

不同曝气方式对城市重污染河道水体氮素迁移与转化的影响

刘波^{1,2}, 王国祥^{1*}, 王凤贺¹, 杜旭¹, 凌芬¹, 夏劲¹

(1. 南京师范大学地理科学学院, 南京 210046; 2. 南通大学地理科学学院, 南通 226007)

摘要:以南京仙林大学城的重污染河道水体为对象, 利用模拟方法研究不同曝气方式(底泥曝气、水曝气)对水体氮素迁移与转化的影响。结果表明, 在缺氧和温度升高条件下, 底泥氮素主要以 NH_4^+ -N 形式向上覆水释放; 上覆水 NH_4^+ -N 的最大累积量表现为: 水曝气 < 底泥曝气 < 对照, 3 种工况下上覆水中 NH_4^+ -N 的最高质量浓度分别为 9.40、11.24、19.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 曝气通过 2 种途径不同程度地消减系统中的氮素, 一是通过氨挥发作用, 二是通过硝化-反硝化作用; 从上覆水、间隙水和底泥中氮素的消减效果来看, 底泥曝气均要优于水曝气; 实验结束后底泥曝气组间隙水中 NH_4^+ -N 的浓度和底泥中 NH_4^+ -N 的含量分别减少了 64.36% 和 58.73%, 水曝气组分别减少了 39.53% 和 38.78%; 从上覆水的氮素转化过程来看, 曝气工况下的硝化作用启动比较缓慢, 水曝气经历了 9 d, 底泥曝气经历了 16 d; 在曝气工况下, 上覆水中均出现了 NO_2^- -N 累积现象, 水曝气和底泥曝气的 NO_2^- -N 累积持续时间分别为 17 d 和 14 d。

关键词:曝气方式; 氮释放; 氨挥发; 底泥; 硝化作用

中图分类号: X552 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2971-08

Effect of Different Aeration Ways on Migration and Transformation of Nitrogen in Heavily Polluted Urban River

LIU Bo^{1,2}, WANG Guo-xiang¹, WANG Feng-he¹, DU Xu¹, LING Fen¹, XIA Jin¹

(1. College of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 2. School of Geography Science, Nantong University, Nantong 226007, China)

Abstract: Water and sediment samples were collected from a heavily polluted urban river in the Xianlin University Town of Nanjing. We examined the effects of different aeration ways (aerating to sediments, aerating to water) on migration and transformation of nitrogen, using the indoor experimental method. The results showed that: nitrogen release from sediments in the form of NH_4^+ -N that will accumulate under anaerobic conditions with increasing temperature; the maximum accumulation of NH_4^+ -N in overlying water showed that aerating to water group < aerating to sediment group < control group and the maximum concentrations reached 9.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 11.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 19.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively; nitrogen compounds were generally eliminated from experiment system by a process of ammonia volatilization and a combination of two processes, i. e. nitrification and denitrification under aerating conditions; aerating to sediment was more effective for nitrogen removal than aerating to water, which was removed from overlying water, pore water and sediment; at the experimental endpoint, the concentrations of NH_4^+ -N in pore water and sediment were significantly decreased by 64.36% and 58.73% respectively compared with those before aeration in aerating to sediment group and that were decreased by 39.53% and 38.78% respectively in aerating to water group; during nitrogen transformation process in overlying water, start-up of nitrification was slowly under aerating conditions; it took 9 days to realize nitrification under aerating to water conditions and 16 days under sediment aeration conditions; the NO_2^- -N accumulation took place in overlying water under the condition of aeration; the sustain time of NO_2^- -N accumulating was 17 days in aerating to water group and that was 14 days in aerating to sediment group.

Key words: aeration ways; release of nitride; ammonia volatilization; sediment; nitrification

随着城市化进程的加速和社会经济的发展, 大量污染物质排入城市河道, 并沉积于底泥中, 使城市河道底泥遭受严重污染。富集于底泥的污染物质在适当条件下重新释放, 成为二次污染源, 导致城市河道水质恶化, 甚至黑臭^[1,2]。相关研究认为厌氧条件是促使底泥氮释放的主要因素^[3~6], 因此改善水体的溶氧条件, 对于修复城市河道受污染水体、减少水体氮负荷具有重要意义。

曝气技术是有效提高污染河道水体溶氧水平的常用技术之一。常规曝气技术主要针对上覆水体, 通过向水体人工充氧, 可以控制底泥含氮等污染物质

收稿日期: 2010-11-29; 修订日期: 2011-03-30

基金项目: 江苏省科技厅科技支撑计划项目 (BE2008677); 住房和城乡建设部科技项目 (2010-K7-7)

作者简介: 刘波 (1976~), 男, 博士, 主要研究方向为水环境保护和水生态修复, E-mail: lb@ntu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangguoxiang@njnu.edu.cn

的释放^[7-9],但从实践来看对于含氮物质的控制并没有起到长期有效的作用^[10].为了能够实现底泥污染物质的原位消减,近年来有学者开展了底泥曝气技术研究,分析了底泥曝气对磷^[11, 12]、硫化氢^[13]、重金属^[14]等物质在底泥与上覆水体之间迁移与转化的影响,国外也开展了一些实践运用^[15].李大鹏等^[11]对比研究了水曝气和底泥曝气对城市河道上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果.但是,目前还鲜见针对底泥曝气对污染河道氮素迁移与转化影响的全面研究,更未见曝气对水体、间隙水和底泥氮素形态转化及迁移过程影响的系统报道.

