更多的氨氮释放到上覆水中. 因此, 硝酸钙修复底泥的过程中, 氨氮的释放会引起水体富营养元素的增加, 从而可能导致一定的环境生态风险.

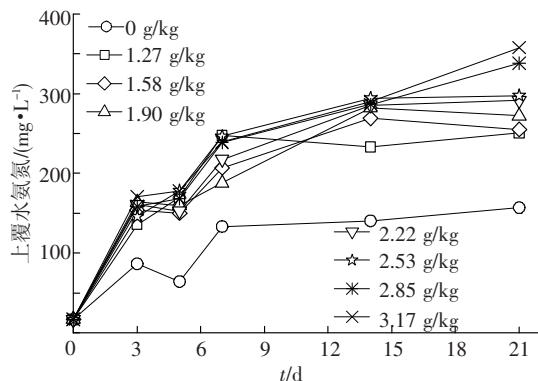


图4 上覆水氨氮变化

2.5 pH、氧化还原电位和含水率的变化

图5、6是实验期间底泥pH和ORP变化情况. 对照组底泥pH在7.13~7.65波动. 对于高剂量处理组来说, 其底泥pH与对照组相比明显降低, 最低至6.88(3.166.17 mg/kg处理组); 低剂量和中剂量处理组pH降低, 但与对照组相比没有显著差别. 这表明较低的硝酸钙剂量(1.27~2.22 g/kg)并不会明显改变底泥的pH, 而当硝氮剂量达2.53 g/kg, 底泥pH会明显降低, 并且随着剂量的增大, pH的降低幅度越大. 试验中, AVS被氧化为硫酸盐可能是pH降低的原因^[20].

对照组的ORP一直处于-200 mV左右. 硝氮质量分数达1.58 g/kg及以上, 处理组ORP在实验期间从-202.5 mV升高到-100 mV左右; 处理组(1.27 g/kg)ORP在第14天升高到-127.3 mV, 而在第21天降低到-172.4 mV. SRB生长所适宜的ORP范围为-150至-220 mV, 较高的ORP能够抑制硫酸还原菌的生长. Jenneman等认为 NO 和 N_2O 等硝酸盐还原的中间产物增加了底泥的ORP^[15]. 方差分析表明, 各处理组间ORP差异无统计学意义, 硝氮的增加并不会提高ORP的增幅, 但更多的硝氮有利于减缓ORP降低的速率, 从而对SRB的抑制时间更长. ORP与AVS有较强的相关性, 相关系数为-0.736. 反硝化过程对AVS的去除以及该过程中产生的 NO 和 N_2O 等中间产物可能是ORP升

