

文章编号: 1000-5641(2018)06-0088-09

感潮型重污染河道内源硫、铁与氮行为的耦合作用

关会敏^{1,2}, 朱瑾^{1,3}, 何岩^{1,3}, 黄民生^{1,3}, 周焜^{1,3}, 朱林林^{1,3}

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海 200241;

2. 楚雄医药高等专科学校医学检验系, 云南 楚雄 675005;

3. 华东师范大学上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241)

摘要: 为研究感潮作用对重污染河道内源硫、铁与氮变化的影响及其耦合关系, 本研究以上海重污染感潮型河道为对象, 通过模拟感潮型河道以探究稳定水位期泥水界面不同形态硫、铁和氮的动态变化, 并借助于黑色关联度分析来解析内源硫、铁与氮行为的耦合作用。结果显示感潮模拟组上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 削减率高达 $(82.2 \pm 1.92)\%$ 且 TN 削减率高达 $(86.49 \pm 2.31)\%$, 表明感潮作用会影响泥水界面形成的好氧-缺氧-厌氧动态分布并促进硝化-反硝化耦合过程, 有利于泥水界面总氮与氨氮的削减。灰色关联度分析结果显示间隙水硝态氮与还原态硫和铁的关联度最高为 0.910 5 和 0.858 7。表明硫化物与二价铁对硝态氮的影响最为显著, 推测感潮型重污染河道内源硫、铁与氮存在硫自养反硝化和铁自养反硝化的耦合作用。该研究有望为重污染感潮型河道修复与治理提供理论参考。

关键词: 感潮型重污染河道; 氮; 硫; 铁; 耦合作用

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2018.06.011

Coupling of endogenous sulfur and iron with nitrogen behavior in a heavily polluted tidal river

GUAN Hui-min^{1,2}, ZHU Jin^{1,3}, HE Yan^{1,3}, HUANG Min-sheng^{1,3},
ZHOU Kun^{1,3}, ZHU Lin-lin^{1,3}

(1. School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University,
Shanghai 200241, China;

2. Department of Medical Laboratory, Chuxiong Medical College,
Chuxiong Yunnan 675005, China;

3. Shanghai Key Laboratory for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration,
East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: To study the impact of tidal effects on endogenous sulfur(S), iron (Fe), and nitrogen (N), as well as their possible coupling, the present work investigated the

收稿日期: 2018-03-14

基金项目: 国家科技重大专项(2013ZX07310001, 2014ZX07101012); 上海市自然科学基金(16ZR1408800); 上海市浦江人才计划(16PJD023)

第一作者: 关会敏, 女, 讲师, 研究方向为水环境治理与修复. E-mail: 1046380896@qq.com.

通信作者: 何岩, 女, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为水环境治理与修复.

E-mail: yhe@des.ecnu.edu.cn.

dynamic variations of endogenous S, Fe and N using a simulated heavily polluted tidal river system. In addition, Grey relational analysis (GRA) was applied to elucidate the coupling of endogenous S, Fe and N behavior. The results showed a NH_4^+ -N reduction rate of $(82.2 \pm 1.92)\%$ and a TN reduction rate of $(86.49 \pm 2.31)\%$ for the simulated tidal system. The simulation suggested that a tidal alternation facilitated the formation of an oxic-anoxic-anaerobic microenvironment at the sediment-overlying water interface and thus stimulated the coupled nitrification-denitrification process, which was in favor of ammonium and total nitrogen removal. Grey relational analysis (GRA) showed the highest integrated grey relational grade between nitrate and reduced sulfur (0.910 5) and nitrate and iron (0.858 7) in interstitial water. The results indicated that nitrate was most affected by reduced sulfur and iron; we postulate that endogenous sulfur and iron with nitrogen might exist by sulfur-driven autotrophic denitrification or iron-driven autotrophic denitrification. This study may provide reference for treatment and restoration of heavily polluted tidal rivers.

Keywords: heavily polluted tidal river; nitrogen; sulfur; iron; coupling

0 引言

上海市内河多属于感潮型河道,目前由于受人为活动严重干扰,许多河道出现了季节性或常年性的黑臭问题,其中底泥内源污染已成为河道水质恶化和发生黑臭的主要原因,而且感潮特征往往加重内源污染的影响作用^[1].这主要是因为涨落潮的水流扰动会使表层底泥反复扬起,导致底泥中铁、硫和氮污染物的悬浮释放;另外泥水界面好氧—缺氧—厌氧分布在潮汐作用下也不断变化,进而影响底泥中铁、硫和氮污染物的迁移转化过程^[1-3].

硫和铁是河道致黑致臭的主要元素^[4],氮元素是重要的营养盐元素,硫、铁与氮元素在调节水生环境质量及生物生产力方面有重要的联系.因此研究感潮型重污染河道底泥中硫、铁元素的环境行为与氮行为的耦合作用对于感潮型河道底泥内源污染物的有效控释具有重要意义^[5-6].然而目前相关研究主要针对海洋、河口海岸以及湖泊沉积物,且忽视了硫、铁与氮之间的耦合关系,对于污染严重的感潮型城市内河河道的相关研究尚未见诸报道.