为了了解不同曝气方式对城市污染河道氮素在底泥、间隙水和上覆水中迁移与转化的影响,本实验采用室内模拟方法,从城市污染河道采集原位泥柱和上覆水构建实验系统,研究不同曝气方式(底泥曝气和水曝气)对水体氮素迁移与转化的影响,以及间隙水和底泥中氮素形态的变化特征,从而就人为工程措施对城市污染河道氮素的迁移与转化机制作初步探讨.

1 材料与方法

1.1 沉积物和水样

2010年4月3日于南京九乡河,用柱状采样器(有机玻璃, $\phi 100\text{ mm} \times 500\text{ mm}$)采集河道表层底泥约20 cm的柱状样.为了保证柱状样有较好的同质性,采样集中在较小区域内.同步采集上覆水,水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤作为实验用水,过滤水样放入冰箱, 4°C 蔽光保存.采集样品迅速送至实验室,任取3根进行底泥理化性质分析.经测定,表层底泥(0~4 cm)的 pH 为 7.78,含水率(质量分数)为 56.37%,烧失率(LOI)为 6.16%(测定方法见 1.4 节).

1.2 实验方法

将柱状采样器里的沉积物底部用橡胶塞密封,用虹吸法无扰动抽去上覆水,然后用虹吸法加入 1 250 mL(约 25 cm 高)的过滤水样,尽量避免底泥扰动.实验分为 3 组,每组设 3 个重复,编号为 E_w 、 E_s 和 E_c . E_w 为水曝气组,将微孔曝气头(气泡尺寸为 1~3 mm)安置距底泥顶部上方 2 cm 处(前期预实验确定,以不扰动表层底泥的最低位置为准),表层底泥不悬浮; E_s 为底泥曝气组,将微孔曝气头(气泡尺寸为 1~3 mm)安置在底泥顶部下方 2 cm 处,表层底泥悬浮; E_c 为对照组,无曝气措施.底泥部分用避光材料包裹,以模拟实验河道实际情况.实

验系统静置 3 d 后用曝气机(ALEAS AP-9804)进行曝气,曝气参数均为 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $12\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$,曝气流量通过流量计(Ruanming LZB-6)控制.实验期间室内温度控制在 $19\sim 21^\circ\text{C}$. 28 d 后停止曝气,1~18 d 每天采样,18 d 后隔天采样,实验在 42 d 结束.

1.3 样品采集与分析

每天曝气前通过预设距底泥表面 2 cm 处的采样管,用注射器准确抽取 15 mL 水样,每次取样后,向实验装置中补入 15 mL 备用水样.实验结束后,排干上覆水后用上顶法分层研究沉积物,用离心法($4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 min)获得间隙水.把取得的上覆水和间隙水用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,过滤后的水样用 SKALAR 流动分析仪(SKALAR-SAN⁺⁺, 荷兰)进行 DTN(可溶性总氮)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 分析.每天分时段原位监测上覆水 DO(YSI 550)和 pH(METTLER TOLEDOEL 20).

1.4 沉积物指标分析

1.4.1 含水率和 LOI

沉积物含水率测定:在 105°C 条件下烘 6 h,含水率为沉积物烘干前后质量差值与原有湿沉积物质量的比值(%)^[16].烧失率(LOI)用 105°C 烘干的沉积物放入马弗炉中在 550°C 条件下灼烧 6 h^[17].

1.4.2 无机氮测定

沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度测定:称取相当于 10 g 干样的新鲜沉积物,用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液浸提(液:土 = 5:1),振荡 30 min,过滤后比色法(波长为 210 nm)测定浸提液中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度;纳氏比色法(波长为 420 nm)测定浸提液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度^[18].TN 的测定为碱性过硫酸钾消解后在波长 210 nm 比色测定^[18, 19].

2 结果与分析

2.1 上覆水氮素形态变化

2.1.1 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响

各工况下上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度变化如图 1 所示. E_c 组上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化反映了实验底泥不断向上覆水释放的过程,具体变化表现为上升-稳定-略有下降 3 个阶段,在 11 d 上升到 $19.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,26 d 后开始下降,实验结束时为 $13.73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是初始浓度的 1.95 倍.2 种曝气工况下,上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度变化可分为波动上升-下降-稳定-再上升 4 个阶段. E_w 组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 波动上升阶段经历了 9 d,由实验开始的 $5.51\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上

升到 $9.40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; E_s 组波动上升阶段经历了 16 d 并达到峰值,浓度为 $11.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是 E_w 组的 1.20 倍. E_w 组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 16 d 下降到 $0.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进入稳定期, E_s 组在 22 d 进入稳定期; E_w 组和 E_s 组在曝气结束后均有所回升,上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最终去除率分别为 47.86% 和 72.74%.

