文章编号:1000-5641(2015)02-0091-07

硝酸盐介导底泥硫自养反硝化的过程、效应和应用

陈建军[1], 张 建[1], 黄民生[2], 卢少勇[3]

(1. 三峡大学 水利与环境学院,湖北 宜昌 443002;
2. 华东师范大学 城市化生态过程与生态恢复上海市重点实验室,上海 200062;
3. 中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要: 底泥黑臭是当前我国城市河道水环境污染中亟待解决的问题. 近年来利用硝酸钙促生底泥土著微生物以修复底泥黑臭的原位处理技术受到了不少关注,然而对于该过程中关键的硫自养反硝化反应的研究较为少见. 文章介绍了硫自养反硝化反应在环境治理领域的基础研究和相关技术应用情况,论述了硝酸盐介导的底泥硫自养反硝化反应的特点、产生过程、该反应过程中普遍存在的副产物(N_2O、NO_2^-)累积现象,以及底泥硫自养反硝化相关功能菌群及其生态关系等方面的研究进展,提出了在这些研究领域中尚不清楚的一些科学问题. 最后指出,对黑臭底泥修复过程中硫自养反硝化反应的脱氮过程、脱氮贡献率,以及该过程中功能菌种群生态特征变化的研究,可进一步促进我国城市河道黑臭治理研究工作的深入和发展.

关键词: 黑臭底泥; 硝酸盐; 硫自养反硝化; 自养反硝化菌; 硫酸盐还原菌

中图分类号: X522 **文献标识码**: A **DOI**:10.3969/j.issn.1000-5641.2015.02.011

Research of process, effect and application on the nitrate-induced sulfur autotrophic denitrification in polluted sediment: A review

CHEN Jian-jun[1], ZHANG Jian[1], HUANG Min-sheng[2], LU Shao-yong[3]

(1. *College of hydraulic & Environment Engineering, China Three Gorges University, Yichang Hubei* 443002, *China*;
2. *Shanghai Key Lab for Urban Ecological Processes and Eco-restoration, East China Normal University, Shanghai* 200062, *China*;
3. *State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing* 100012, *China*)

Abstract: The black odor problems in the urban river of current China are in need to be solved urgently. In recent years, the in-suit polluted sediment remediation technology of nitrate-induced indigenous microbial promoting was focused among many researchers. However, attention on

收稿日期:2014-09
基金项目:国家青年科学基金(41401586);国家科技重大专项(2009ZX07317-006)
第一作者:陈建军,男,博士,讲师,研究方向为水环境治理与生态修复. E-mail: jjchen1980s@hotmail.com.
通信作者:黄民生,男,教授,博士生导师,研究方向为水污染控制与生态修复.
E-mail: mshuang@des.ecnu.edu.cn.

the key reaction of sulfur autotrophic denitrification (SAD) was comparatively rare. The application research situations of SAD in the field of environmental pollution control were firstly introduced in this paper. Then the characters, the course of SAD, the production and accumulation byproducts (N_2O、NO_2^-) reaction in sediment were discussed, as well as the research progress in population ecology characters and the population ecological relation between NR-SOB and SRB. In addition, the some scientific problems in these researches which are not clear now were pointed out in the text. Finally, it was proposed that the research work of the denitrification process and mechanism of molecular ecology on sulfur autotrophic denitrification in the black-odor river sediment were important to the development of black odor control research work in the river of China.