高的主要原因。

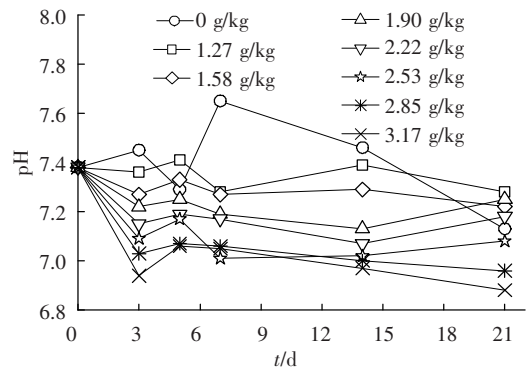


图 5 底泥 pH 的变化

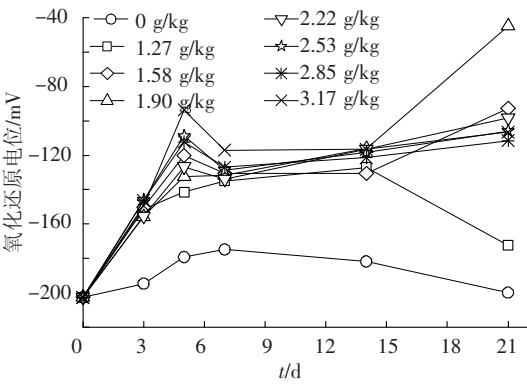


图 6 底泥氧化还原电位的变化

2.6 底泥微生物活性变化

图 7 是实验期间底泥微生物活性的测试结果. 底泥微生物活性用底泥浸提液的 FDA 水解反应能力表示, 水解产物荧光素质量分数越高表明浸提液中水解酶的活性越高, 微生物活性也越高. 实验期间, 对照组的干泥荧光素质量分数没有明显变化, 保持在 100 mg/kg 左右. 各处理组荧光素质量分数在实验期间呈缓慢下降的趋势; 在处理第 21 天分别降至 72.6、72.5、64.5、66.2、71.2、79.7 和 78.1 mg/kg. 与对照组相比, 各处理组的荧光素质量分数均显著降低. 因此, 硝酸钙的加入会导致底泥微生物活性的降低. 方差分析表明, 各处理组的 FDA 质量分数差异无统计学意义, 这表明硝酸钙剂量的增大对微生物活性的降低没有显著影响.

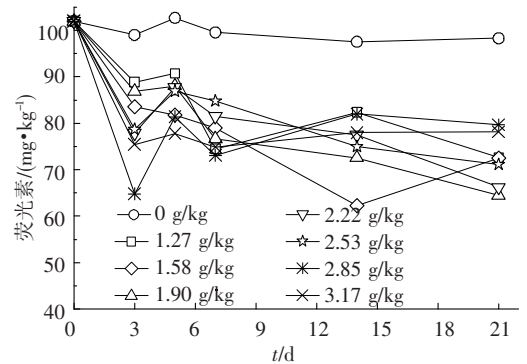


图 7 底泥微生物活性变化

FDA 水解酶主要是酯酶、蛋白酶和脂肪酶等非专一性酶. 硝酸盐还原过程中会产生并累积 NO_2^- 、 NO 和 N_2O 等有毒物质, 会降低上述 FDA 水解酶的活性, 从而抑制细菌的生长. 但对于硝酸盐还原菌, 由于其存在相应的还原酶, 能够降低这些有毒物质对自身的毒害, 其微生物活性并不会降低. 因此, 加入硝酸钙可能会引起非硝酸盐还原菌活性的降低, 抑制其生长繁殖.

3 讨 论

3.1 微生物菌群的变化与生化特性

硝氮加入底泥后会刺激硝酸盐还原菌的生长. 本实验中, 硝酸盐的还原主要是通过 2 种生物途径, 一是反硝化生物途径, 另一种是 DNRA 生物途径. 而这 2 种生物途径都可以利用 S^{2-} 作为电子供体与 NO_3^- 的还原相耦合获得能量供给细菌的生长; 前者在将 S^{2-} 氧化为 S 或 SO_4^{2-} 的同时将 NO_3^- 被还原 N_2 , 后者在氧化 S^{2-} 的同时将 NO_3^- 还原为 NH_4^+ . 研究表明, 高 H_2S 质量分数和较低的 ORP 都会促进 DNRA 生物途径; 另外, 有机物的可获得性 (如乙酸、葡萄糖等小分子有机物) 也是 DNRA 生物途径的影响因素^[21]. 因此, 反硝化 - 硫氧化细菌 (nitrate reduction-sulfide oxidation bacteria, NR-SOB) 和 DNRA 细菌是底泥中 AVS 降解的主要原因^[22]. NR - SOB 菌群和 DNRA 菌群对不同剂量硝氮的响应差异以及对 SRB 抑制程度的不同可能是导致 AVS 去除速率不同的原因.