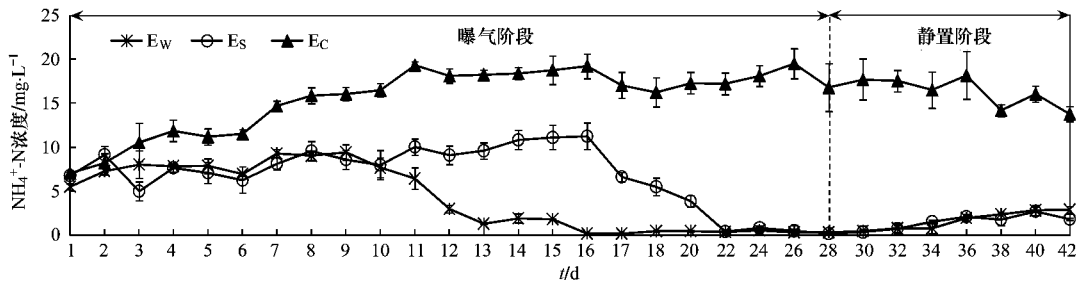


图 1 上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度变化
Fig.1 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in overlying water

2.1.2 对硝态氮的影响

各工况下上覆水硝态氮的浓度变化如图 2 所示. 结合图 1 可知, E_c 组硝化过程进展缓慢,实验中上覆水中的硝态氮保持较低浓度,在实验后期有所上升[见图 2(a)], $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 实验开始时浓度为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验结束时为 $0.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 从 $0.002\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $0.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 曝气促进了上覆水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向硝态氮转变[见图 1 和图 2

(a)]. 由图 2(a) 可知, E_s 组 $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ 最大浓度为 $11.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是 E_w 组的 1.56 倍,可见在上覆水中底泥曝气转化的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 要更多. 如图 2(b) 和 2(c) 所示,在硝态氮转化过程中,2 组曝气工况中均出现了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 交替上升的过程,即 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 先累积上升,后 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 开始累积上升,直至曝气结束后开始下降. 在曝气过程中, E_w 组和 E_s 组 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 从明显上升到降低至低值(临界点均以

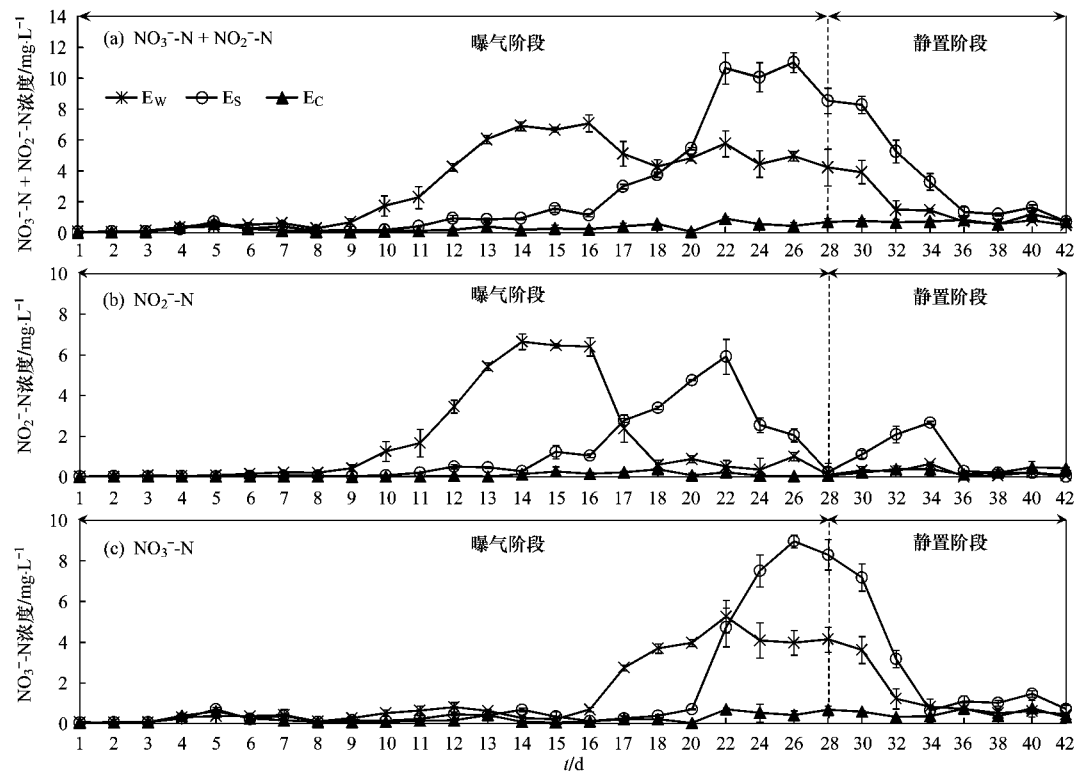


图 2 上覆水硝态氮的质量浓度变化
Fig.2 Variation of nitric nitrogen in overlying water

0.2 mg·L⁻¹计)分别持续了 14 d 和 17 d,平均浓度分别为 2.76 mg·L⁻¹和 2.42 mg·L⁻¹,最大浓度分别为 6.65 mg·L⁻¹和 5.91 mg·L⁻¹.另外,NO₂⁻-N 在曝气结束后出现了小幅上升,E_s 组则更为明显,由曝气后的 0.24 mg·L⁻¹上升到 2.66 mg·L⁻¹,E_w 组由曝气后的 0.09 mg·L⁻¹上升到 0.63 mg·L⁻¹,组 NO₂⁻-N 浓度均在 34 d 后下降,这主要与反硝化作用有关.