Key words: black-odor sediment; nitrate; sulfur autotrophic denitrification; NR-SOB; SRB

0 引 言

近年来我国河流的水质污染和生态退化严重,不少城市河道出现了季节或终年性的水体黑臭现象[1].水体黑臭破坏了河道的水生态系统和周边环境,甚至影响到周边居民的身心健康.底泥(沉积物)是河道水环境的重要组成要素,也是水中营养物质和污染物的蓄积库及迁移转化的载体[2].在瑞典,夏季的河道中几乎有 99%的营养物质来源于底泥;美国 EPA 在 1998 年的调查报告中指出,美国发生的 2 000 多起鱼类消费问题来源于底泥的污染[2,3].在国内,上海苏州河的水质曾因底泥耗氧性有机污染物和重金属的释放而下降一到二个等级;在广州的污染河道中,内源污染负荷也占相当的比例,最近有研究报道污染底泥是重污染河流释放硫化氢的主要来源[4,5].目前,河湖底泥的严重污染及其控制和治理已成为世界所关注的环境问题.

底泥污染控制技术主要有异地处理技术和原位处理技术两大类.在当前我国的河湖底泥污染面积大,污染程度较严重的国情下[1,6,7],工程应用成本相对较低、对周围生态环境影响较小的污染底泥原位生化修复技术在国内具有较好的发展前景[8].在厌氧环境中,铁锰与硫化物形成的硫化铁、硫化锰等不溶解物质导致了水体的黑臭,而挥发性硫化物是沿海城市河流中底泥臭味的主要来源[9].在原位生化技术处理河道黑臭底泥的工程应用中,使用的底泥氧化和土著微生物促生剂主要是硝酸钙,硝酸钙投加到底泥中可导致硫驱动的自养反硝化(硫自养反硝化)反应发生.所谓的硫自养反硝化反应是指某些无机化能营养型、光能营养型的硫氧化细菌(*Thiobacilla denitrificans*)可在缺氧或厌氧条件下利用无机碳(如 CO_3^-、HCO_3^-)合成细胞,无机物(如 S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、Fe^{2+}、H^+ 等)作为硝酸盐还原的电子供体,通过还原硫获取能量,同时以硝酸盐作为电了受体,将其还原为氮气完成反硝化的过程.与传统反硝化的区别是,硫自养反硝化在其反应过程中无需外加任何有机碳源,反应过程中会消耗碱度并产生高浓度的硫酸盐[10].由于在脱氮的过程中可以同时去除硫化物,硫自养反硝化已在环境污染控制研究领域被广泛关注和报道,利用硫自养反硝化反应去除下水道管网、油田中的硫化物在世界范围内都有不少研究和实践案例,然而关于水环境治理研究领域,尤其是底泥中硫自养反硝化的研究仍较少见.

1　硫自养反硝化在水环境治理领域的研究和应用

在水污染控制与治理研究领域，目前在世界各国均有利用硫自养反硝化处理污水的研究和应用，相关报道来自于对化粪池出水、人工湿地出水、城市生活污水和工业废水的处理（如“硫—石灰石自养反硝化”工艺[11-13]）. 利用硫自养反硝化去除地下水和饮用水中的硝酸盐氮在国外已有近 30 年的研究历史，近年来国内的相关研究报道也逐渐增多[14-16]. 沉积物是河湖等水环境中水体污染物迁移转化的重要蓄积库和载体. 然而，目前关于水底沉积物中硫自养反硝化的研究并不多见.

在河道黑臭底泥的原位生化治理中，国内外研究较多的是投加硝酸钙作为底泥中土著微生物的电子受体，避免微生物利用硫酸根离子作为电子受体而产生硫化氢；另外加的硝酸盐能够和硫化亚铁等发生氧化反应，从而消除底泥的黑臭现象[17]. 目前该技术在加拿大 Hamilton 港、香港城门河、启德机场明渠的治理等工程实践中均取得了较好的效果[2,18,19]，在我国的其它地区也有不少相关试验研究报道[9,20-22]. 在香港的城门河，利用投药船向黑臭底泥中投加硝酸钙的示范工程实施后，在 16.9 hm^2 的监测范围内 2 年数据监测分析表明，本工程对黑臭底泥改善效果的平均有效期为 4.1 年，在 3.6 年内底泥的氧化还原电位（ORP）维持在高于 −200 mV 的水平，2 年内底泥的 TOC（总有机碳）的去除率平均为 16.5%；在对底泥的修复过程中，河道的上覆水水质也得到了改善[23]. 刘树娟等以硝酸钙作为氧化剂，对深圳河污染底泥的修复研究表明[9]，当硝酸钙投加量为 1.68 g/g 时，AVS 的去除率达到 92%，且可有效避免硝酸钙向上覆水释放，适合工程应用；硝酸钙能引起底泥中微生物多样性的增加，然而，硝酸钙对河流底泥中 GEM 和 2-MIB 等典型嗅味物质的控制效果较差.

