

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2023.03.003

基于“先泥后水”模式的重污染河道底泥碳氮硫同步去除技术研究

陈文龙^{1,2,3}, 罗欢^{1,2,3}, 吴琼^{1,2,3}, 杨旭楠⁴, 李宁^{1,2,3}

(1. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院, 广东 广州 510611; 2. 水利部珠江河口治理与保护重点实验室, 广东 广州 510611; 3. 广东省河湖生命健康工程技术研究中心, 广东 广州 510611; 4. 广东省科学院微生物研究所, 广东 广州 510070)

摘要:针对传统“水驱动泥”修复技术易返黑返臭的弊端, 创新性地提出了“先泥后水”的治理模式, 即基于“缓释型功能材料协同微生物反硝化强化驱动底泥耗氧物质消除”的思路, 研发了底泥碳氮硫污染物同步去除技术, 并进行了示范应用。结果表明: 原位修复 60 d 后, 底泥中碳氮硫污染物的去除率分别达到 36% ~ 41%、45% ~ 58% 和 89% ~ 91%, 氧化层深度达到 15.5 ~ 17.6 cm。新模式和新技术能有效氧化深层底泥, 实现“活泥”带动“活水”, 保障了河流水环境健康。

关键词: 内源污染; 先泥后水; 缓释功能材料; 反硝化强化; 原位修复技术

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2023)03-0016-08

A synchronous removal technology of carbon, nitrogen and sulfur pollutants from sediment in heavily polluted rivers based on “treating sediment before water” model // CHEN Wenlong^{1,2,3}, LUO Huan^{1,2,3}, WU Qiong^{1,2,3}, YANG Xunan⁴, LI Ning^{1,2,3} (1. Pearl River Water Resources Research Institute, Guangzhou 510611, China; 2. Key Laboratory of the Pearl River Estuary Regulation and Protection of Ministry of Water Resources, Guangzhou 510611, China; 3. Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Life and Health of River & Lake, Guangzhou 510611, China; 4. Institute of Microbiology, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China)

Abstract: Given the disadvantages of the traditional “water-driven sediment” restoration technology, which is easy to return to black and odorous for the treated sediment, a novel treatment mode of “treating sediment before water” was proposed. Based on the idea of “sustained-release functional materials in coordination with microbial denitrification enhancement to drive the removal of oxygen-consuming substances from sediment”, a synchronous removal technology of carbon, nitrogen and sulfur pollutants from sediment was developed and was demonstrated in the pilot application. The results showed that, after 60 days of in-situ remediation, the removal efficiencies of TOC, TN and AVS in the sediment were 36% to 41%, 45% to 58%, and 89% to 91%, respectively, and the oxidation layer depth in sediment reached 15.5 to 17.6 cm. This new model and new technology can effectively oxidize deep sediment to improves the water quality, protecting the river environment health.

Key words: endogenous pollution; treating sediment before water; sustained-release functional material; denitrification enhancement; in situ remediation technology

河流作为城市系统中重要的地理因素, 具有保持水源、美化环境、调节气候等多种生态功能。城市河流水环境质量提升是城市和谐发展和生态文明建设的基础和关键。近年来, 在“生态优先、绿色发展”理念引领下, 我国城市河流的外源截污工程已取得较好成效, 然而底泥内源污染问题依然严峻, 已

成为引起城市水环境恶化的重要原因^[1-2]。作为水体多相生态系统的重要组成部分, 底泥是环境污染物在广泛空间和长久时间的聚集处^[3], 大部分河流底泥均含有较高含量的有机物以及氮、磷、硫等污染物^[4-5]。已有研究表明, 广州市 230 多条城市河流中超过 700 万 m³ 的底泥存在淤积过厚、污染严重等问

基金项目: 国家自然科学基金 (52000039); 珠江水利科学研究院科技创新自立项目 ([2022] YF005); 广州市科技计划项目 (201904010367)

作者简介: 陈文龙 (1977—), 男, 教授级高级工程师, 博士, 主要从事水环境治理与水生态修复研究。E-mail: 48708209@qq.com

题,河流底泥平均淤积厚度达 50 cm,有机质含量接近广州近郊菜园土含量水平,高出广州土壤背景值的两倍^[6-7]。因此,河流底泥内源污染已成为制约珠三角地区水环境改善和水生态健康的重要瓶颈。

我国河流治理普遍存在“重水体、轻底泥”的问题,并且在已有河流水环境综合整治案例中也发现传统的调水工程、原位生态修复以及人工曝气充氧等方法易产生返黑返臭的弊端,难以长效保持良好的水环境质量。可见,治水不治泥,是治标不治本。要使水质长期稳定达标,水生态系统得以恢复,必须将治泥放在优先地位。通过研制新型功能材料和原位修复技术,消除黑臭底泥中硫化氢、有机物等耗氧物质,促进底泥由污染物的“源”向“汇”转变,提升底泥的自净能力,是黑臭河道治理的有效手段,也是河湖水生态修复成功的关键。基于此,本研究总结了已有污染底泥治理实践中存在的不足,提出了“先泥后水”的治理模式,开展了底泥碳、氮、硫污染物同步去除技术研究,并进行了应用示范,旨在为实现河湖长治久清、生态复苏提供理论参考和技术支撑。

1 “先泥后水”河道原位治理模式

1.1 模式的提出

当前,河流污染底泥处理可分为异位处理和原位处理两大类。底泥异位处理主要包括清淤疏浚、外运处置或资源化利用。目前我国普遍采用的异位处理工艺是“疏浚-转运-脱水-填埋”,在秦淮河、苏州河、茅洲河等一系列河湖的综合治理中都实施了底泥疏浚工程^[8-9]。底泥异位处理技术相对成熟,具有立竿见影的短期效果,但也存在底泥疏浚量大、处置成本高、河湖底栖生境受损严重等诸多弊端^[10]。

