

硝酸钙辅助生物膜法用于污染河道原位修复

马君妍¹, 吴比¹, 朱南文^{1,2}, 袁海平¹

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 硝酸钙原位修复技术可有效抑制底泥黑臭现象,但也存在引发上覆水体有机物和TN浓度升高的可能。为此,在投加硝酸钙削减底泥污染物的同时,利用生物膜法控制底泥污染物的释放对上覆水体的影响。结果表明,联合修复的效果优于硝酸钙单独处理效果。在投加适量的生物填料条件下,上覆水体总磷的去除率为83.9%,氨氮的去除率可达84.8%,有机物的去除率为49.0%,底泥酸挥发性硫化物(AVS)的去除率达92.7%。联合修复对水体总氮浓度的控制也有积极的效果,相比单独投加硝酸钙,上覆水体总氮的含量降低了50.0%。另外,生物填料密度对污染河道上覆水体修复效果有明显的影响。

关键词: 污染河道; 原位生物修复; 生物刺激; 酸挥发性硫化物; 生物膜; 硝酸钙

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)21-0031-06

In Situ Remediation of Polluted River Using Combination of Calcium Nitrate and Biofilm Carrier

MA Jun-yan¹, WU Bi¹, ZHU Nan-wen^{1,2}, YUAN Hai-ping¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Institute for Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China)

Abstract: Calcium nitrate in situ bioremediation technology can effectively inhibit the black and odor of sediment, but it may also cause the increase of organic matter and total nitrogen content in overlying water. Addition of calcium nitrate combined with biofilm carrier was applied to control the release of pollutants from sediments. The results showed that the remediation effect of combined process was better than that of dosing calcium nitrate alone. Under the condition of adding appropriate amount of carriers, the removal rates of total phosphorus, ammonia nitrogen and organic matter in the overlying water were 83.9%, 84.8% and 49.0%, respectively. The removal rate of acid volatile sulfide (AVS) was 92.7%. Compared with the blank group, the TN concentration was decreased by 50.0%. In addition, the density of biofilm carrier had a significant effect on the sediments remediation. The suitable density of biofilm carrier can be applied in the engineering.

Key words: polluted river; in situ bioremediation; biostimulation; acid volatile sulfide; biofilm; calcium nitrate

黑臭河道影响着生态环境和人类健康,对于受污染的河流底泥,采取异位修复是一种快速有效的方法。底泥异位修复最常见的方法为底泥疏浚,但底泥疏浚过程中会带来底泥恶臭释放及渗出液等二次污染问题^[1]。此外,疏浚出的底泥处置成本较高。因此,处理效率高、成本低、环境影响小的原位生物修复技术正得到越来越广泛的应用。原位生物修复可分为自然恢复和强化修复,前者依靠的是底泥的自净能力,后者则是通过生物刺激或生物强化的方法进行人工干预。生物刺激是指投加电子受体,如活性炭、硝酸盐、铁盐等来提高微生物的活性;生物强化则是通过投加特定菌种来降解污染物^[2]。

通过投加硝酸钙对黑臭河道底泥进行原位生物修复,属于生物刺激的一种。硝酸钙可以有效抑制底泥的黑臭现象,降解底泥中的酸挥发性硫化物(AVS)^[3]。同时,硝酸钙的加入还可以提高底泥的氧化还原电位,促进底泥中的有机物(OM)发生转化。但在降解底泥有机物过程中,部分溶解性有机物会释放到上覆水体中,引起水体的有机物和总氮含量升高^[4]。

针对投加硝酸钙后可能引发上覆水体中有机物和总氮浓度升高的问题,笔者在投加硝酸钙的同时,在泥水交界面处设置生物填料,探讨了该联合修复技术对底泥污染物降解及上覆水体水质的影响。