在底泥中投加的硝酸钙剂量一旦过量，会对底泥的微生物产生毒性并影响底泥上覆水的水质[24]. 针对硝酸钙水溶性较好，投到底泥中后易释放的问题，有研究人员利用包裹了硝酸钙的黄土颗粒（ocherpellets）开展了污染底泥的修复的试验，结果表明该材料明显增强了硝酸盐的的缓释性能，改善了污染底泥的修复效果[25,26]. 关于硝酸钙投加量的设计，国内所报道的多数试验研究参照或选择以前的国外工程案例. 在已有的利用硝酸盐修复河道黑臭底泥的试验研究中，不同的研究者对技术效果监测指标的选择不尽相同. 在香港的示范工程中主要监测指标包括 AVS、Redox 和 Residualnitrate（残留的硝酸盐）；在内地，选择的监测指标也不统一，包括底泥生物降解能力（G 值）、底泥 COD_{Cr} 含量、AVS 去除率、硫化物含量以及底泥异养细菌总数、反硫化细菌总数等[22,23,27]. 另外，到目前为止关于修复过程中关键的硫自养反硝化反应的机理研究较为少见. 可以预见，对于硝酸盐介导的黑臭底泥原位修复过程中硫自养反硝化反应的脱氮过程、生态效应、功能微生物作用机理的深入系统研究，可促进硝酸盐投加剂量、调理剂的添加和配比、投药范围、投药周期等技术参数进一步细化和优化，以促进工程示范研究的开展和实际应用的推广.

2　底泥硫自养反硝化的脱氮过程

硝酸盐投加到受污染的底泥中以后会引起一系列复杂的生化效应. 在缺氧的条件下，硝酸盐可以促进底泥中反硝化作用的发生，具体有两种反应途径[9,17,28]：

$$4NO_3^- + 5CH_2O + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O, \quad (1)$$

$$8NO_3^- + 5MeS + 6H_2O \rightarrow 2H^+ + 4N_2 + 5SO_4^{2-} + 5Me(OH)_2. \quad (2)$$

反应式(1)代表微生物以硝酸盐作为电子受体,对有机碳源(电子供体)进行氧化分解的异养反硝化作用.反应式(2)中反硝化菌利用 NO_3^-,通过将 AVS 氧化为 SO_4^{2-} 获得代谢需要的能量,因此该反应过程被称为硫自养反硝化.近年来,在利用硝酸盐修复污染底泥的研究中,硫自养反硝化反应逐渐受到关注,相关报道主要来自于对海洋沉积物污染的原位生化修复.相关文献主要报道了在污染沉积物修复过程中硫自养反硝化的脱氮贡献率,硝酸盐浓度对反硝化速率的影响,微生物群落结构的分析以及反应副产物(N_2O、NO)的累积现象[29-31].