本研究针对上海市的重污染感潮型河道,通过感潮模拟实验探究感潮过程中不同形态氮、硫和铁的动态变化以及内源硫、铁与氮行为的耦合作用,以期为重污染感潮型河道的治理和修复提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究对象

本研究上覆水和底泥均采自与上海市普陀区桃浦镇境内的工业河.该河总长 864 m,上口宽度为 10~15 m,水深 1~2 m,水流速度缓慢导致水动力条件较差,且底泥内源污染严重,是一条典型的感潮型重污染河道.工业河具体地理位置及采样地点如图 1 所示.

工业河上覆水基本理化指标如表 1 所示,其水质基本上低于地表水 V 类水标准.

1.2 实验运行装置

本实验采用感潮河道模拟柱如图 2 所示,底部铺设 5 cm 细沙,底泥厚度为 30 cm,并设置对照组(静置组).本实验中感潮河道涨落潮模拟流速及涨落潮最低最高水位是根据前期现

场调研情况进行确定, 且因其流速度缓慢、水动力条件较差, 涨落潮模拟装置设置流速较低, 涨潮平均流速约为 0.003 cm/s , 退潮平均流速约为 0.001 cm/s , 每天模拟两次退潮和两次涨潮, 其中退潮平均历时 8 h , 涨潮历时 4 h . 通过蠕动泵将模拟河道中水样抽入或抽出实验柱实现水位涨落变化. 泵的开启采用 PLC 自动控制, 并通过调节泵流量大小控制涨落潮流速. 实验柱上覆水的最低高度为 40 cm , 以此模拟退潮时最低水位; 最高高度为 60 cm , 以此来模拟涨潮时的最高水位.

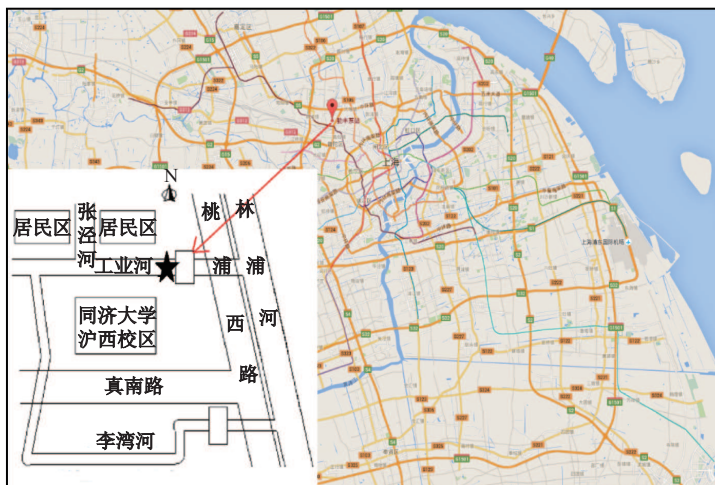


图1 采样点地理位置图

Fig. 1 Location of the Taopu River and the sampling sites

表 1 采样点上覆水基本理化性质

Tab. 1 Physiochemical characteristics of the overlying water at the sampling sites

	pH	DO/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD _{Cr} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+-\text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{S}^{2-}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{SO}_4^{2-}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
V 类水	6~9	2	40	2.0	1.0	250	0.3
上覆水	7.50~8.20	0~0.81	23.6~149.6	7.6~12.5	0.7~1.6	76~89	0.19~0.95

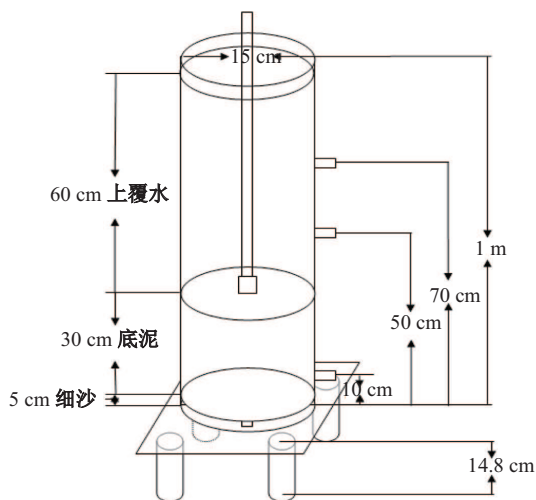


图2 感潮型河道模拟装置图

Fig. 2 Sketch of experimental setup for the tidal river simulation system

1.3 水质指标测定

本试验所涉及的常规理化指标除氧化还原电位 (ORP) 值、溶解氧 (DO) 浓度、温度 (T) 和 pH 值使用仪器直接测定, 上覆水和间隙水(泥样在转速 3 000 r/min, 离心 15 min 后所得)测定指标包括硫化物 (S^{2-})、硫酸盐 (SO_4^{2-})、总铁、二价铁 (Fe^{2+})、总氮 (TN)、氨氮 (NH_4^+-N) 和硝氮 ($NO_3^- -N$) 等均参考《水和废水监测分析方法(第4版)》^[7]进行测定。