2.1.3 对 DTN 的影响

上覆水中的 DTN 由无机氮和可溶性有机氮(DON)组成,由于无机氮占 DTN 的比例较大,因而硝化-反硝化作用决定了 DTN 的变化.上覆水的 DTN 浓度变化如图 3 所示,结合图 1、图 2,各工况下的上覆水 DTN 浓度变化反映了上述过程.E_c 组在实验过程中处于缺氧条件下,硝化过程不明显,上覆水 DTN 浓度变化与 NH₄⁺-N 变化趋势基本一致,在

12 d 上升到 24.07 mg·L⁻¹,26 d 后开始下降,实验结束时 DTN 浓度为 17.92 mg·L⁻¹,是实验初始浓度的 1.89 倍.E_w 和 E_s 组在实验前期阶段硝化过程不明显,DTN 随着 NH₄⁺-N 的变化而波动上升,最大浓度分别为 11.56 mg·L⁻¹和 14.37 mg·L⁻¹;当硝化过程显现后 NH₄⁺-N 虽然减少,但由于硝态氮上升抵消了 DTN 的下降,DTN 降低不明显,当 NH₄⁺-N 降低到最低时,DTN 的浓度分别为 7.56 mg·L⁻¹和 12.83 mg·L⁻¹;曝气停止后反硝化作用显现,随着 NO₃⁻-N 降低,DTN 下降明显;E_w 组随着 NH₄⁺-N 再次释放,DTN 有所回升,实验结束的浓度为 5.05 mg·L⁻¹;E_s 组虽然 NH₄⁺-N 有一定的再释放,但是 NO₃⁻-N 在反硝化作用下明显降低,使得 DTN 降低明显,实验结束时,DTN 的浓度为 4.53 mg·L⁻¹.

2.2 间隙水和底泥中氮素形态变化

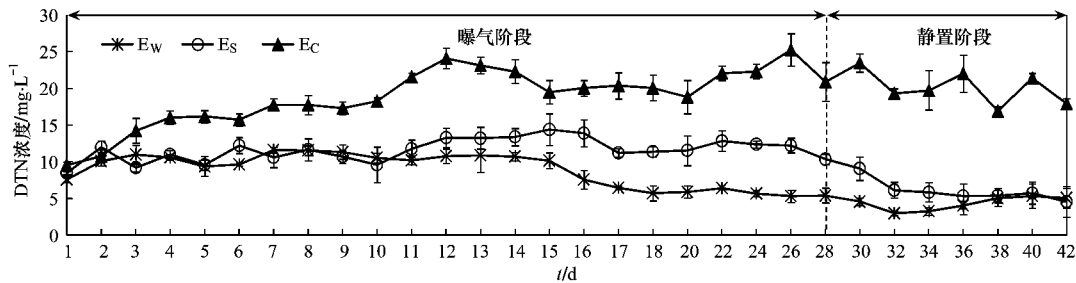


图 3 上覆水 DTN 的质量浓度变化
Fig.3 Variation of DTN in overlying water

表 1 为实验前后不同工况下表层(0~4 cm)间隙水及底泥的氮素形态的变化,E₀ 为原泥.由表 1 可见,与原泥相比,曝气工况下间隙水和底泥中的 DTN(TN)和 NH₄⁺-N 有了不同程度的降低,实验结束时的质量浓度大小均表现为 E_s 组小于 E_w 组,E_s 组间隙水中 NH₄⁺-N 的浓度和底泥中 NH₄⁺-N 的含量分别减少了 64.36% 和 58.73%,明显大于 E_w 组

的 39.53% 和 38.78%.在曝气工况下间隙水中的 NO₂⁻-N + NO₃⁻-N 略有上升,底泥中的 NO₂⁻-N + NO₃⁻-N 则表现为下降,说明曝气工况下,底泥系统释放出了大量的 NH₄⁺-N.从底泥中的 TN 含量来看,3 组工况下的 TN 去除率分别为 5.15%、13.43% 和 1.31%,说明相对于水曝气,底泥曝气对于底泥含氮物质的消减具有一定的优势.