海洋好氧—缺氧层中自养硝酸盐还原作用是主要的硝酸盐去除过程,在利用硝酸钙修复海洋底泥过程中,对硫自养反硝化反应的 NO_3^-、N_2O、N_2 和 SO_4^{2-} 的物料平衡分析表明,异养硝酸盐还原作用在底泥原位修复过程中并不显著,自养反硝化在全部的硝酸盐还原中占主导地位,其贡献率平均值约为 62%[31].硝酸盐的投加可以引起底泥中自养反硝化的发生,从化学反应式来看,硝酸盐的投加量和底泥中硫化物浓度的升高可以提高自养反硝化的反应速率.然而,相关研究表明,硝酸盐的浓度在一定范围内对提高自养反硝化的反应速率更有利.Shao 等[28]利用硝酸盐对香港维多利亚港的底泥进行修复试验,在底泥中分别投加浓度为 10 mmol/L、30 mmol/L 和 80 mmol/L 的硝酸盐,在 30 mmol/L 的硝酸投加量下,底泥的微生物多样性最高;当硝酸盐的投加量高于 4 mmol/L 时,反应符合零级反应特征.在对深圳河修复的试验中,硝酸钙投加量(以单位质量 AVS 所需 NO_3^--N 质量计)分别为 0.56、1.68 和 3.36 g/g;结果表明,当硝酸盐投加量为 1.68g/g 时,底泥中的 AVS 去除率最高[9].

一些研究报道在硫自养反硝化过程中普遍存在氮还原副产物(N_2O、NO_2^-)的累积现象.Cardoso 等[32]通过调节反应体系中 H_2S、元素 S、以及硫代硫酸盐的含量,发现当硝酸盐的投加量不足时,自养反硝化的反应产物主要是单质 S,同时出现了亚硝酸盐产物的积累,因此 nitrate/sulfide 比率是引起自养反硝化副产物累积的原因.Kilic 等研究表明,在 $m(S):m(N)$为 3.70 或 6.67 时,会出现 NO_2^- 瞬间积累现象,这可能与硝酸盐与亚硝酸盐的比还原速率不一致有关;在 $m(S):m(N)$为 1.16 或 2.24 的条件下,NO_2^- 补充是自养反硝化的主要终产物[11].Shao 等认为在反应过程中,硝酸盐的浓度以及 nitrate/sulfide 比率均不是决定自养反硝化副产物累积的因素;在水体底泥环境中,由于物质传递不畅导致局部的硫化物供应限制是硫自养反硝化副产物累积的主要原因[28].

在已有的相关文献中,关于底泥硫自养反硝化脱氮效果的研究方法主要是对氮反应产物的检测,并从底泥氮的物料平衡角度进行分析[28,31].Cardoso 等报道反应式(2)可以代表底泥硫自养反硝化的过程[32],然而也有研究者认为该过程应该用反应式(3)和(4)表示更全面准确,因为在该反应过程中,硝酸盐的还原产物究竟是 N_2 还是 N_2O 目前仍无定论.总体来看,已有的相关研究对于底泥硫自养反硝化反应脱氮转化过程及其脱氮过程中副产物产生机制的解释仍不清晰.

$$NO_3^- + 5S^{2-} + 8H^+ \rightarrow 4N_2 + 5SO_4^{2-} + 4H_2O, \quad (3)$$

$$8NO_3^- + 3S^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4N_2O + 3SO_4^{2-} + 8H_2O. \quad (4)$$

对海洋及河口沉积物的氮循环的已有相关研究表明，在缺氧或厌氧的环境下，反硝化反应和厌氧氨氧化反应均可产生氮气，且通常情况下厌氧氨氧化的脱氮效果被认为是反硝化的作用[26-28]. 因此，可以设想在外加硝酸盐刺激河道底泥产生硫自养反硝化反应的过程中，缺氧的底泥环境中可能会同时伴有异养反硝化和厌氧氨氧化反应的发生. 在已有的底泥硫自养反硝化文献报道中，未见有对该过程中可能存在的异养反硝化和厌氧氨氧化反应的分析和鉴定. 因此，进一步解析底泥硫自养反硝化的脱氮过程和效果，可以明确硝酸盐介导的黑臭底泥原位修复过程中，硫自养反硝化在底泥脱氮效应中的作用和贡献率.