相比异位修复,原位修复技术具有生态环保、操作简单、成本低廉等优势,在河道底泥污染治理中具有广阔的应用前景。近年来,底泥原位处理以“人工曝气+外源功能菌添加”生物修复技术为主要措施,利用微生物的代谢活动对污染物进行降解,降低底泥和上覆水体中的碳、氮、硫等污染物含量。底泥生物修复技术在国内外的研究和应用较多,取得了一定成效,但也存在一些技术瓶颈。由于传统外源功能微生物需要在好氧环境下才能实现底泥中有机物的彻底矿化,曝气充氧虽是使用最为广泛的有氧呼吸调控手段,但在水体修复过程中效果并不稳定,其原因在于氧气在水中的溶解度低,进入水体的大部分氧气通过气泡溢出水体,即使在底泥表面曝气,溶解氧仅能渗透底泥 0.5 cm 左右,无法深层次渗透“泥-水”界面,导致生物氧化仍局限于底泥表层,底泥有效治理厚度小;并且曝气一旦停止,在深层底泥

中厌氧微生物的作用下,表层底泥很快恢复到厌氧条件,从而导致水体返黑返臭。这种传统的“曝气复氧+外源功能菌”的修复模式实质并不是治泥,而是“水驱动泥”,即通过有氧环境降解水体污染物,从而驱动底泥污染物不断释放进入上覆水体,导致水体久治不清。

针对底泥污染现状和治理技术弊端,基于整体观和系统观,笔者提出了“先泥后水”的治理模式。首先,制备富集反硝化功能菌的生态环保型缓释功能材料,利用功能材料的氧化作用去除厌氧底泥中硫化氢、有机物等耗氧物质,促进底泥从“源”向“汇”的转变,提高底泥净化能力;通过硝酸盐电子受体和反硝化功能菌的缓慢释放,激发修复对象的土著微生物功能活性,形成反硝化活性底泥层,持续降解底泥中碳、氮、硫等污染物,并连带改善上覆水水质,实现“活泥”带动“活水”,恢复河流健康。

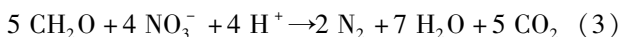
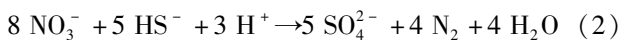
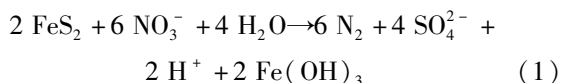
1.2 理论依据

大量数据表明,河道表层底泥中的污染物浓度显著高于上覆水体^[11-14],在底泥表层与上覆水间污染物浓度差的作用下,底泥成为污染“源”,不断向水体释放污染物。河道难以治理除了因为底泥内源污染物的持续释放,更主要是因为底泥的微生物生态系统仍然处于氧化活性低的状态,无法发挥应有的自净能力。

底泥为微生物提供附着的载体,同时富含的碳、氮、磷等污染物可作为微生物的营养来源,孕育着丰富的微生物资源^[15]。研究表明,底泥的微生物总量达到 10^7 个/g,是水层的 50 ~ 100 倍,且功能微生物也较为丰富,如底泥中消除硝酸盐氮的反硝化菌的丰度是水层中的 50 倍,底泥中消除黑臭物质的硫氧化菌丰度也显著高于水层^[16]。此外,底泥中芽孢杆菌、假单胞菌、微杆菌等具有有机污染物降解功能的菌属也十分丰富^[17]。可见,底泥中碳、氮、硫功能微生物数量及潜在生物活性显著高于上覆水层,这有助于净化上覆水体。然而,电子受体的缺失是重污染底泥微生物生态系统失衡的主要原因,要充分发挥微生物分解代谢功能,可通过向底泥提供外源电子受体,使有机物、硫化物等还原性物质被氧化产生的电子经由微生物电子呼吸链持续不断地传递至外源氧化物(电子受体),以实现污染底泥的修复^[18]。根据外源电子受体的类别,可分为有氧呼吸(O_2 为电子受体)和无氧呼吸(NO_3^- 、 $Fe(III)$ 、 $Mn(IV)$ 等其他氧化物为电子受体)。研究表明,溶解氧、硝酸盐和硫酸盐等电子受体的生物刺激可促进底泥的微生物群落发生演替,形成以好氧菌、反硝化菌和硫氧化细菌为优势群落的微生物生态系统^[19],氧化活性较

高,可持续转化碳、氮、硫等污染物^[20-21]。

利用底泥垂向采样与分层设备对底泥剖面的理化性质及垂向功能微生物多样性进行分析,发现污染底泥自上而下呈现“表面混合层—硝态氮累积层—反硝化加速层—铵态氮累积层”的分层规律;通过底泥通量监测技术(FTR, flow-through reactor),进一步证实了分层底泥的微生物反硝化动力学过程,即反硝化微生物在还原硝酸盐的过程中氧化硫化物(公式(1)和公式(2),硫自养反硝化)和降解有机污染物(公式(3),异养反硝化),并靶向识别了反硝化优势微生物功能菌群^[22]。反应过程中,在外加硝酸盐(NO_3^-)电子受体的刺激下底泥微生物的反硝化活性得到增强,自养反硝化菌氧化硫化物、异养反硝化菌降解有机物等过程能有效氧化消除底泥中的耗氧物质,并且反硝化功能菌以上覆水的硝酸盐作为底物可持续降解转化耗氧物质,使得氧化深度达20~30 cm。上述基于外加硝酸盐电子受体的微生物反硝化强化的技术原理突破了传统底泥原位修复手段无法有效氧化深层底泥的技术瓶颈,能够有效解决传统曝气治理模式易返黑返臭的问题,为“先泥后水”的治理模式提供了理论依据。



2 基于“先泥后水”的底泥碳、氮、硫污染物同步去除技术

2.1 技术思路

基于“先泥后水”的底泥碳、氮、硫污染物同步去除技术是以微生物反硝化代谢网络调控理论(图1)为指导,将原位底泥作为载体和接种源,定向富集硫自养反硝化细菌、有机物降解反硝化细菌等有益