1 材料与方法

1.1 水样与底泥

底泥和上覆水采集地点均为上海交通大学校内河道。使用不锈钢抓斗式污泥采样器(容积为3 L)采集表层30 cm底泥,装入密封袋。采集同地点的河水并用棕色玻璃瓶保存,用封口膜保护。将密封好的底泥和水样放入带有冰块的保温箱内,立即送至实验室并储存于4℃冰箱。用于试验的上覆水体的初始COD值,以污水处理厂的出水混合河水进行调节。经测定,底泥的pH值为7.08,ORP为-178 mV,有机物为0.78 g/g,TP为1 312 mg/kg,TN为2 320 mg/kg,含水率为69.8%,AVS为479.7 mg/kg;水样pH值为7.27,DO为4.12 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、TP、COD分别为1.61、1.71、11.86、1.25、24.08 mg/L。

1.2 试验装置

试验装置如图1所示,材质为聚丙烯,高为510 mm,内径为83 mm。在底部向上100 mm处开口,用

于抽取底泥样品,上覆水体样品直接从顶部抽取。填料固定于泥水交界面处。

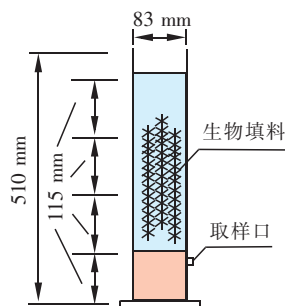


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

1.3 生物填料挂膜

在试验装置中放入生物填料,以填料密度为梯度设计试验,采用单位直径为120 mm、长为180 mm的生物弹性填料为1密度单位。装填生物填料后,注入经过预处理的水样,按3 g/L的量将硝酸钙投入装置中,进行挂膜培养,水样每10 d换一次,更换水样时投加硝酸钙一次,当生物膜厚度达到0.1 mm左右时,即可用于后续试验。

1.4 硝酸钙投加量及填料密度梯度的确定

试验设置1个对照组和4个试验组。根据前期试验,确定最佳泥水比为1:3,硝酸钙投加量为3 g/L,在此条件下,对底泥和上覆水体的修复效果较好。对照组和试验组都采用相同的泥水比和硝酸钙投加量。第一个试验组中放置1密度单位生物填料,第二个试验组放置2密度单位生物填料,以此类推,分别记为R1、R2、R3、R4;未放置生物填料的作为对照,记为R0。将5个装置放置于光照、温度等条件相同的区域。

1.5 试验方法

在氮吹条件下,将泥样中的砾石及植物残体去除。以300 r/min搅拌20 min,使底泥均一化。分别取2.5 L底泥放入5个试验装置,将硝酸钙溶液注入到底泥中部,放入已经培养好的生物膜填料,再以虹吸的方式注入上覆水,保持泥水比为1:3。

研究表明,采用硝酸钙控制AVS需要30 d左右^[3],反硝化反应需要几天时间才能发生,最快也要24 h^[5],因此设置上覆水体取样时间为1、3、5、7、11、15、20、26、32、38 d。底泥取样时间为第15天和第38天。

测定指标包括底泥中的AVS、氧化还原电位、

泥水交界面的溶解氧值以及上覆水体中的 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、TP。每次取样时用 50 mL 离心管存储上覆水体,储存前经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤。在氮吹下,用注射器抽取底泥样品,清洗掉注射器表层底泥后,用封口膜紧闭两端,将水样和泥样放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱避光保存。

1.6 分析方法

底泥 AVS 采用酸化-吹气法测量(EPA-821-R-91-100):用 6 mol/L 的 HCl 将底泥中的硫化物以 H_2S 形式释放出来,氮吹进入 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液;将吸收液转移至容量瓶,定容并摇匀后,于 665 nm 下采用 HITACHI U-3900 分光光度计进行测定,测定前用空白校正。将反应瓶中剩余泥浆转移至离心管中,离心 3 min,转速为 7 000 r/min。上清液过 0.45 μm 滤膜,采用 ICP-MS 测定同步浸提金属(SEM)。底泥 ORP 采用 Hach HQ40d 便携式多参数分析仪在泥层 3 cm 处测量。底泥的含水率采用烘干法测定,将污泥在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中放置 24 h,基于损失的质量来得到含水率。

上覆水体的 pH 值和 DO 使用 Hach HQ40d 多参数分析仪测量; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用水杨酸分光光度法测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用分光光度法测定; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法测定;TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定;TP 采用钼酸铵分光光度法测定;COD 采用重铬酸钾法测定。