1.4 灰色关联度分析

本研究中氮与硫铁的耦合关系借助 Data Processing System (DPS) 数据处理系统采用灰色关联度分析法 (General grey relational analysis, GRA) 进行解析。GRA 是一种因素分析方法, 是在不完全的信息中, 对所分析研究的各因素进行比较分析, 找出它们的关联程度, 发现主要矛盾, 找到主要特性和主要影响因素。GRA 对一个系统发展变化态势进行量化, 非常适合动态的历程分析, 主要分为以下 6 步骤^[8-9]: ① 确定反映系统行为特征的参考数列和影响系统行为的比较数列; ② 对参考数列和比较数列进行无量纲化处理; ③ 始点零化件的计算; ④ 灰色绝对关联度 (ε_{ij}) 的计算; ⑤ 灰色相对关联度 (γ_{ij}) 的计算以及 ⑥ 灰色综合关联度 (ρ_{ij}) 的计算。

本研究利用 GRA 解析感潮模拟组 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与上覆水及间隙水不同形态氮营养盐的耦合关系。其中将感潮模拟组中 NH_4^+-N 、 $NO_3^- -N$ 以及 TN 浓度变化(能效值)作为特征序列, 将 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 这 4 个指标列作为因素序列。

2 结果与讨论

2.1 感潮型河道泥水界面不同形态氮营养盐的变化

2.1.1 上覆水中不同形态氮营养盐的变化

感潮型重污染河道上覆水中不同形态氮的变化如图 3 所示。静置组和感潮模拟组 NH_4^+-N 整体呈下降趋势。静置组从运行开始至 5 d NH_4^+-N 由 $(5.99 \pm 0.30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $7.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 后期一直处于下降趋势(见图 3(a)), 30 d 后趋于稳定, 浓度约为 $(2.53 \pm 0.13) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组 NH_4^+-N 由初始的 $(6.47 \pm 0.32) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $(0.31 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组 NH_4^+-N 浓度一直低于静置组, 到工况运行稳定期, 感潮模拟组上覆水 NH_4^+-N 削减率高达 $(82.2 \pm 1.92)\%$ 。静置组和感潮模拟组 $NO_3^- -N$ 总体呈上升趋势(见图 3(b)), 且感潮模拟组 $NO_3^- -N$ 浓度在实验运行后期 (21~31 d) 低于静置组。静置组 TN 水平呈上升趋势(见图 3(c)), 运行前期 1—24 d TN 一直维持在 $(8.43 \pm 0.42) \sim (10.23 \pm 0.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平, 运行后期 24—31 d 逐渐增加至 $(15.65 \pm 0.78) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组上覆水 TN 浓度总体呈下降趋势, 从运行开始的 $(8.88 \pm 1.20) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐降至 $(1.20 \pm 0.16) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 工况运行稳定时, TN 水平有明显削减, 削减率高达 $(86.49 \pm 2.31)\%$ 。分析认为潮汐作用在泥水界面形成的好氧—缺氧—厌氧动态分布会促进内源氮的硝化-反硝化耦合脱氮^[10-11], 有利于上覆水 NH_4^+-N 与 TN 的削减。

2.1.2 间隙水中不同形态氮营养盐的变化

感潮型重污染河道间隙水中不同形态氮的变化如图 4 所示。静置组的运行稳定期相较运行初始时的 NH_4^+-N 和 TN 均水平有所减少。 NH_4^+-N 由初始的 $(54.85 \pm 0.55) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $(50.76 \pm 0.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 由初始的 $(59.20 \pm 0.59) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $(54.23 \pm 0.54) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组的运行稳定期相较运行初始时的 NH_4^+-N 和 TN 均水略有增加。 NH_4^+-N 由初始的 $(48.71 \pm 0.49) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $(49.29 \pm 0.49) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 由初始的 $(49.22 \pm 0.49) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $(51.00 \pm 0.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组间隙水中的 NH_4^+-N 和 TN 浓度低于静置组(见图 4(a) 和 (c)), 感潮模拟组 $NO_3^- -N$ 呈上升趋势(见图 4(b)) 而静置组 $NO_3^- -N$ 水平无明显变化。潮汐作用加强了 NH_4^+-N 的氧化且促进内源氮硝化-反硝化耦合过程, 从而使得感潮模拟组间隙水 NH_4^+-N 和 TN 水平均低于静置组。