表 1 间隙水和底泥中各氮形态变化

Table 1 Variation of DTN, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and NO₂⁻-N in pore water and sediment

工况	间隙水中各形态氮浓度/mg·L ⁻¹			底泥中各形态氮含量/mg·kg ⁻¹		
	DTN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N + NO ₂ ⁻ -N	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N + NO ₂ ⁻ -N
E ₀	36.02 ± 5.52	30.54 ± 4.33	0.11 ± 0.02	3 126.20 ± 565.35	202.49 ± 28.43	3.72 ± 0.85
E _c	37.16 ± 4.35	30.30 ± 4.86	0.16 ± 0.03	3 085.14 ± 500.44	270.24 ± 36.45	0.85 ± 0.24
E _s	16.47 ± 1.65	10.88 ± 1.82	0.47 ± 0.02	2 706.35 ± 212.62	83.56 ± 11.46	0.28 ± 0.10
E _w	25.66 ± 5.02	18.47 ± 1.74	0.26 ± 0.04	2 965.18 ± 400.43	123.97 ± 22.47	0.48 ± 0.10

3 讨论

3.1 NH₄⁺-N 的释放

在静态条件下河道上覆水 NH₄⁺-N 增加有 2 个途径,一是沉积物表层有机物的分解产物直接进入上覆水体;二是沉积物内部有机质分解释放的

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 部分进入间隙水,再经扩散作用进入上覆水^[20, 21]. 物质是从高浓度逐渐向低浓度流动的,沉积物间隙水中氮的浓度超过了上覆水时,可溶性氮会向上覆水释放. 培养初期,表层间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度比上覆水中的高(图 1 和表 1),所以此时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 呈现释放状态. 温度是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放的重要驱动因素^[22~24],温度较高时微生物活性高,有机质分解速度较快,矿化的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增多,间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也相应较高,进而向上覆水释放增多. 样品采集时的实际水温为 10.3℃,南京市 3 月平均气温为 8.3 ~ 9.2℃,下旬的平均气温为 10.0 ~ 11.0℃^[25],实验底泥在进入实验室前一直处于温度较低的环境中. 实验过程中水温维持在 20℃ 左右,温度上升幅度较大. 实验结束后 E_c 组间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度与原泥间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 相比虽然略有下降,但考虑到上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有了大幅上升的抵消作用,说明间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在温度升高的条件下是增多了,可见温度升高是造成实验过程中底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不断释放的一个重要因素.

溶解氧是影响底泥氮释放氮素的另一个重要因素. 在缺氧环境中,底泥中的氮在生物作用、物理化学作用下,无机氮以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 形式向上覆水中释放,并会在水中累积^[22, 26]. 图 4 为各工况下在曝气后 4 h 的溶解氧变化,从图 4 可以看到, E_c 组上覆水中溶解氧平均为 0.34 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最大浓度值为 0.53

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,处于缺氧环境. E_c 组上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的变化反映了在温度升高和缺氧条件下,实验底泥以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 形式向上覆水中释放氮的过程. E_w 和 E_s 组在每天曝气启动后溶解氧迅速上升,处于 7.22 ~ 8.78 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,在曝气停止后溶解氧开始下降. E_w 组实验开始后的 12 d 之内,在曝气结束 4 h 后溶解氧平均值为 1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. E_s 组在整个实验阶段基本上在曝气结束 4 h 后溶解氧的平均值为 0.92 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这主要是由于城市黑臭河道中表层底泥的有机物质具有很强的耗氧潜力^[27],底泥曝气使得表层底泥中的耗氧物质进入上覆水体,在曝气停止后,由于耗氧作用加剧造成水体的溶解氧迅速下降^[13]. 2 组曝气工况下,每天有 8 h 左右时间处于低溶解氧环境中,这种间歇式的低溶解氧环境对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放也存在一定的促进作用.

水动力作用对水体氮浓度有显著影响^[28]. 底泥曝气启动后,表层沉积物发生上升-沉降的往复运动,随着表层沉积物悬浮进入水体,悬浮颗粒物吸附的部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进入了上覆水体,同时间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 也随着悬浮过程进入了上覆水体^[29]. 由表 1 可知,实验结束后, E_s 组间隙水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和底泥吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量明显小于 E_w 组,说明在底泥曝气的扰动条件下,更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 脱离了沉积物系统,进入了上覆水体;同时说明在水动力再悬浮的作用下,底泥向水体释放了更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

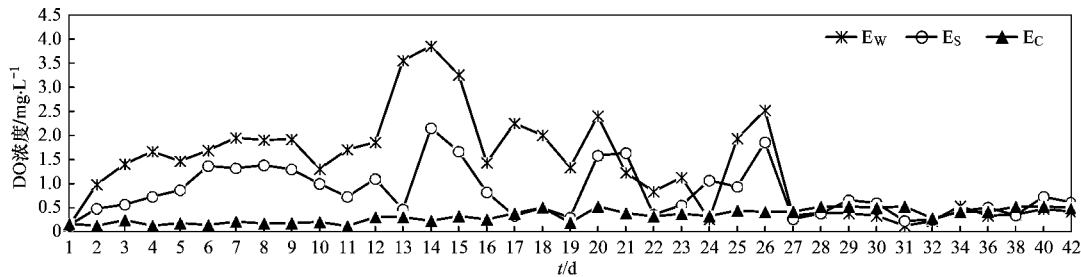


图 4 上覆水 DO 浓度的变化
Fig.4 Variation of DO concentration in overlying water

3.2 上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的累积

从上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的变化可以看出,无论曝气与否,在实验初期底泥中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 都会向上覆水体进行释放,并在上覆水累积,但在不同工况下呈现出不同的变化规律. 2 组曝气工况与对照相比,上覆水中累积的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 明显较小. 曝气初期硝化细菌处于驯化阶段,硝化过程不明显,因而在上覆水中并没有检测到硝态氮增加,如图 2 所示. 由表 1 可知,