2 结果与讨论

2.1 联合修复对上覆水体的影响

2.1.1 pH 值与 DO 浓度变化

上覆水体的 pH 值在初期呈现急剧下降的趋势,第 3 天后变化逐渐变缓(见图 2)。R0~R4 组的 pH 平均值分别为 7.69、7.75、7.77、7.71、7.68。对各组的 pH 值进行方差分析,发现 R2 与 R3、R4 之间的 P 值分别为 0.019、0.053,存在差异性。从图 2(a)也可以看出,R2 的 pH 值较高,变化也较平稳。pH 值在前期急剧下降,是因为加入的硝酸钙溶液呈酸性。后期呈现波动性下降,则是因为硝化反应释放出了 H^+ 。

图 2(b)显示,在前 11 d 空白组的溶解氧浓度较高,平均值为 4.50 mg/L,而 R1、R2、R3、R4 的平均值分别为 4.23、3.94、3.71、3.70 mg/L,即上覆水体的溶解氧浓度随着生物填料密度的增加而减小。后期试验组和对照组的溶解氧变化趋势相同。可知

在前期,设置生物填料会影响上覆水体的溶解氧含量,但是在长期修复过程中对水体的溶解氧含量无影响。

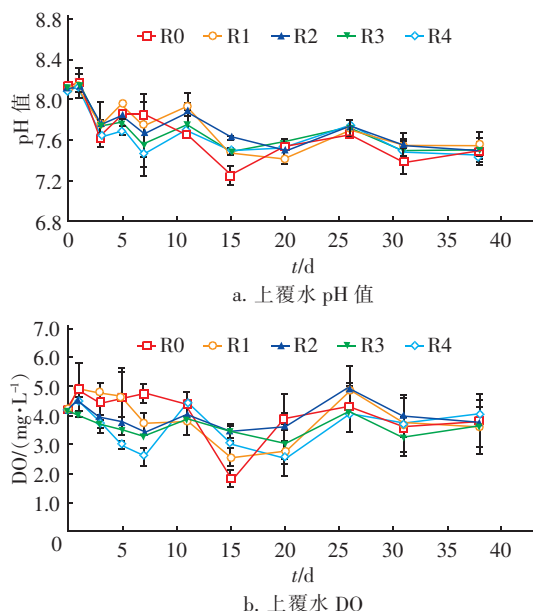


图2 上覆水体 pH 值与 DO 的变化

Fig. 2 Variation of pH and DO in overlying water

在前 11 d 内,R0 与 R1 的上覆水体溶解氧浓度较高,R2、R3、R4 的溶解氧浓度较低,这与填料上的生物膜有关,好氧微生物的新陈代谢作用将消耗溶解氧。在整个试验周期中,R0、R1、R2、R3、R4 的溶解氧极差分别为 3.05、2.32、1.45、1.11、1.91 mg/L。表明 R2 和 R3 的溶解氧变化较为平稳。

2.1.2 氮、磷、有机物浓度变化

在试验开始前 3 d,上覆水体的氨氮浓度变化不明显,但在之后,各组的氨氮浓度均呈现较大波动趋势:R0 上覆水体的浓度先上升,在第 11 天达到峰值后开始下降,且其氨氮浓度一直较高;而 R1、R2、R3、R4 的去除率分别为 63.2%、65.4%、84.8%、85.4%(见图 3)。在第 38 天 R2、R3、R4 的氨氮浓度分别为 0.431、0.244、0.234 mg/L,水质达到了 II 类水的标准。相比单独的硝酸钙修复,联合修复效果显著。

体系中氨氮是底泥中含氮有机物通过微生物的矿化作用转化而来,先进底泥孔隙水,再通过浓度差扩散作用进入上覆水体,之后转化为亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。可以看出,在第 15 天后氨氮浓度为:R4 < R3 < R2 < R1,与填料密度呈负相关关系。添加生物膜后的氨氮浓度明显低于空白组,这是因为生物