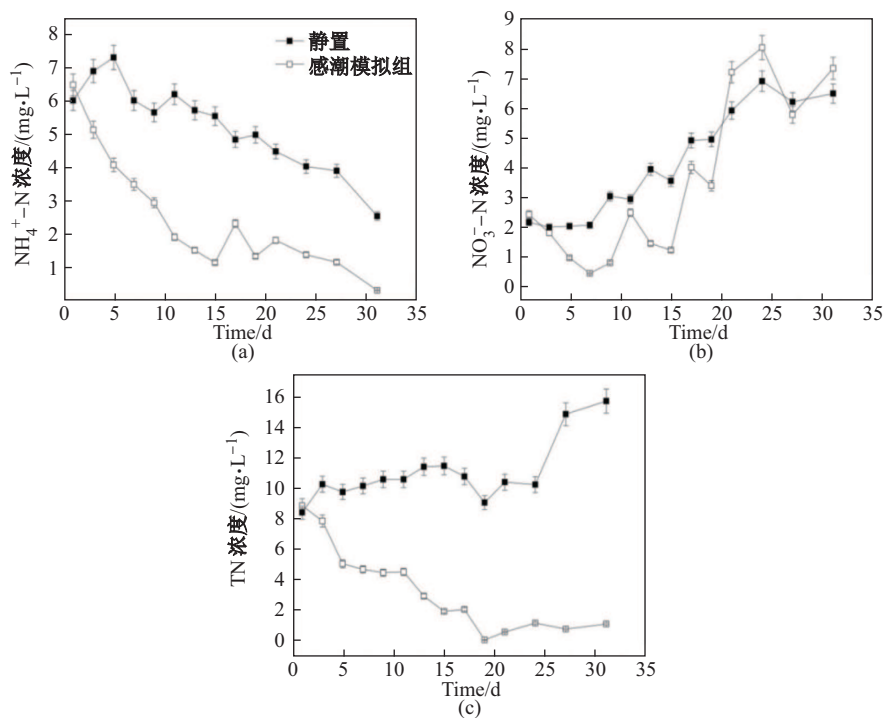


图3 感潮型河道上覆水中 NH_4^+-N (a), NO_3^--N (b) 和 TN(c) 的变化

Fig. 3 Variations of NH_4^+-N (a), NO_3^--N (b) and TN(c) in overlying water for the simulated tidal system

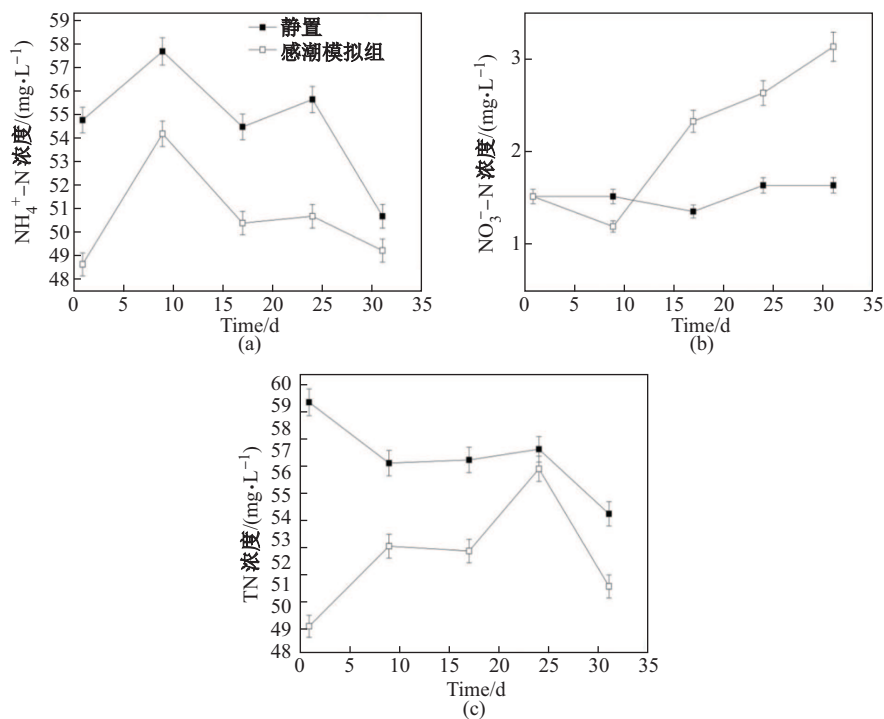


图4 感潮型河道间隙水中 NH_4^+-N (a), NO_3^--N (b) 和 TN(c) 的变化

Fig. 4 Variations of NH_4^+-N (a), NO_3^--N (b) and TN(c) in interstitial water for the simulated tidal system

2.2 感潮型河道泥水界面不同形态硫的变化

2.2.1 上覆水不同形态硫的变化

感潮型河道上覆水中不同形态硫的变化如图5所示。感潮模拟组上覆水 S^{2-} 浓度呈明显上升趋势, 由运行初始的 $0.009 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $(0.026\pm0.012) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而静置组上覆水 S^{2-} 则无明显变化 (见图5(a))。上覆水硫酸盐总体均呈下降趋势, 但有较大幅度的波动, 静置组 SO_4^{2-} 由运行初期的 $(111.30\pm1.11) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $(18.96\pm0.19) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 感潮模拟组由运行初期的 $(103.83\pm1.04) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $(16.92\pm0.17) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且感潮模拟组上覆水 SO_4^{2-} 水平低于静置组 (见图5(b))。感潮模拟组涨落潮的水流扰动导致底泥中的硫化物再悬浮释放到上覆水中, 且潮汐作用有利于 SO_4^{2-} 还原成为 S^{2-} [12-13], 导致感潮模拟组上覆水中 S^{2-} 含量明显增加。