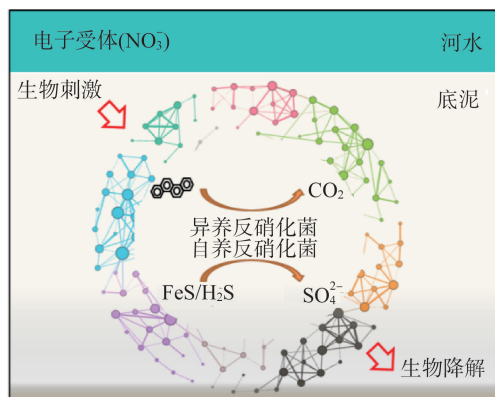


图1 微生物反硝化代谢机理示意图

Fig.1 Mechanism of microbial denitrifying metabolism

功能微生物菌群,经风干转化为休眠体,同时添加硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$),利用传统的黏合剂聚乙烯醇和海藻酸钠,制备成生态环保型缓释功能材料,以提升 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的缓释效果;进而通过调控 NO_3^- 电子受体的缓慢释放,激发待修复底泥中土著反硝化微生物的功能活性,形成反硝化活性底泥层,加速硫化物和有机污染物氧化,达到碳、氮、硫污染协同治理的目的。

2.2 生态环保型缓释功能材料对污染物去除效果

2.2.1 试验设置

生态环保型缓释功能材料的具体制备主要包括以下3个过程:①预培养接种底泥。采集清洁河道淤泥1000 g于5 L塑料烧杯中,去除石块等杂质后分别加入1 L 0.1 mol的硝酸钠溶液和1 L 0.3 mol的乙酸钠溶液,充分搅拌混合物并调制成泥浆,在避光、常温条件下培养1周,富集得到反硝化功能底泥;倒出上清液,让底泥自然风干;将风干后反硝化底泥充分研磨,过80目筛,获得预培养底泥,用密封袋封存于4℃冰箱,备用。②制备硝酸钙-PVA-SA溶液。首先,称取200 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于500 mL烧杯中,加水至150 mL;然后,向烧杯中加入2.7 g固化剂PVA,搅拌并加热至PVA溶解,得到硝酸钙-PVA溶液;最后,加入4.8 g固化剂SA,加热至沸腾,得到硝酸钙-PVA-SA溶液。③制备缓释功能材料。分别称取100 g预培养底泥,与上述硝酸钙-PVA-SA溶液混合,即硝酸钙与固化剂的质量比为20:0.75,揉制后采用制粒机(鼎历,ZW-18,浙江温州)分割成直径(10 ± 2) mm的球形粗颗粒;以5%的聚乙烯醇溶液作包衣剂,在旋转包衣机(鑫星机械,BY30,河南郑州)为粗颗粒作表面密封处理,制得硝酸钙-微生物协同缓释颗粒。

硝酸盐释放率测试:分别称取10 g缓释功能材料于500 mL烧杯中,加入去离子水并定期测试上覆水中 NO_3^- 浓度变化,考察缓释材料的基本特性;同时,称取等量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,开展对照试验。

通过批次试验在室内探究缓释材料对底泥及上覆水的影响。试验装置为3个35 L的特制透明塑料反应柱,在反应柱内装填15 L均质的湿底泥,分别标记为空白对照组(P0)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对照组(P1)和缓释颗粒组(P2)。P0为底泥不做任何处理的空白对照组,P1为只投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的对照组,在P2中添加375 g缓释颗粒材料。在不同反应柱内用虹吸法注入取样点污染河水,补充体积至30 L,即泥水体积比为1:1。分别在第0、1、2、4、6、10、14、18、24和30天对底泥开展连续采样。另外,待上覆水质处于稳定状态后(静置5 d后)开展同期采样,每次采样后用清水补充因采样和蒸发导致的损失水量。

采集后分别对底泥中的酸可挥发性硫化物 (AVS) 和上覆水的氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、总氮 (TN)、总磷 (TP)、化学需氧量 (COD) 质量浓度进行测定,并观察底泥氧化层厚度,评价不同缓释材料对底泥的处理效果。

底泥中 AVS 的测定采用对氨基二甲基苯胺分光光度法;ORP 及 pH 测定采用便携式多参数水质分析仪 (HACH, HQ1110, 美国);上覆水 TP 测定采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法;COD 测定采用连华水质快速检测仪 (连华科技, 5B-3F, 北京); $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测定分别采用纳氏试剂法和紫外分光光度法。样品各指标重复测定 3 次,结果取平均值。数据分析采用 Origin 9.0 软件。

2.2.2 生态环保型缓释功能材料对水质的影响

2.2.2.1 控释效果

如图 2 所示,首先对 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对照组和缓释材料组中 NO_3^- 的释放率进行分析,观察到对照组在添加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 单纯药剂后第 1 天 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的释放率达到 95%,后期保持较高浓度。高硝酸盐释放率不仅会增大水体中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的污染风险,而且不利于底泥维持长效的好氧环境;而缓释颗粒组表现为前期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 释放率上升较快,后期速率呈现平稳的特征。18 d 后缓释颗粒 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 释放率为 72%,说明缓释材料能够有效控制 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 释放,达到缓释、长效的目的。

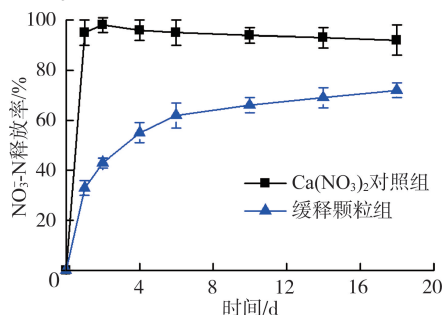


图 2 缓释颗粒材料的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 释放率

Fig. 2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ release rate for sustained-release particles

2.2.2.2 缓释材料对上覆水的影响

上覆水体水质是评价黑臭底泥修复效果的重要前提。由图 3(a) 可知,观测期间内,对照组 P0 上覆

水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 整体呈现持续下降的趋势但降低幅度有限,表明底泥表层硝化作用较弱。观测初期, P1 和 P2 组上覆水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量显著高于 P0 组,说明 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 直接投加会促进底泥分解和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向上覆水的释放。在整个观测期内, P2 组 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度快速下降,降幅达到 60%。可见,缓释材料有助于上覆水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除。