膜促进了硝化细菌的生长。生物填料上形成的生物膜,会促进氨氮的降解,且填料密度越大,所附着的微生物数量越多,上覆水体的氨氮浓度就越低。

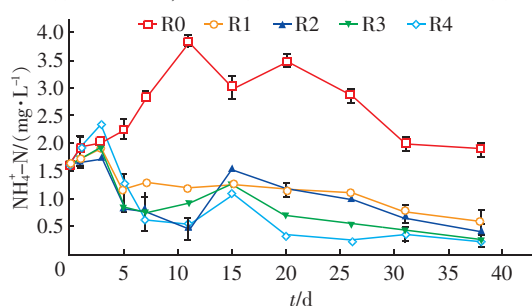


图3 上覆水氨氮浓度的变化

Fig. 3 Variation of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration in overlying water

底泥中注入硝酸钙后,会增加上覆水体硝酸盐氮的浓度,这对水生态环境是一个潜在的威胁^[6,7]。相较于空白组,试验组的总氮浓度大幅度降低,在第38天,上覆水体的总氮浓度较空白组降低了50.0% (见图4)。因此设置生物膜可以降低因添加硝酸钙带来的上覆水体硝酸盐浓度升高的问题。从变化趋势推测,上覆水体的总氮浓度还会降低。

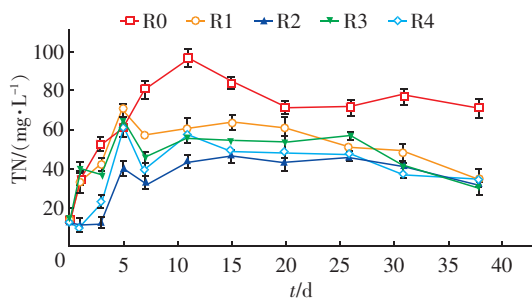


图4 上覆水 TN 浓度的变化

Fig. 4 Variation of TN concentration in overlying water

此外,生物膜对磷的去除没有明显影响(见图5)。上覆水体的磷浓度在第3天达到最高值,是因为浓度差引起的物理扩散所致。之后呈下降趋势,并且逐渐趋于稳定。第15天后,空白组浓度高于试验组。试验周期结束时 R0、R1、R2、R3、R4 对总磷的去除率分别为 82.3%、82.6%、81.4%、83.9%、79.9%。R3 对总磷的控制效果最好,总磷浓度在第38天降至 0.20 mg/L,达到了Ⅲ类水标准。

磷的去除主要受到硝酸钙的影响。硝酸钙注入底泥后,钙离子和硝酸根离子均对磷的释放有抑制作用。底泥中磷的形态有弱吸附态($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{P}$)、可还原态($\text{BD} - \text{P}$)、金属氧化物结合态($\text{NaOH} - \text{P}$)、

钙结合态($\text{HCl} - \text{P}$)和其他形态($\text{Res} - \text{P}$)等5种。其中,其他形态的磷包括有机磷和难溶磷^[4]。当底泥中注入硝酸钙后,钙离子与底泥间隙水及上覆水中的磷酸根结合生成磷灰石、过磷酸钙等难溶物质并吸附在底泥颗粒表面。在试验过程中,可以观察到黑臭底泥的颜色从起初的深黑色转变为灰黄色。加入硝酸根后,底泥中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,强化了铁氧化物对磷的吸收,从而减少了 $\text{Fe} - \text{P}$ 的释放。另外,当硝酸盐含量较高时,作为电子受体也有助于聚磷菌吸收磷^[8]。

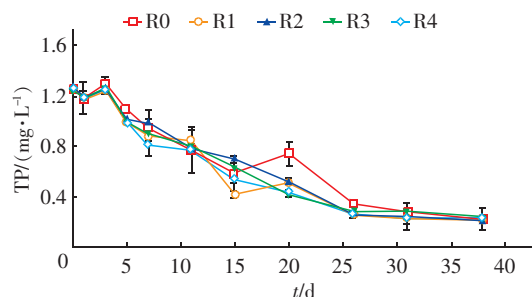


图5 上覆水总磷浓度的变化

Fig. 5 Variation of TP concentration in overlying water

一般来说,水体的 pH 值对磷的控制也有影响,碱性条件更有利于磷的沉淀。第15天后,R0 的 pH 值最低,与其总磷曲线正好相对应。因此在修复时,需要考虑水体的 pH 值,宜将其控制在碱性条件下。