实验结束后曝气工况下的间隙水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和底泥吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 都有了不同程度的减少,间隙水中的硝态氮有少量增加,底泥的硝态氮含量在减少,说明曝气工况的实验系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除了在上覆水中通过后期的硝化作用转化为硝态氮,进而通过反硝化作用脱离系统外,在曝气过程中有相当部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为气态氨,后经挥发脱离系统. 在氨挥发研究中发现液相中的浓度决定于溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$

及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的总浓度、pH 和温度, pH 值越大、温度越高, $\text{NH}_3\text{-N}$ 所占比例越大^[30]. 在 pH 6 ~ 8 范围内, 每增加一个 pH 值单位, $\text{NH}_3\text{-N}$ 占其总量的质量分数约增加 10 倍, pH 由 8 再增至 9, 又增加约 5 ~ 10 倍, 因此, 在一定温度和较高 pH 的情况下, 氨挥发潜力很大^[30]. 由图 5 所示, E_w 和 E_s 组在曝气过程中 pH 有一定的上升, 在 7.98 ~ 8.89 之间, E_c 组在 7.12 ~ 7.65 之间. 曝气中 pH 的升高是由于曝气导致 CO_2 吹脱, 使得混合液中 OH^- 比例增大造成的^[31]. 由于硝化过程中产生 H^+ , 消耗 HCO_3^- 和 CO_2 , 造成 pH 值随着曝气深入而降低; 曝气工况中 pH 的变化是硝化反应和曝气吹脱共同作用的结果, 当曝气吹脱

导致 pH 上升大于硝化反应促使 pH 下降时会使 pH 值上升, 相反就表现为下降^[32]. 曝气工况下 pH 的变化反映了上述过程, 在曝气初期阶段, 硝化过程不明显, pH 的升高增加了氨的挥发潜力. 另外氨挥发随换气频率增加而增大^[33], 在曝气过程中, 换气频率非常高, 这也是曝气工况相对于对照组存在显著氨挥发现象的原因之一. 在曝气初期 E_s 组上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度并没有很快上升, 除了氨释放作用, 还与沉降过程中的吸附作用有关^[34]. 水动力作用增加了水体颗粒物的数量, 加剧了水体颗粒物的运动和颗粒物之间及颗粒与离子之间的碰撞, 增大了水体无机和有机胶体颗粒对溶解性盐类的吸附作用^[35].

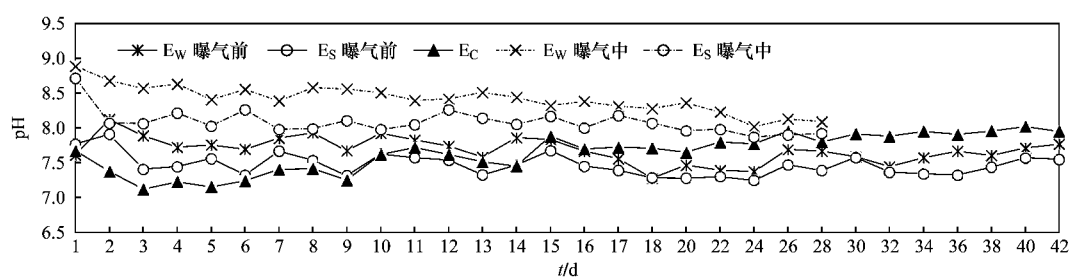


图 5 上覆水 pH 的变化

Fig. 5 Variation of pH in overlying water

3.3 上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化

硝化作用是一个序列反应, 先由氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 把氨氧化为亚硝酸盐, 再由亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 把亚硝酸盐氧化成硝酸盐^[36, 37]. 对污水处理厂脱氮工艺的研究表明, 氨氧化菌生长缓慢是造成脱氮过程不稳定现象的主要原因^[38, 39]. 因此, 氨氧化过程被认为是硝化反应的限速步骤^[40]. AOB 主要受溶解氧、pH、游离态氨浓度 (free ammonia, FA) 和温度等环境因素的影响^[41, 42]. AOB 对 pH 十分敏感, 在 7.0 ~ 8.0 范围内活性最强^[43]. 由图 5 所示, 在曝气工况下, pH 随着曝气中 CO_2 吹脱而升高, 基本上在 8.0 以上, 在提高溶解氧的同时却超出了 AOB 对 pH 的最适要求; 在曝气停止后, pH 逐渐回落到 8.0 以下, 不过在曝气停止后溶解氧也在降低. 有研究表明^[44], 溶解氧低于 $4.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氧化速率较低. 可见, 溶解氧和 pH 共同作用造成曝气工况下氨氧化过程启动缓慢, 因而 E_w 组在曝气开始 9 d 后 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 开始上升, 进入氨氧化过程; 而曝气后溶解氧降低梯度更大的 E_s 组氨氧化过程启动相对更加缓慢, 在第 16 d 氨氧化作用显现.