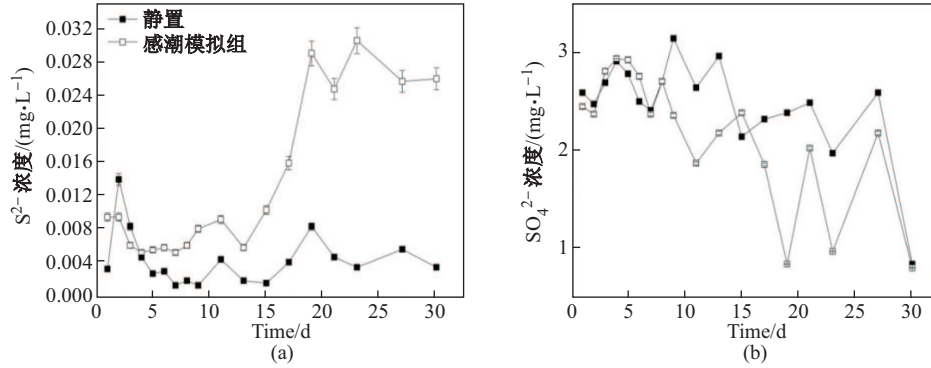


图5 感潮型河道上覆水中 S^{2-} (a) 和 SO_4^{2-} (b) 的变化

Fig. 5 Variations of S^{2-} (a) and SO_4^{2-} (b) in overlying water for the simulated tidal system

2.2.2 间隙水不同形态硫的变化

感潮型河道间隙水中不同形态硫的变化如图6所示。感潮模拟组与静置组间隙水硫化物均呈上升趋势 (见图6(a)), 静置组 S^{2-} 浓度由运行初始的 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $(0.085\pm0.003) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 感潮模拟组 S^{2-} 浓度由运行初始的 $0.015 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $(0.090\pm0.002) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 两组 S^{2-} 浓度差别较小。静置组和感潮模拟组 SO_4^{2-} 水平波动幅度较大 (见图6(b)), 静置组运行稳定期 SO_4^{2-} 浓度较运行初始期有所上升, 由 $(3.37\pm0.07) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $(15.24\pm0.30) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。感潮模拟组运行稳定期 SO_4^{2-} 浓度较运行初始期有所下降, 由 $(11.18\pm0.11) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $(7.09\pm0.07) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

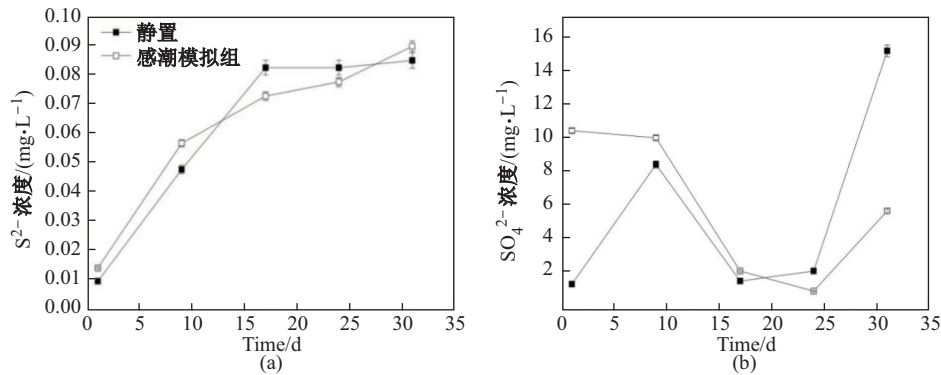


图6 感潮型河道间隙水中 S^{2-} (a) 和 SO_4^{2-} (b) 的变化

Fig. 6 Variations of S^{2-} (a) and SO_4^{2-} (b) in interstitial water for the simulated tidal system

2.3 感潮型河道泥水界面不同形态铁的变化

2.3.1 上覆水不同形态铁的变化

感潮型河道上覆水中不同形态铁的变化如图 7 所示. 静置组上覆水中的 Fe^{2+} 含量总体呈下降趋势, 而感潮模拟组上覆水 Fe^{2+} 在运行后期浓度有所增长(见图 7(a)). 上覆水 Fe^{3+} 浓度的变化都大致呈先下降后趋于稳定的趋势, 并且感潮模拟组上覆水的 Fe^{3+} 水平高于静置组(见图 7(b)). 潮汐作用引起的水体扰动使得底泥中一些与 Fe^{2+} 结合的物质(如 FeS , FeS_2 等)再悬浮释放, 且潮汐作用有利于 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} [14-15], 从而使得上覆水中 Fe^{2+} 浓度有所增长.