NR - SOB 细菌和 DNRA 细菌的大量生长繁殖, 将底泥中无机碳转化为生物体的有机组分或利用有机物做为营养成分. 因此, 在硝酸钙处理 7 d 内, 底泥 TOC 质量分数稍微升高; 而随着 AVS 和硝氮质量分数的降低, NR - SOB 和自养 DNRA 菌群优势度下降, 其他硝酸盐还原菌及有机物降解菌群活性增加; 另外, S^{2-} 与有机物相比可能优先作为硝酸盐还原菌的电子供体, 而当 S^{2-} 较低时, 并不能完全抑制有机物参与竞争电子供体. 这可能是实验期间 TOC 质量分数略微降低的原因.

DNRA 细菌的大量生长繁殖会产生大量的氨氮. 在硝氮投加的前期, SRB 可能没有完全被抑制, 其可以利用 NO_3^- 作为电子受体将其还原为 NH_4^+ , 因此, 底泥氨氮质量分数明显升高. 随着 AVS 质量分数的降低以及 ORP 的升高, DNRA 细菌的活性被抑制, SRB 的活性也被反硝化细菌完全抑制, 底泥氨氮质量分数增加减缓. 由于氨氮向上覆水的释放以及可能存在的硝化过程, 底泥氨

氮质量分数没有明显变化。

3.2 硝氮剂量与生态风险

对于低剂量处理组, AVS 在第 21 天的质量分数分别为 62.72 和 39.84 mg/kg, 要高于第 14 天的质量分数, 这可能意味着剩余的硝氮 (28.6 和 89.5 mg/L) 已经不能完全抑制 SRB 的生长。并且 1.27 g/kg 处理组的 ORP 在第 21 天已经降到 -172.4 mV, 可以满足硫酸还原菌生长的需求。因此, 尽管硝氮投加量为 1.27 g/kg 能够去除 97% 以上的 AVS, 并不能够使这种处理效果保持更长的时间; 而硝氮质量分数为 1.58 g/kg 及以上时, 过剩的硝氮对硫酸还原菌有更长时间的抑制作用, 从而使处理效果维持更长的时间。

当硝氮质量分数达 2.53 g/kg 及以上时, 底泥 pH (6.88 ~ 7.08) 明显降低。pH 的降低本身可能并不影响底泥微生物活性 (相关系数为 0.521), 但是 pH 的降低以及 ORP 的升高 (本实验中从 -202.5 至 -100.0 mV) 会促进底泥中多种重金属 (Pb、Ca、Mg、Al 和 Zn 等) 的释放^[23]。投加硝氮引起的氨氮增加以及可能导致的重金属释放会造成底泥和水体的环境生态风险, 而这也是利用硝酸盐原位处理河流臭味中应密切关注的问题。

当硝氮投加量充足时, 其投加量越大, 处理效果保持的时间可能越长, 同时会引起 pH 的下降、氨氮质量分数的升高和重金属的释放, 从而导致环境生态风险。因此, 硝酸钙的剂量应在确保满足臭味控制的条件下, 尽量减少造成的生态风险。

4 结 论

1) 硝酸钙能够有效去除河流底泥 AVS, 适宜的投加量为 1.58 ~ 2.22 g/kg; 底泥 AVS 去除率达 97% 以上, 并能使处理效果保持较长的时间。当硝氮质量分数为 1.27 g/kg 时, 也可以达到去除 AVS 的目的, 但处理效果不能够保持; 更高的硝氮投加量 (2.53 ~ 3.17 g/kg) 能够使处理效果保持更长时间。

2) 在 AVS 控制过程中, 底泥的 pH、ORP、氨氮质量分数发生相应变化。当硝氮投加量较高 (2.53 ~ 3.17 g/kg) 时, 底泥 pH 显著降低。投加硝氮后, 底泥的氨氮质量分数在处理前期会增加, 导致更多的氨氮释放到上覆水中。底泥 ORP 会因硝酸钙的加入而显著升高, 当硝氮投加量达 1.58 g/kg 及以上时, ORP 可以升高到 -100 mV; 高剂量的硝氮可以使升高的 ORP 保持更长的时间。