由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的快速溶解,在水质稳定后 P1 组 TN 质量浓度急剧增加至 61.0 mg/L 且后期下降幅度较小 (图 3(b)),说明直接投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 会导致上覆水产生严重的二次污染。值得注意的是, P2 组缓释材料投加明显降低了上覆水中 TN 质量浓度,第 25 天 P2 组上覆水 TN 质量浓度比 P1 组下降了 40.3%。缓释材料投加解决了直接投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 导致上覆水 TN 质量浓度过高的问题。需注意的是,缓释材料投加后 P2 组中的 TN 质量浓度仍高于 P0 组,存在一定的二次污染风险,但缓释材料中缓慢释放的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 可为反硝化活性底泥层中的反硝化菌提供稳定的底物,保障硫自养反硝化、异养反硝化过程的发生。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中的 Ca^{2+} 能够与 PO_4^{3-} 形成不溶性 Ca-P 沉淀,从而降低水相中 TP 质量浓度。相比于 P0 组, P1 和 P2 组上覆水 TP 的去除率分别为 90.4%、85.0%,表明外加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 可大幅提升底泥对上覆水中 TP 的去除效果 (图 3(c))。此外,在第 25 天,与直接投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的 P1 组比较, P2 组的上覆水 COD 下降 39.5%,有效缓解了直接投加药剂导致底泥 COD 释放过快的问题 (图 3(d));并且,经 25d 处理后, P2 组中的 COD 质量浓度低于 P0 组,表明底泥已由 COD 的“源”转变为“汇”。

从上述数据分析可知,基于“先泥后水”模式开发的底泥碳、氮、硫污染同步去除技术对上覆水体水质改善,特别是对氨氮、TP 和 COD 具有显著效果。在水体没有外界曝气等强化人工措施下,底泥治理过程对上覆水协同处理起到一定作用,并且缓释材料添加后基本不会对上覆水体带来负面影响。

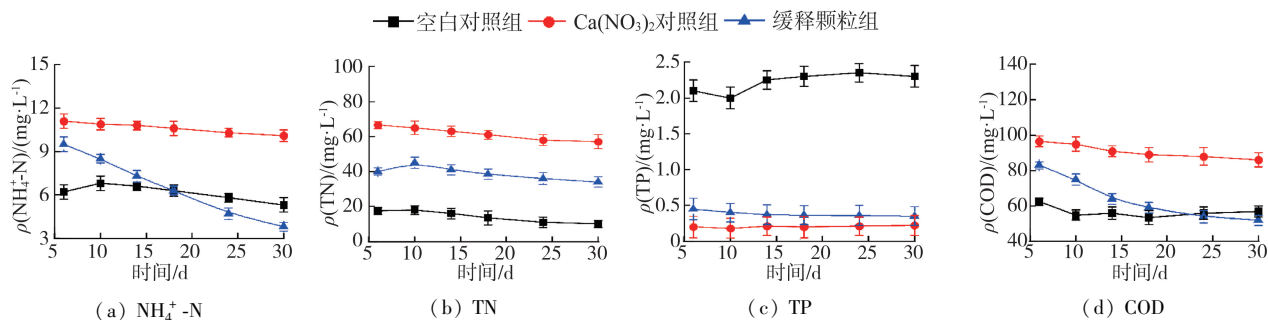


图 3 修复期上覆水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP 和 COD 质量浓度的变化

Fig. 3 Variations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP and COD in overlying water during remediation period

2.2.3 缓释材料对污染底泥的治理效果

2.2.3.1 深层底泥的变化

氧化型缓释材料的添加可改变底泥的厌氧环境,增强对还原物质的去除效果,促进好氧生境的恢复。图4为缓释材料对底泥AVS的影响,整个试验期内,P0组AVS浓度未发生明显下降,而P1和P2组中AVS去除率分别达到62.3%和78.6%,说明 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 能够有效去除污染底泥中的AVS。进一步分析发现,缓释材料P2组比单纯投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的P1组更能提升AVS去除率,这主要是因为:一方面是缓释特性使氧化剂持续作用时间更长,利用效率更高;另一方面,缓释材料持续释放的 NO_3^- 底物提高了反硝化微生物协同作用,强化了对还原性AVS的转化率^[23]。更明显的是,通过缓释颗粒治理后,底泥外观由深黑色转化为黄褐色,有效扩散范围增大至底泥纵深(10 ± 2)cm。产生该效果的原因是 NO_3^- 的投加促进了底泥中的 S^{2-} 、 HS^- 转化为 S^0 、 SO_4^{2-} ,同时产生的难溶性 CaSO_4 钝化了硫酸盐还原过程,防止了返黑返臭现象发生^[24-25]。另外,通过添加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 缓释材料后,底泥ORP在试验期内均显著上升,第30天时,P0~P2的ORP分别为-203.1 mV、50.3 mV和98.2 mV,表明黑臭底泥逐渐向好氧生境转变。

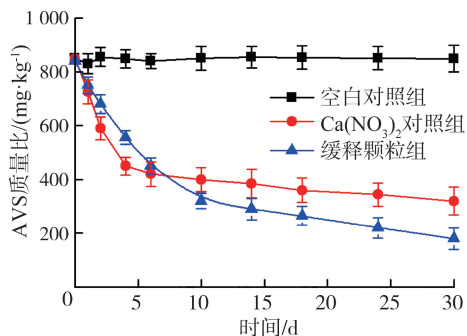
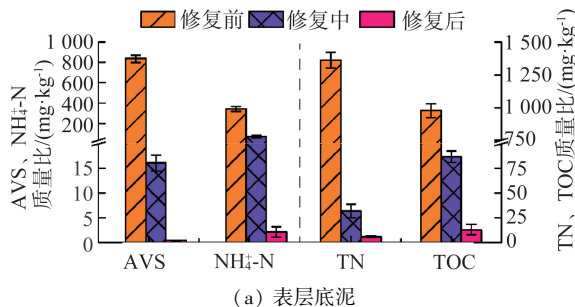