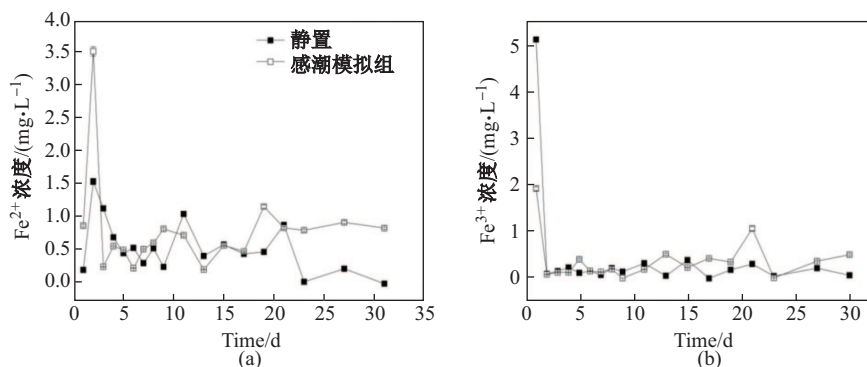


图 7 感潮型河道上覆水中 Fe^{2+} (a) 和 Fe^{3+} (b) 的变化

Fig. 7 Variations of Fe^{2+} (a) and Fe^{3+} (b) in overlying water for the simulated tidal system

2.3.2 间隙水不同形态铁的变化

感潮型河道间隙水中不同形态铁的变化如图 8 所示. 静置组和感潮模拟组运行稳定期较运行初始期间隙水中的 Fe^{2+} 总体均呈增加趋势(见图 8(a)), 静置组 Fe^{2+} 由 $(0.37\pm0.01) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $(2.63\pm0.08) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 感潮模拟组由 $(0.22\pm0.04) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $(2.98\pm0.06) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 间隙水 Fe^{3+} 浓度均先下降后趋于稳定, 静置组 Fe^{3+} 由 $(12.29\pm0.26) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $(0.7\pm0.14) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 感潮模拟组 Fe^{3+} 由 $(8.89\pm0.27) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $(0.05\pm0.03) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (见图 8(b)).

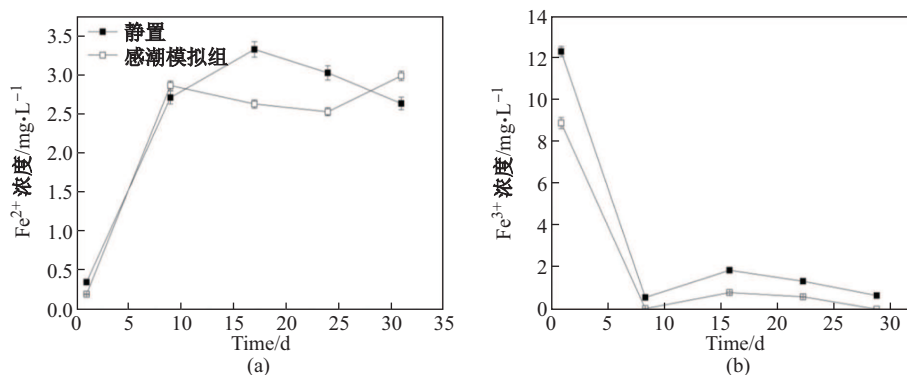


图 8 感潮型河道间隙水中 Fe^{2+} (a), Fe^{3+} (b) 的变化

Fig. 8 Variations of Fe^{2+} (a) and Fe^{3+} (b) in interstitial water for the tidal river system simulation

2.4 泥水界面硫、铁与氮行为的耦合

利用 GRA 解析内源氮与硫铁环境行为的耦合关系可得到不同形态硫 (S^{2-} 与 SO_4^{2-}) 和铁 (Fe^{2+} 与 Fe^{3+}) 对上覆水和间隙水各形态氮迁移和转化的影响强弱即优先级关联排序, 上覆水和间隙水不同形态氮营养盐与 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的关联度如表 2 所示.

表2 上覆水及间隙水各内源氮与硫铁 (S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 Fe^{3+}) 的灰色关联度

Tab. 2 Correlations of endogenous N-behaviors in overlying/interstitial water with sulfide, sulfate, iron (II), and iron (III) by general grey relational analysis

	NH_4^+-N				NO_3^--N				TN			
	S^{2-}	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	S^{2-}	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	S^{2-}	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
VR1	0.557 5	0.764 5	0.632 9	0.609 5	0.814 6	0.567 4	0.712 1	0.724 2	0.518 9	0.785 0	0.586 3	0.624 2
ρ_{ij} VR2	0.831 5	0.810 1	0.839 0	0.602 8	0.910 5	0.716 5	0.858 7	0.608 4	0.848 1	0.799 9	0.844 1	0.602 0