$\text{NO}_2^-\text{-N}$ 累积是实现短程硝化反硝化的核心过

程, 如何在通常条件下, 在处理城市污水的过程中实现短程硝化反硝化技术是各国学者广泛研究的问题^[45]. 2 组曝气工况下, 随着氨氧化作用的启动出现了不同程度的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 累积过程, 这主要是 NOB 受到抑制造成的^[37, 45, 46]. 在一定温度下, 低浓度氨氮环境中, NOB 的抑制因素主要是 FA 和 pH^[37]. 有研究表明, FA 浓度在 $0.5 \sim 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 就会对 NOB 产生抑制作用^[47]. 实验中 E_w 组的 FA 浓度在 14 d 之前处于 $0.58 \sim 1.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, E_s 组的 FA 浓度在 17 d 之前处于 $0.50 \sim 1.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 随着 FA 浓度降低, 上覆水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 开始逐渐上升. 可见, 在对污染河道曝气实践中可以实现短程硝化反硝化过程, 以提高治理效率.

4 结论

(1) 城市重污染河道底泥和间隙水中富含氮素, 温度升高和厌氧条件, 会促进 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向上覆水释放; 由于受缺氧条件控制, 硝化过程进展缓慢, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 易在水中累积造成严重污染.

(2) 曝气充氧可以促进上覆水体的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向硝态氮的生物化学转化, 减少 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度; 在硝

化作用不明显的曝气初期阶段,由于受曝气水动力和 pH 值升高的影响, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通过氨挥发形式脱离系统也是曝气除氮的重要环节之一。

(3) 在 pH 和 DO 的共同作用下,曝气工况下的硝化作用启动较为缓慢,水曝气用了 9 d 时间,底泥曝气用了 16 d 时间. 在曝气工况下,上覆水中均出现了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 累积现象,水曝气和底泥曝气累积持续时间分别为 17 d 和 14 d.

(4) 与水曝气相比,底泥曝气对河道中的氮素消减作用更为明显,实验结束后底泥曝气组间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度和底泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度分别减少了 64.36% 和 58.73%,明显大于水曝气组的 39.53% 和 38.78%,说明底泥曝气在水动力作用下向水体释放了更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,可见底泥曝气在一定条件下可以较水曝气更有效地消减城市污染河道的氮源。

参考文献:

- [1] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. *Environment International*, 2004, **30**(7): 973-980.
- [2] 邢雅因,阮晓红,赵振华. 城市重污染河道环境因子对底质氮释放影响[J]. *水科学进展*, 2010, **21**(1): 120-126.
- [3] Baudo R, Giesy J P, Muntau H. Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants[M]. Michigan: Lewis Publishers, 1990. 130-144.
- [4] Lindenschmidt K E, Hamblin P F. Hypolimnetic aeration in Lake Tegel, Berlin[J]. *Water Research*, 1997, **31**(7): 1619-1628.
- [5] Span D, Arbouille D, Howa H, *et al.* Variation of nutrient stocks in the superficial sediments of Lake Geneva from 1978 to 1988[J]. *Hydrobiologia*, 1990, **207**(1): 161-166.
- [6] 蒋小欣,阮晓红,邢雅因,等. 城市重污染河道上覆水氮营养盐浓度及 DO 水平对底质氮释放的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 87-91.
- [7] Burns F L. Case study: Automatic reservoir aeration to control manganese in raw water Maryborough town water supply Queensland, Australia[J]. *Water Science and Technology*, 1998, **37**(2): 301-308.
- [8] Prepas E E, Burke J M. Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality in Amisk Lake, Alberta, a deep, eutrophic lake with high internal phosphorus loading rates[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1997, **54**(9): 2111-2120.
- [9] Soltero R A, Sexton L M, Ashley K I, *et al.* Partial and full lift hypolimnetic aeration of medical lake, WA to improve water quality[J]. *Water Research*, 1994, **28**(11): 2297-2308.
- [10] 范成新,张路,王兆德,等. 太湖——沉积物污染与修复原理[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 360-367.
- [11] 李大鹏,黄勇,李伟光. 底泥曝气改善城市河流水质的研究[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(5): 22-25.
- [12] Li D P, Huang Y, Liw E. The effect of aerating to sediment on phosphorus adsorption capacity and phosphorus forms in the sediment[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2009, **26**(2): 234-238, 242.
- [13] 余光伟,雷恒毅,刘广立,等. 重污染受潮河道底泥释放特征及其控制技术研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(9): 1476-1484.
- [14] Caille N, Tiffreau C, Leyval C, *et al.* Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **301**(1-3): 239-250.
- [15] Bonardi M, Ravagnan G, Stirling J A R. Innovative treatment by bioremediation of contaminated sediments from the Venice Lagoon, Italy: the Arsenale Vecchio case study[J]. *Journal of Coastal Research*, 2007, (Special Issue 50): 895-899.
- [16] Teasdale P R, Batley G E, Apte S C, *et al.* Pore water sampling with sediment peepers[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1995, **14**(6): 250-256.
- [17] 钟继承,刘国锋,范成新,等. 湖泊底泥疏浚环境效应:II. 内源氮释放控制作用[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(3): 335-344.
- [18] 古小治,王强,张雷,等. 物理改良对湖泊沉积物和间隙水特征的影响[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(2): 256-262.
- [19] 钱君龙,张连弟,乐美麟. 过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷[J]. *土壤*, 1990, **22**(5): 258-262.
- [20] Morse J W, Morin J. Ammonium interaction with coastal marine sediments: influence of redox conditions on K[J]. *Marine Chemistry*, 2005, **95**(1-2): 107-112.
- [21] 郭建宁,卢少勇,金相灿,等. 低溶解氧状态下河网区不同类型沉积物的氮释放规律[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(3): 614-620.
- [22] Austin E R, Lee G F. Nitrogen release from lake sediments[J]. *Water Pollution Control Federation*, 1973, **45**(3): 870-879.
- [23] Maksymowska B D, Piekarek J H. Seasonal variability of benthic ammonium release in the surface sediments of the Gulf of Gdansk (southern Baltic Sea)[J]. *Oceanologia*, 2001, **43**(1): 113-136.
- [24] Van Luijn F, Boers P C M, Lijklema L, *et al.* Nitrogen fluxes and processes in sandy and muddy sediments from a shallow eutrophic lake[J]. *Water Research*, 1999, **33**(1): 33-42.
- [25] 南京市气象局. 南京市 2010 年 3 月气候影响评价[EB/OL]. http://www.njqxj.gov.cn/climate/南京月气候评价 2010_03.htm, 2010.
- [26] 吴群河,曾学云,黄钊. 溶解氧对河流底泥中三氮释放的影响[J]. *环境污染与防治*, 2005, **27**(1): 21-24, 52.
- [27] Todd M J, Vellidis G, Lowrance R R, *et al.* High sediment oxygen demand within an in stream swamp in southern georgia: implications for low dissolved oxygen levels in coastal blackwater streams[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2009, **45**(6): 1493-1507.
- [28] 孙小静,秦伯强,朱广伟,等. 持续水动力作用下湖泊底泥胶体态氮、磷的释放[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1223-1229.
- [29] Morin J, Morse J W. Ammonium release from resuspended