3) 硝氮的投加会对底泥不同微生物菌群的生物活性产生不同的影响。硝酸盐还原菌会因硝氮的加入而转变为优势群落; 其他类型的细菌会被反硝化细菌及反硝化中间产物所抑制。

参考文献

- [1] PFENNIG N, WIDDEL F, POSTGATE J R. The bacteria of the sulfur cycle [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 1982, 298(1093): 433-441.
- [2] ALMON L F. Treatment of industrial waste from paper mills and tannery on Neponsit River [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1929, 21(3): 216-221.
- [3] HUBERT C, NEMATI M, JENNEMAN G, *et al.* Containment of biogenic sulfide production in continuous upflow packed-bed bioreactors with nitrate or nitrite [J]. *Biotechnology Progress*, 2003, 19(2): 338-345.
- [4] CARPENTER W T. Sodium nitrate used to control nuisance [J]. *Water Works Sewerage*, 1932, 79: 175-176.
- [5] ECKFORD R E, FEDORAK P M. Using nitrate to control microbially-produced hydrogen sulfide in oil field waters [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 151: 307-340.
- [6] NEMATI M, JENNEMAN G E, VOORDOUW G. Mechanistic study of microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2001, 74(5): 424-434.
- [7] MYHR S, LILLEBØ B L, SUNDE E, *et al.* Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column by nitrate injection [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 58(3): 400-408.
- [8] JEFFERSON B, HURST A, STUETZ R, *et al.* A comparison of chemical methods for the control of odours in wastewater [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2002, 80(2): 93-99.
- [9] BORIES A, SIRE Y, COLIN T. Odorous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation in ponds [J]. *Water Science and Technology*, 2005, 51(1): 129-136.
- [10] GARCIA de L J, CORZO A, GONZALEZ J M, *et al.* Nitrate promotes biological oxidation of sulfide in wastewaters: experiment at plant-scale [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 93(4): 801-811.
- [11] GARCIA de L J, CORZOA A, PORTILLO M C, *et al.* Nitrate stimulation of indigenous nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacterial community in wastewater anaerobic biofilms [J]. *Water Research*, 2007, 41

- (14): 3121–3131.
- [12] ZHANG Lehua, SCHRYVER de P, GUSSEME de B, *et al.* Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review [J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 1–12.
- [13] LENS P, VISSER A, JANSSEN A, *et al.* Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998, 28(1): 41–88.
- [14] ANITA J T, SARA E, JULIA M F, *et al.* Effect of nitrate injection on the microbial community in an oil field as monitored by reverse sample genome probing [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(5): 1785–1793.
- [15] NEMATI M, JENNEMAN G E, VOORDOUW G. Impact of nitrate-mediated microbial control of souring in oil reservoirs on the extent of corrosion [J]. *Biotechnology Progress*, 2001, 17(5): 852–859.
- [16] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 硝酸钙对底泥有机物及氮磷迁移循环的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 58–63.
- [17] YANG W, VOLLERTSEN J, HVITVED-JACOBSEN T. Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks[J]. *Water Science and Technology*, 2005, 52(30): 191–199.
- [18] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] VOORDOUW G, ARMSTRONG S M, REIMER M F, *et al.* Characterization of 16S rRNA genes from oil field microbial communities indicates the presence of a variety of sulfate reducing, fermentative, and sulfide oxidizing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(5): 1623–1629.
- [20] GADEKAR S, NEMATI M, HILL G A. Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: reaction kinetics and stoichiometry [J]. *Water Research*, 2006, 40(12): 2436–2446.
- [21] AELION C M, WARTTINGER U. Low sulfide concentrations affect nitrate transformations in freshwater and saline coastal retention pond sediments [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(4): 735–741.
- [22] BRUNET R C, GARCIA GIL J. Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1996, 21(2): 131–138.
- [23] MIAO Shenyu, DELAUNE R D, JUGSUJINDA A. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake[J]. *The Science of the Total Environment*, 2006, 371(1/2/3): 334–343.

(编辑 刘 彤)