注: VR1 和 VR2 分别代表上覆水和间隙水不同形态氮的变化, ρ_{ij} 代表灰色综合关联度

对于系统中上覆水 NH_4^+-N 的变化, 4 个因素 (S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 Fe^{3+}) 对其影响的优先级关联排序为 $SO_4^{2-} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > S^{2-}$, SO_4^{2-} 与 NH_4^+-N 变化的关联度最大 (0.764 5); 对上覆水 NO_3^--N 影响的优先级关联排序为 $S^{2-} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > SO_4^{2-}$, S^{2-} 与 NO_3^--N 变化的关联度最大 (0.814 6); 对上覆水 TN 影响的优先级关联排序为 $SO_4^{2-} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > S^{2-}$, SO_4^{2-} 与 TN 变化的关联度最大 (0.785)。对于系统中间隙水 NH_4^+-N 的变化, 4 个因素 (S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及 Fe^{3+}) 对其影响的优先级关联排序为 $Fe^{2+} > S^{2-} > SO_4^{2-} > Fe^{3+}$, Fe^{2+} 与 NH_4^+-N 变化的关联度最大 (0.839); 对间隙水 NO_3^--N 影响的优先级关联排序为 $S^{2-} > Fe^{2+} > SO_4^{2-} > Fe^{3+}$, S^{2-} 与 NO_3^--N 变化的关联度最大 (0.910 5); 对间隙水 TN 影响的优先级关联排序为 $S^{2-} > Fe^{2+} > SO_4^{2-} > Fe^{3+}$ 。

通过灰色关联分析可知, 上覆水 NO_3^--N 与 S^{2-} 及 Fe^{2+} 的关联度较高, 分别为 0.814 6 和 0.712 1, 且 S^{2-} 对 NO_3^--N 的影响最大。间隙水 NO_3^--N 与 S^{2-} 及 Fe^{2+} 的关联度最高, 分别为 0.910 5 和 0.858 7。类似地, 间隙水 TN 与 S^{2-} 及 Fe^{2+} 的关联度较高, 分别为 0.848 1 和 0.844 1。因此推测还原态硫化物 (S^{2-}) 和还原态铁 (Fe^{2+}) 可能耦合硝酸盐还原促进硫驱动的自养反硝化 ($S^{2-}/NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-}/N_2$) 或铁自养反硝化过程 ($Fe^{2+}/NO_3^- \rightarrow Fe^{3+}/N_2$) 的发生, 使氮素以氮气的形式从系统脱除。

异于传统反硝化, 硫(铁)自养反硝化过程以还原态硫(铁)为电子供体, 硝态氮为电子受体。感潮模拟实验中, 一方面, 潮汐作用促进了硫酸盐还原为硫化物及三价铁还原为二价铁的过程, 为硫(铁)自养反硝化提供可能的电子供体。另一方面, 水流扰动使得底泥中还原态化合物(如 FeS, FeS_2 等)再悬浮释放, 也可能促进硫自养反硝化过程^[16-18]。FeS, FeS_2 作为底泥中常见的硫的金属矿物, 其对硫自养反硝化的促进尚存在一些分歧。例如 Schwientek 等和 Hayakawa 的研究均表明 FeS 和 FeS_2 均可促进硫自养反硝化的发生^[19-20]; 而 Haaijer 等和 Schippers 等认为 FeS_2 并不能作为硫自养反硝化有效的电子供体, 因为它自身的结晶结构而不能被硫自养反硝化菌有效利用, 因此有关硫的金属矿物对于硫自养反硝化的影响仍有待研究。^[21-22]

上覆水及间隙水 NH_4^+-N 、TN 与 SO_4^{2-} 关联度均较高, 其可能是因为 SO_4^{2-} 还原产生的 S^{2-} 与硝化作用生成的 NO_3^--N 耦合, 促进硫自养反硝化过程。此外, 还有一种可能是潮汐作用促进了厌氧氨氧化与硫酸盐还原过程的耦合^[23-24], 并促进了内源氮的脱除, 感潮型重污染河道中该过程的存在还有待于进一步验证。

3 结论与展望

感潮型重污染河道长期的潮汐作用会引起的水体反复扰动并促进底泥污染物(如 FeS 和 FeS_2 等)的释放, 使河道上覆水致黑致臭物质增多, 加重河道的黑臭。另外, 退潮时水位较低, 对河道有一定的复氧作用, 促进硝化-反硝化耦合作用, 有利于氨氮及总氮的削减。灰色关联度分析表明不同形态内源氮与硫铁存在耦合关系, 推测主要通过硫自养反硝化或铁自养反硝化过程进行耦合。

硫自养反硝化与铁自养反硝化作可以在脱除内源氮的同时, 将河道底泥致黑致臭物质 (FeS_2 等)去除, 但目前就感潮型重污染河道内硫(铁)自养反硝化过程关注较少。期望能借助于同