上覆水体的 COD 在前5 d 呈上升趋势,是因为底泥和上覆水体之间的浓度差导致底泥向上覆水体扩散有机物。后期 COD 增加是因为投加了硝酸钙后,加剧了底泥微生物的活动,释放更多的溶解性小分子有机物进入水体,从而导致上覆水体的 COD 浓度增加。第11天后,可以明显看出 R0 的 COD 浓度高于试验组(见图6)。

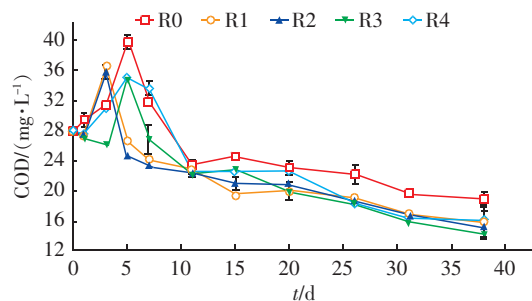


图6 上覆水 COD 浓度的变化

Fig. 6 Variation of COD concentration in overlying water

经分析,R1、R2、R3、R4 对有机物的去除率分别为 42.9%、46.5%、49.0%、43.2%。R3 的修复效果

最好,与空白组相比浓度降低了 24.6%。说明生物膜的存在可以有效控制上覆水体的有机物含量。试验结束时,试验组的水质均达到了Ⅱ类水标准。

2.2 联合修复对底泥中 AVS 的降解

水体沉积物中的 AVS 是总硫中活性最高的部分,可以被酸作用而以 H_2S 形式释放出来。在硫化物存在的条件下,沉积物中的重金属,尤其是一些二价有毒重金属离子会与硫结合形成溶解性较小的硫

化物,从而减小沉积物间隙水中的金属含量,降低有毒重金属的化学活性和生物毒性^[9]。AVS 和 SEM (同步浸提重金属) 的比值可用于评估底泥的生物毒性。试验表明,SEM/AVS < 1 时生物体内积累的金属含量小于 SEM/AVS > 1 时的含量^[10]。表 1 是同步浸提的原泥重金属含量。可以看出 AVS 多为与铁结合的硫化物,如非晶质硫化亚铁、马基诺矿、硫复铁矿^[11]。

表 1 原泥同步浸提重金属背景值

Tab. 1 Simultaneously extracted metal value of sediments

mg · L⁻¹

项 目	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
平均值	0.002 3	0.240 7	106.4	6.232	0.112 8	0.208 5	1.145
标准偏差	0.000 8	0.004 3	0.3	0.008	0.004 9	0.018 6	0.003

添加硝酸钙可以有效降解底泥中的 AVS^[10]。注入硝酸根后,底泥的 ORP 值可以维持在一个较高的水平(如表 2 所示),而且泥水交界面的底泥颜色由黑色变为黄褐色。在第 15 天,R3 对 AVS 的去

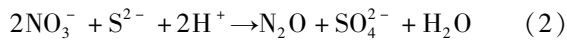
率就达到了 73.7%,在第 38 天 R2、R3 对 AVS 的去除率分别达到了 90.1%、92.7%,去除效果较好。因此,在工程应用中可以选择密度为 2 或 3 单位的生物填料。

表 2 底泥 AVS 的降解率

Tab. 2 Degradation rate of AVS in sediments

项 目	第 1 天		第 15 天		第 38 天		降解率/%
	AVS/(mg · kg ⁻¹)	ORP/mV	AVS/(mg · kg ⁻¹)	ORP/mV	AVS/(mg · kg ⁻¹)	ORP/mV	
R0	479.73	-178	209.03	-114	62.98	172	86.9
R1	479.73	-178	218.76	-120	48.53	177	89.9
R2	479.73	-178	185.02	-83	47.54	176	90.1
R3	479.73	-178	126.38	-71	34.98	173	92.7
R4	479.73	-178	241.91	-124	60.92	169	87.3