图4 修复期深层底泥中AVS质量比的变化

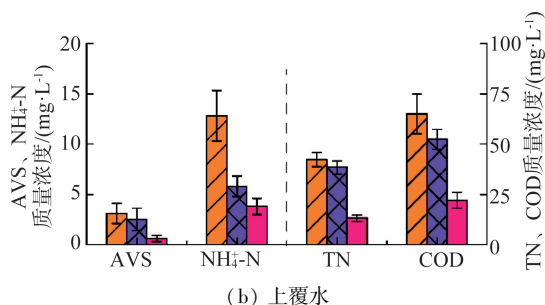
Fig.4 Variations of AVS concentration in sediment during remediation period

2.2.3.2 表层底泥的治理效果

此外,分别对P2组不同处理时期的表层底泥(2 cm)和上覆水水质进行了取样分析(图5),修复处理前(第0天),表层底泥污染物浓度明显大于上覆水体,是水质污染的“源”。修复过程中(第18天),在缓释颗粒的持续作用下,表层底泥碳、氮、硫污染物浓度持续下降,同时观测到上覆水体水质逐渐提升,底泥治理与水质改善具有显著的正相关性。修复处理后(第30天),表层底泥污染物浓度小于上覆水,在污染物浓度差的作用下,水体污染物持续向表层底泥迁移、转化,底泥成为污染物降解的“汇”。



(a) 表层底泥



(b) 上覆水

图5 “先泥后水”模式修复前后表层底泥及上覆水中物理化学指标

Fig.5 Physical and chemical indexes of surface sediment and overlying water during remediation period with “treating sediment before water” mode

Xia等^[26]研究表明, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 修复后的底泥中好氧代谢功能群(包括化能异养菌、硫氧化细菌)丰度及比例明显增加,提升了表层底泥的好氧代谢强度和生物自净能力。以硝酸盐为电子受体时,能够显著刺激土著有机碳降解菌(如多环芳烃降解菌)的活性和增殖力,从而促进有机碳的高效降解^[27]。Li等^[28]发现低溶解氧能够增加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 处理后表层底泥中的硝化作用从而抑制反硝化细菌生长,减少底泥对上覆水体氨氮的释放。另外,表层底泥中形成的Ca-P沉积物减少了底泥向上覆水P的释放,有效促进水质提升^[29]。

由此可见,在缓释颗粒投放及“泥-水”物质浓度平衡后,在底泥功能微生物的代谢作用下,底泥污染物持续发生降解与转化,在底泥污染物浓度小于上覆水后,水体污染物不断汇入底泥,上覆水水质发生明显改善。可见,“先泥后水”是一种“泥驱动水”的“泥水共治”水环境修复模式。

3 重污染河道底泥碳、氮、硫污染物同步去除技术应用实践

3.1 示范区概况

基于室内良好的修复效果,本研究进一步在室内试验取泥同一河道广东省佛山市南海区胜塘涌开展了黑臭底泥碳氮硫污染物同步去除技术的应用示范,河涌全长700 m,水域面积6500 m²。该河涌长期受到高密度人群居住区城市面源污染和市政污水管道排污,底泥性质主要是由生活污染造成的淤泥质。

在试验河涌的上、中、下游分别选取长度 50 m, 宽度 4 ~ 6 m 的样方开展原位治理实验, 试验段分别编号为 S1、S2 和 S3。

3.2 示范技术实施与效果监测

在现场试验中, 改变缓释材料固化剂的比例, 控制硝酸盐释放时间为 30 d。在 3 个样方点分别用挡水板围出各自试验空间, 并提前抽走部分上覆水, 上覆水水位降至 15 cm 以下, 便于人工操作。施工期间, 采用自制设备对缓释颗粒进行泥下掩埋操作。施工完毕后, 恢复河道水位至自然状态(水深 1 m), 在静置、封闭的水力条件下, 待上覆水水质稳定后, 分别于治理初期(第 1 天)和治理末期(第 30 天)对上覆水和底泥进行采样, 并对上覆水的 ORP、pH、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TP 质量浓度以及底泥中 AVS 质量比进行测定和分析。

药剂投加量及有效治理时间: 缓释材料的使用量与底泥中 AVS 和 TOC 质量比有关, 根据两者的电子还原当量, 计算缓释材料的理论使用量, 计算过程如式(4)所示。根据现场试验段底泥污染指标和设计处理深度(治理目标为表层底泥往下 20 cm 空间, 缓释颗粒埋深为 10 cm 处), 得出缓释材料使用量为 5.0 kg/m^2 。

$$C_{\text{缓释材料}} = M_{\text{AVS}} + M_{\text{TOC}} + M_{\text{RES}} = 1.2(12.3C_{\text{AVS}} + 163.994RC_{\text{TOC}}) \quad (4)$$

式中: $C_{\text{缓释材料}}$ 为缓释材料理论使用量, g/t; M_{AVS} 为去除 AVS 所需的材料使用量, g/t; M_{TOC} 为去除 TOC 所需的材料使用量, g/t; M_{RES} 是为保证使用效果的安全使用量, g/t; C_{AVS} 为底泥中 AVS 质量比, g/t; C_{TOC} 为底泥中 TOC 质量比, g/t; R 为 TOC 去除率, %。

3.3 重污染河道底泥修复效果

3.3.1 河涌上覆水的变化

图 6 为现场示范研究中治理前后(第 1 天和第 30 天)河涌上覆水水质及底泥中 AVS 质量比变化。在未投加缓释材料的空白对照河段, 上覆水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率仅为 23.2%, 而治理河段上、中、下游 S1、S2 和 S3 位点的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率分别提高到 69.2%、79.1% 和 70.0%。这主要是由于一方面, 缓释颗粒本身作为氧化剂, 对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 有一定的氧化去除作用; 另一方面, 底泥中耗氧有机物、AVS 的减少和 ORP 的增加, 有助于硝化细菌的生长和活性提高。同时, 观察到 TN 去除率由对照组 9.1% 上升至 S1、S2、S3 位点的 32.3%、47.8% 和 40.6%。可见, 在实际修复应用中缓释颗粒释放的 NO_3^- 并未导致上覆水 TN 增加, 相反, 投加缓释材料可提高土著反硝化功能菌的活性, 促进上覆水中碳、氮、硫的同步去除。