位素示踪技术及分子生物学技术(如荧光定量、高通量及稳定同位素核酸探针技术)进一步解析该过程^[25-26]。另外,感潮型河道沉积物中氮的生物地球化学循环是一个涉及物理、化学、生物等诸多要素的复杂过程,诸多硫、铁与内源氮行为耦合的其他过程仍不清楚,如硫、铁与厌氧氨氧化和硝酸盐异化还原成铵过程有待于进一步探索^[27-28]。

[参 考 文 献]

- [1] 余光伟, 雷恒毅, 刘广立, 等. 重污染感潮河道底泥释放特征及其控制技术研究 [J]. 环境科学报, 2007, 27(9): 1476-1484.
- [2] 余光伟. 重污染感潮河道底泥原位修复技术与工程应用研究 [D]. 广州: 中山大学, 2007.
- [3] 雷恒毅, 余光伟, 刘广立, 等. 珠江流域重污染感潮河道黑臭治理新技术 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(3): 134-136.
- [4] 李真, 黄民生, 何岩, 等. 铁和硫的形态转化与水体黑臭的关系 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 1-3.
- [5] 李文超, 王文浩, 何岩, 等. 黑臭河道沉积物中硫铁行为与氮磷循环的耦合机制 [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2015, 2(1): 1-8.
- [6] 李文超. 曝气扰动下城市黑臭河道底泥内源硫、铁行为与氮循环耦合作用研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 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.
- [8] 陈玉霞. 曝气复氧条件下黑臭河道底泥内源氮的迁移转化行为研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [9] HE Y, CHEN Y X, ZHANG Y F, et al. Role of aerated turbulence in the fate of endogenous nitrogen from malodorous river sediments [J]. Environmental Engineering Science, 2013, 30(1): 11-16.
- [10] 何岩, 沈叔云, 黄民生, 等. 城市黑臭河道底泥内源氮硝化-反硝化作用研究 [J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1166-1170.
- [11] 李志洪. 曝气扰动模式对黑臭河道底泥内源营养盐行为的影响作用及氮转化功能菌群响应规律研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [12] 尹洪斌. 太湖沉积物形态硫赋存及其与重金属和营养盐关系研究 [D]. 南京: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 2008.
- [13] 焦涛. 城市河道沉积物-水体硫化物赋存特征及反硫化过程研究 [D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [14] 李伟杰, 汪永辉. 铁离子在水体中价态的转化及其与河道黑臭的关系 [J]. 净水技术, 2007, 26(2): 35-37.
- [15] 尹洪斌, 范成新, 李宝, 等. 太湖北部沉积物中铁硫的地球化学特征研究 [J]. 地球化学, 2008, 37(6): 595-601.
- [16] TORRENTÓ C, URMENTA J, OTERO N, et al. Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate-contaminated aquifer after addition of pyrite [J]. Chemical Geology, 2011, 287(1/2): 90-101.
- [17] JUNCHER JØRGENSEN C, JACOBSEN O S, ELBERLING B, et al. Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(13): 4851-4857.
- [18] YANG X N, HUANG S, WU Q H, et al. Nitrate reduction coupled with microbial oxidation of sulfide in river sediment [J]. Journal of Soils Sediments, 2012, 12(9): 1435-1444.
- [19] SCHWIENTEK M, EINSIEDL F, STICHLER W, et al. Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system [J]. Chemical Geology, 2008, 255(1): 60-67.
- [20] HAYAKAWA A, HATAKEYAMA M, ASANO R, et al. Nitrate reduction coupled with pyrite oxidation in the surface sediments of a sulfide-rich ecosystem [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2013, 118(2): 639-649.
- [21] HAAIJER S C M, LAMERS L P M, SMOLDERS A J P, et al. Iron sulfide and pyrite as potential electron donors for microbial nitrate reduction in freshwater wetlands [J]. Geomicrobiology Journal, 2007, 24(5): 391-401.
- [22] SCHIPPERS A, JØRGENSEN B B. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(1): 85-92.
- [23] FDZ-POLANCO F, FDZ-POLANCO M, FERNANDEZ N, et al. New processes for simultaneous removal of nitrogen and sulfur under anaerobic conditions [J]. Water Research, 2001, 35(4): 1111-1114.
- [24] 董凌霄. 硫酸盐还原对氨氧化的影响及其抑制特性研究 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2006, 38(3): 425-429.
- [25] SHEN J P, XU Z H, HE J Z. Frontiers in the microbial processes of ammonia oxidation in soils and sediments [J]. Journal of Soils Sediments, 2014, 14(6): 1023-1029.
- [26] DUMONT M G, MURRELL J C. Stable isotope probing-linking microbial identity to function [J]. Nature Reviews Microbiology, 2005, 3(6): 499-504.
- [27] BRUNET R C, GARCIA-GIL L J. Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1996, 21(2): 131-138.
- [28] LU W W, ZHANG H L, SHI W M. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium in an anaerobic agricultural soil as affected by glucose and free sulfide [J]. European Journal of Soil Biology, 2013, 58: 98-104.

(责任编辑: 张 晶)