加入填料有助于降解 AVS,一定程度上与生物膜上的微生物有关。在有硝酸根存在时,AVS 可被反硝化菌氧化为 SO_4^{2-} ,且当 NO_3^- 浓度高于化学计量浓度时可被完全氧化。其氧化释放的能量可以被反硝化细菌利用还原 NO_3^- ,反应方程式如下^[4]:



通过氧化 AVS 可以消耗硝酸根,有效防止 NO_3^- 释放到上覆水体中。相反,当沉积物中 AVS 含量较低时,硝酸钙不能被完全利用,同时底泥与上覆水之间存在浓度梯度,容易导致上覆水体中的硝酸钙浓度增高。

3 结论

① 硝酸钙结合生物填料对磷的去除率影响不大,相比单一的硝酸钙修复,联合修复可以大幅度降低上覆水体的氨氮含量。

② 辅助生物膜进行修复,可以缓解因投加硝

酸钙带来的上覆水体总氮浓度升高的问题。总氮浓度下降了 50.0%,修复效果显著。

③ 在泥水交界面处投加生物填料,利用生物膜可以有效降低上覆水体的有机物含量,弥补了因添加硝酸钙引起的上覆水体有机物含量的增高。

④ 硝酸钙可以有效降低河道底泥中的 AVS,结合生物填料后,对 AVS 的去除率达到了 92.7%。

⑤ 联合修复可以有效改善黑臭水体水质,且生物膜密度会影响修复效果,密度过小或过大都不利于修复,在实际工程应用中可以选择密度为 2 或 3 单位的生物填料。

参考文献:

- [1] Lofrano G, Libralato G, Minetto D, et al. In situ remediation of contaminated marine sediment: an overview [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24(6): 5186-5206.
- [2] Perelo L W. Review: In situ and bioremediation of or-

- ganic pollutants in aquatic sediments[J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1/3): 81–89.
- [3] Liu X, Tao Y, Zhou K, *et al.* Effect of water quality improvement on the remediation of river sediment due to the addition of calcium nitrate[J]. Sci Total Environ, 2017, 575: 887–894.
- [4] Zhang Z, Lo I M C, Zheng G, *et al.* Effect of autotrophic denitrification on nitrate migration in sulfide-rich marine sediments[J]. Journal of Soils & Sediments, 2015, 15(4): 1019–1028.
- [5] Rezaee A, Godini H, Dehestani S, *et al.* Isolation and characterization of a novel denitrifying bacterium with high nitrate removal; *Pseudomonas stutzeri* [J]. Iran J Environ Health Sci Eng, 2010, 7(3): 313–318.
- [6] Sun S, Huang S, Sun X, *et al.* Phosphorus fractions and its release in the sediments of Haihe River, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(3): 291–295.
- [7] Liu T, Yuan J, Dong W, *et al.* Effects on inorganic nitrogen compounds release of contaminated sediment treatment with in situ calcium nitrate injection[J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(2): 1250–1260.
- [8] Mcqueen A D, Kinley C M, Jr R J, *et al.* Influence of commercial (Fluka) naphthenic acids on acid volatile sulfide (AVS) production and divalent metal precipitation[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2016, 134(1): 86–94.
- [9] Ribeiro A P, Figueiredo A M, dos Santos J O, *et al.* Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil)[J]. Mar Pollut Bull, 2013, 68(1/2): 55–63.
- [10] Shyleshchandran M N, Mohan M, Ramasamy E V. Risk assessment of heavy metals in Vembanad Lake sediments (south-west coast of India), based on acid-volatile sulfide (AVS)-simultaneously extracted metal (SEM) approach[J]. Environ Sci Pollut Res, 2018, 25(8): 7333–7345.
- [11] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, *et al.* Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments[J]. Water Res, 2012, 46(19): 6463–6475.



作者简介: 马君妍(1992–), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生, 从事河流修复研究。

E-mail: Junyeon@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2018–06–11

加强湖泊管理保护

改善湖泊生态环境

维护湖泊健康生命