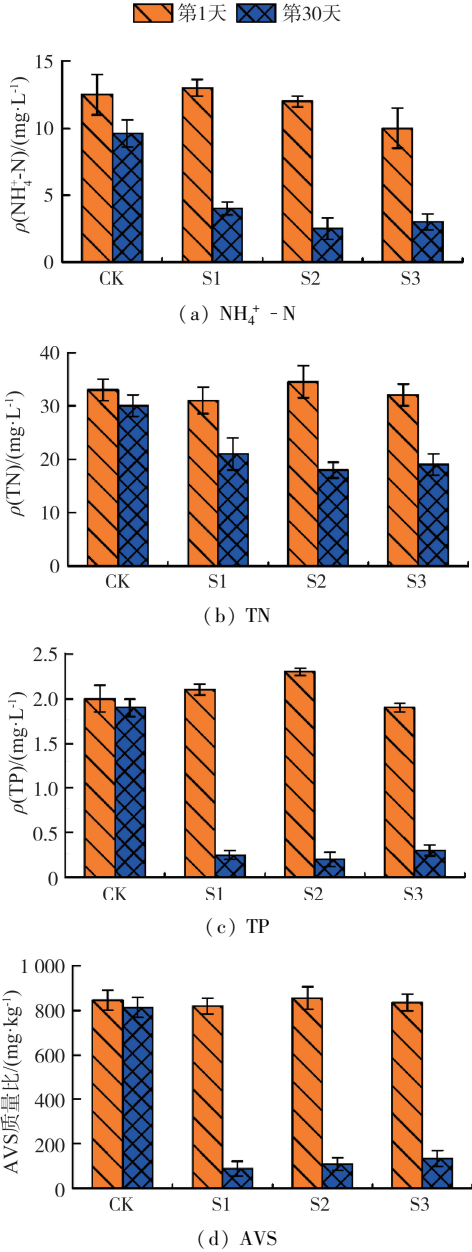


图 6 现场试验底泥修复前后上覆水水质及底泥中 AVS 质量比对比

Fig. 6 Comparison of water quality in overlying water and AVS concentration in sediment in field test

3.3.2 河涌底泥的变化

对现场河段底泥中的 AVS 进行分析与比较, 观察到空白对照河段底泥治理前后 AVS 去除率仅为 3.9%。然而, 试验段 S1、S2 和 S3 位点治理后 AVS 去除率显著提升至 89.0%、87.1% 和 83.8%。处理 21 d 后, 底泥颜色由墨黑色转变为黄褐色, 臭味基本消除。因此, 缓释颗粒在实际工程应用中可以明显实现底泥 AVS 去除的效果, 并且直至 60 d 也未出现返黑返臭的现象。

3.4 两种原位修复技术对比分析

将示范工程的监测结果与文献数据进行对比分析(表 1), 在 30 d 治理期内, 传统曝气技术运行仅氧

表1 “先泥后水”与传统“曝气复氧+外源功能菌”两种原位修复技术处理效果对比

Table 1 Comparison of treatment performance between “sediment before water later” and traditional “aeration reoxygenation + exogenous functional bacteria” in-situ remediation technology

修复时间	“曝气复氧+外源功能菌”技术表层处理效果					“先泥后水”的原位修复技术深层处理效果				
	表层氧化深度/cm	TOC去除率/%	TN去除率/%	AVS去除率/%	ORP/mV	缓释材料处理厚度/cm	TOC去除率/%	TN去除率/%	AVS去除率/%	ORP/mV
第0天	0~0.2				-150	0~0.3				-150
第15天	0.2~0.3	15~18	35~42	30~45	-90	6.8~7.5	25~35	48~53	90~95	60
第30天	0.3~0.5	21~28	43~47	58~62	50	16.8~18.2	35~43	53~61	93~96	120
第60天	0.2~0.3	23~25	38~43	45~55	40	15.5~17.6	36~41	45~58	89~91	105

化表层深度0.5 cm,停止曝气后30 d氧化层深度减少。通过对表层底泥取样分析,有机质、总氮、硫化物去除率分别为21%~28%、43%~47%和58%~62%。值得注意,“先泥后水”模式下原位修复技术在治理期内以缓释颗粒层为中心,氧化层厚度逐渐增加与扩散,通过对目标治理厚度10 cm范围内样品进行混合采样测定,治理30 d后底泥有机质、总氮、硫化物去除率分别达到35%~43%、53%~61%和93%~96%,显著高于传统曝气技术;并且持续监测2个月后,污染物去除率保持较高水平,返黑返臭程度低。“先泥后水”模式治理效果明显优于传统曝气修复技术,可基本消除底泥黑臭,恢复底泥天然复氧环境,与传统曝气复氧工艺相比,工期缩短30 d以上。

相比于传统的“曝气复氧+外源功能菌”技术,基于“底泥碳氮硫污染物同步去除技术”的“先泥后水”治理模式具有一定的先进性,具体体现在以下方面:①生物入侵风险低。缓释材料接种微生物来自本土物种,不会产生大量外源菌投加所引起的生物风险;②处理范围灵活。曝气技术只能处理底泥表层0.5 cm深度,而缓释颗粒埋深可根据实际处理要求调节,满足不同垂向空间治理需求;③返黑返臭程度低。曝气复氧技术一旦停止曝气,在厌氧条件下极易发生返黑返臭现象,而缓释颗粒技术从根本上削减了污染物存量,降低了返黑返臭风险;更重要的是,利用河道底泥研制的生态环保型缓释功能材料成本低、环境友好,不会带来二次污染,治理效果明显优于传统原位修复技术。

4 结 论

a. 基于“先泥后水”的底泥碳氮硫污染物同步去除技术可大幅降低表层底泥中TOC、TN和AVS的浓度,促进底泥由污染物的“源”向“汇”转变,提升了上覆水水质,实现了“活泥”带动“活水”。

b. 原位修复60 d后,重污染河道底泥中碳氮硫

污染物得到有效控制,底泥氧化层深度可达18 cm,消除了原有河道黑臭的表观感受,修复效果显著。该研究突破了传统曝气技术“泥-水”界面溶解氧渗透深度低的技术瓶颈,可为全国重污染河道整治工程提供技术参考。