- sediments in the Laguna Madre estuary [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **65**(1-2): 97-110.
- [30] 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992. 171-174.
- [31] Cohen Y, Kirchmann H. Increasing the pH of wastewater to high levels with different gases-CO₂ stripping [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, **159**(1): 265-275.
- [32] 彭峰, 彭永臻, 马勇. A/O 工艺曝气量控制及 pH 和 DO 的变化规律 [J]. *环境工程*, 2007, **25**(4): 31-35.
- [33] Leuning R, Denmead O T, Simpson J R, *et al.* Processes of ammonia loss from shallow floodwater [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**(8): 1583-1592.
- [34] 范成新, 王春霞. 长江中下游湖泊环境地球化学与富营养化 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 194-209.
- [35] 尤本胜, 王同成, 范成新, 等. 风浪作用下太湖草型湖区水体 N、P 动态负荷模拟 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(1): 33-38.
- [36] Schmidt I, Sliekers O, Schmid M, *et al.* New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, **27**(4): 481-492.
- [37] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(10): 1223-1229.
- [38] Qin Y Y, Zhang X W, Ren H Q. Population dynamics of ammonia-oxidizing bacteria in an aerated submerged biofilm reactor for micro polluted raw water pretreatment [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, **79**(1): 135-145.
- [39] Siripong S, Rittmann B E. Diversity study of nitrifying bacteria in full-scale municipal wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2007, **41**(5): 1110-1120.
- [40] Hallin S, Lydmark P, Kokalj S, *et al.* Community survey of ammonia-oxidizing bacteria in full-scale activated sludge processes with different solids retention time [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2005, **99**(3): 629-640.
- [41] Chen G, Cao X, Song C, *et al.* Adverse effects of ammonia on nitrification process: the case of Chinese shallow freshwater lakes [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, **210**(1): 297-306.
- [42] Turk O, Mavinic D S. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia [J]. *Water Research*, 1989, **23**(11): 1383-1388.
- [43] 孔繁翔, 尹大强, 严国安. 环境生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 276-283.
- [44] 李正魁, 杨竹攸, 赖鼎东, 等. 影响固定化纯种氨氧化细菌 *Comamonas aquatica* LNL₃ 短程硝化过程因素动力学分析 [J]. *核技术*, 2009, **32**(4): 292-297.
- [45] Limpiyakorn T, Shinohara Y, Kurisu F, *et al.* Communities of ammonia-oxidizing bacteria in activated sludge of various sewage treatment plants in Tokyo [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, **54**(2): 205-217.
- [46] You S J, Chen W Y. Ammonia oxidizing bacteria in a nitrite-accumulating membrane bioreactor [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, **62**(3): 244-249.
- [47] Philips S, Laanbroek H J, Verstraete W. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2002, **1**(2): 115-141.