参考文献:

- [1] 宁梓洁,王鑫. 黑臭水体治理技术研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(8): 26-29. (NING Zijie, WANG Xin. Overview of the black-odorous waters treatment technologies [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(8): 26-29. (in Chinese))
- [2] 朱晓晓,李轶,牛丽华,等. 太湖底泥表面生物膜对底泥吸附内分泌干扰物的作用机制[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2016, 44(2): 101-107. (ZHU Xiaoxiao, LI Yi, NIU Lihua, et al. Role of biofilm on surface of sediments in adsorption of endocrine-disrupting chemicals on sediments in Taihu Lake [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2016, 44(2): 101-107. (in Chinese))
- [3] 吴宸晖,鞠茂森. 河流生态修复的国际经验及对长江大保护的启示[J]. 水资源保护, 2021, 37(3): 136-144. (WU Chenhui, JU Maosen. International experience of river ecological restoration and its enlightenment to the Yangtze River protection [J]. Water Resources Protection, 2021, 37(3): 136-144. (in Chinese))
- [4] 李勇,单雅洁,程浩,等. 城市重污染河流沉积物营养盐和重金属分布及潜在生态风险[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2022, 50(3): 31-38. (LI Yong, SHAN Yajie, CHENG Hao, et al. Distribution and potential ecological risks of nutrient elements and heavy metals in sediments of a heavily polluted urban river [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2022, 50(3): 31-38. (in Chinese)).
- [5] 毛新伟,仵荟颖,徐枫. 太湖底泥主要营养物质污染特征分析[J]. 水资源保护, 2020, 36(4): 100-104. (MAO Xinwei, WU Huiying, XU Feng. Analysis of pollution characteristics of main nutrients in Taihu Lake

- sediment[J]. Water Resources Protection,2020,36(4): 100-104. (in Chinese))
- [6] 刘伟, 杨富淋, 汪华安, 等. 珠三角河道底泥资源化利用探讨[J]. 环境科学与技术, 2018,41(增刊1): 363-366. (LIU Wei, YANG Fulin, WANG Huaan, et al. Discussion on the resourced utilization of sediment in the Pearl River Delta [J]. Environmental Science and Technology, 2018,41 (Sup1): 363-366. (in Chinese))
- [7] 汤茵琪, 任心欣, 孔露霆, 等. 城市河流系统治理策略在鹅颈水生态修复中的应用[J]. 水资源保护, 2021,37(06): 88-93. (TANG Yinqi, REN Xinxin, KONG Luting, et al. Application of integrated urban river management strategy in Ejingshui River ecological restoration [J]. Water Resources Protection, 2021, 37 (6):88-93. (in Chinese))
- [8] 张茜, 张霖, 李姐, 等. 秦淮河治理修复情况浅析及相关建议[J]. 中国水运(下半月刊), 2010,10(9): 161-162. (ZHANG Qian, ZHANG Lin, LI Da, et al. Analysis on the treatment and restoration of Qinhuai River and relevant suggestions [J]. China Water Transport, 2010,10(9): 161-162. (in Chinese))
- [9] 高扬, 杨栋, 倪守高, 等. 疏浚泥浆在线脱水的工艺设计及试验[J]. 水利水电科技进展, 2021,41(3): 77-82. (GAO Yang, YANG Dong, NI Shougao, et al. Technological design and test of online dewatering process for dredged mud [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2021,41(3):77-82. (in Chinese))
- [10] 方红卫, 李晓翠, 黄磊, 等. 受污染底泥陶粒化回填技术及其底泥修复效果[J]. 水资源保护, 2019,35(3): 1-6. (FANG Hongwei, LI Xiaocui, HUANG Lei, et al. Ceramization of contaminated sediment backfill technology and its effects of sediment remediation [J]. Water Resources Protection, 2019, 35 (3): 1-6. (in Chinese))
- [11] SONG D, BAI X. Distribution of phosphorus and nitrogen in the sediments of the North Bay in Dianchi Lake[J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33 (8): 563-570.
- [12] LI J, ZUO Q. Forms of nitrogen and phosphorus in suspended solids: A case study of Lihu Lake, China[J]. Sustainability, 2020,12:5026.
- [13] TANG X Q, WU M, YANG W J, et al. Impact of simulated water level regulation on sediment nutrient release [J]. Water Air and Soil Pollution, 2015,226(8):248.
- [14] 李勇, 单雅洁, 李娜, 等. 太湖潜流带有机质含量对硝酸盐还原途径的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2022,50(1):44-51. (LI Yong, SHAN Yajie, LI Na, et al. Effects of organic matter content on nitrate reduction pathway in the hyporheic zone of Lake Taihu[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences),2022,50(1):44-51. (in Chinese))
- [15] 张列宇, 祝秋恒, 李晓光, 等. 磁化诱导技术在水生态修复中的应用与研究展望[J]. 水资源保护, 2021, 37(01): 132-139. (ZHANG Lieyu, ZHU Qiheng, LI Xiaoguang, et al. Application and prospect of magnetization induction technology in water ecological restoration [J]. Water Resources Protection, 2021, 37 (1):132-139. (in Chinese))
- [16] ARONSON J, CLEWELL A, MORENO-MATEOS D. Ecological restoration and ecological engineering: Complementary or indivisible? [J]. Ecological Engineering, 2016,91: 392-395.
- [17] 杨旭楠, 林兴锐, 符诗雨, 等. 感潮河流沉积物中溶解氧对硝化细菌垂向分布的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2013,52(5): 91-96. (YANG Xunan, LIN Xingrui, FU Shiyu, et al. Effect of dissolved oxygen on the vertical distribution of nitrifying bacteria in tidal river sediment [J]. Journal of Sun Yatsen University (Natural Science Edition), 2013, 52 (5): 91-96. (in Chinese))
- [18] XU M, HE Z, ZHANG Q, et al. Responses of aromatic-degrading microbial communities to elevated nitrate in sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(20): 12422-12431.
- [19] YANG X, LI E, LIU F, et al. Interactions of PAH-degradation and nitrate-/sulfate-reducing assemblages in anaerobic sediment microbial community [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,388: 122068.
- [20] YANG X, HUANG S, WU Q, et al. Nitrate reduction coupled with microbial oxidation of sulfide in river sediment [J]. Journal of Soils and Sediments, 2012,12(9):1435-1444.
- [21] YANG X, CHEN Z, WU Q, et al. Enhanced phenanthrene degradation in river sediments using a combination of biochar and nitrate [J]. Science of the Total Environment, 2018,619-620: 600-605.
- [22] XU M, ZHANG Q, XIA C, et al. Elevated nitrate enriches microbial functional genes for potential bioremediation of complexly contaminated sediments [J]. The ISME Journal, 2014,8(9): 1932-1944.
- [23] 莫华涛, 李海翔, 杨敏, 等. 基于硝酸盐缓释-功能微生物协同的污染底泥原位修复技术研究[J]. 环境科学研究, 2020,33(6): 1451-1458. (MO Huatao, LI Haixiang, YANG Min, et al. In-situ remediation of contaminated sediment based on nitrate slow release-functional microbial compounding [J]. Research of Environmental Sciences, 2020,33(6): 1451-1458. (in Chinese))

(下转第42页)

- LI Xixu. Research on optimal allocation of water resources based on Improved NSGA-II algorithm in Jinzhong City[J/OL]. Yellow River. [2022-08-29]. http://ss.zhizhen.com/detail_38502727. (in Chinese))
- [14] 王慧,高泽海,孙超等. 基于 NSGA-II 的灌区水资源优化配置模型及应用[J]. 灌溉排水学报,2021,40(9): 118-124. (WANG Hui, GAO Zehai, SUN Chao, et al. Water resource allocation for irrigation optimized using the NSGA-II model: theory and application[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2021, 40(9): 118-124. (in Chinese))
- [15] 田进宽,郭佳航,左其亨,等. 沙颍河流域水资源配置思路与计算模型[J]. 水资源保护,2022,38(2):62-67. (TIAN Jinkuan, GUO Jiahang, ZUO Qiting, et al. Thoughts and calculation model for water resources allocation in Shaying River Basin [J]. Water Resources Protection,2022,38(2):62-67. (in Chinese))
- [16] 曾思栋,夏军,黄会勇,等. 分布式水资源配置模型 DTVGM-WEAR 的开发及应用[J]. 南水北调与水利科技,2016,14(3):1-6. (ZENG Sidong, XIA Jun, HUANG Huiyong, et al. Development and application of distributed water resources allocation model: DTVGM-WEAR[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology,2016,14(3):1-6. (in Chinese))
- [17] 姜秋香,曹璐,王子龙,等. 基于 CVaR-TSP 的黑龙江市水资源配置及风险管理[J]. 水利水电科技进展,2022,42(1):40-46. (JIANG Qiuxiang, CAO Lu, WANG Zilong, et al. Urban water resources allocation and risk management in Helongjiang Province based on CVaR-TSP [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2022,42(1):40-46. (in Chinese))
- [18] 向龙,龚泓博. 基于 IFMOP 的玉环市区域水资源配置[J]. 水资源保护,2021,37(6):49-53. (XIANG Long, GONG Hongbo. Regional water resources allocation in Yuhuan based on IFMOP [J]. Water Resources Protection,2021,37(6):49-53. (in Chinese))
- [19] 桑学锋,王浩,王建华,等. 水资源综合模拟与调配模型 WAS(I):模型原理与构建[J]. 水利学报,2018,49(12):1451-1459. (SANG Xuefeng, WANG Hao, WANG Jianhua, et al. Water resources comprehensive allocation and simulation model (WAS), part I : theory and development[J]. Journal of Hydraulic Engineering,2018,49(12):1451-1459. (in Chinese))
- [20] 曹永强,李玲慧. 基于水资源综合模拟与调配一体化模型的北京市水资源模拟分析[J]. 水利水电科技进展,2021,41(6):25-31. (CAO Yongqiang, LI Linghui. Simulation analysis of water resources in Beijing based on water allocation and simulation model[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41(6):25-31. (in Chinese))
- [21] 杜丽娟,陈根发,柳长顺,等. 基于 GWAS 模型的灌区水资源优化配置研究:以渭史杭灌区为例[J]. 水利水电技术,2020,51(12):26-35. (DU Lijuan, CHEN Genfa, LIU Changshun, et al. GWAS model-based optimal allocation of water resources in irrigation district[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2020,51(12):26-35. (in Chinese))
- [22] 王立志. 武安市水资源综合规划管理研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2011.
- [23] 刘美钰. 海兴县水资源安全评价及优化配置研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2019.
- [24] 闫小斌. 基于 WAS 模型的陕北农牧交错带水资源配置研究[D]. 西安:西安理工大学,2020.
- (收稿日期:2022-05-04 编辑:王芳)

(上接第 23 页)

- [24] MAI Y, LIANG Y, CHENG M, et al. Coupling oxidation of acid volatile sulfide, ferrous iron, and ammonia nitrogen from black-odorous sediment via autotrophic denitrification-anammox by nitrate addition[J]. Science of the Total Environment, 2021,790: 147972.
- [25] NA Y, WANG S, PARK S S. A mathematical model to estimate nitrate release from ocher pellets applied to anaerobic benthic sediment [J]. Ecological Modelling, 2006,199(3): 324-335.
- [26] XIA D, ZHAO H, KOBAYASHI S, et al. Effect of remediation reagents on bacterial composition and ecological function in black-odorous water sediments[J]. Archives of Microbiology, 2022,204(5):280.
- [27] YANG X, LI E, LIU F, et al. Interactions of PAH-degradation and nitrate-/sulfate-reducing assemblages in anaerobic sediment microbial community [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,388: 122068.
- [28] LI W, ZHANG S, ZHANG L, et al. In-situ remediation of sediment by calcium nitrate combined with composite microorganisms under low-DO regulation [J]. Science of the Total Environment, 2019,697: 134109.
- [29] 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]. Science of the Total Environment, 2017,575: 887-894.
- (收稿日期:2022-06-03 编辑:彭桃英)