3　底泥硫自养反硝化的微生态效应

目前已报道的硫自养反硝化菌包括 *Thiobacilla denitrificans*（脱氮硫杆菌）、*Sulfurimonas denitrificans* 和一些新发现的种类如 *Thioalkalivibrio*、*Thioalikalimicrobium*、*Thioalkalispira* 等，这些菌已在自然环境（如热液喷泉、海洋沉积物、碱湖）和人工环境（如油田、地下石油储罐、废水处理厂）中被分离和鉴定出来. 其中，*Thiobacillus denitrificans* 和 *Sulfurimonas denitrificans* 是被研究得最多的两种菌，目前对这两种菌的全基因组测序工作已经完成[9,29,30]. 另外，有文献介绍了其中一些新菌种的生活史对策以及海洋沉积物中硫自养反硝化反应和硝酸盐异化还原成铵（DNRA）反应的竞争关系[12]. 到目前为止，在 α-，β-，γ-，和 ε-变形菌中有 14 种菌被鉴别为硫自养反硝化菌（NR-SOB）[12,31]研究表明，硝酸盐投加到河道黑臭底泥中后，能够引起底泥中微生物群落结构的演替，某些微生物在硫自养反硝化发生的过程中成为了优势菌群，如 γ-变型菌、β-变型菌和芽抱杆菌等[9,33]. 然而，到目前为止，在相关文献中并没有见到对沉积物中硫自养反硝化菌的活性、分布和生物多样性进行较为深入和系统研究的报道.

在硫自养反硝化反应所引起的微生物生态效应研究中，目前较关注的是 NR-SOB 与硫酸盐还原菌（SRB）的生态关系，该方面的报道主要来自于油田生产过程中硫酸盐还原菌（SRB）的控制以及高浓度硫酸盐工业废水的处理研究. 根据已有的研究报道，可以总结出反硝化抑制 SRB 活性的机理主要包括 6 类：①基质竞争性抑制作用；②反硝化中间产物抑制理论；③与 SO_4^{2-} 结构相似的盐类；④反应系统内部形成厌氧硫循环；⑤氧化还原电位控制；⑥同时具有硫酸盐还原和反硝化功能的细菌[34,35]. 以上研究表明 NR-SOB 与 SRB 之间具有互相竞争抑制的生态关系，但也有研究人员却提出 NR-SOB 与 SRB 存在一种互生的关系，且提出了通过二者共生关系完成的厌氧硫循环模式[32]. SRB 和 NR-SOB 之间的关系十分复杂，然而该方面的机理研究仅见于微生物代谢的几个关键基因研究，以及基于 16S rRNA 技术对相关微生物类群的鉴定分析. 目前涉及 SRB 和 NR-SOB 生态关系的环境基因组学和蛋白组学方面的研究很少，该研究将有助于对相关机理的探析和补充[36]. 在关于水体沉积物的研究领域，在海洋、河流中 SBR 菌的生理生态特征研究比较多见，也有少量研究报道了硝酸钙的投加可以促进污染河道底泥中的 NR-SOB 演替为优势菌[9,33]. 关于底泥修复过程中 NR-SOB 与 SRB 种群结构和数量变化关系的研究仍未见有报道. 然而，基于已有的相关研究可以推测在对河道黑臭底泥的硫自养反硝化调控过程中，底泥中 SRB 和 NR-SOB 的种群数量和群落优势度可能会发生变化. 可以预见，通过不同的环境因子对河道底泥的硫自养反硝化进行调控，利用高通量宏基因组等分子生态学技术研究该过程中河道黑臭底泥中 SRB 和 NR-SOB 种群结构和数量的动态演替规律，可以更进一步了解这两类微生

物之间的相互作用机理.

对于硝酸钙介导的底泥自养反硝化可能产生的微生态环境影响,目前已有的研究报道也存在一些分歧.有研究表明,硝酸钙的投加会造成底泥向上覆水释放硝酸盐氮,增加底泥中的 ΣSEM/AVS 导致底泥重金属的生物毒性风险增加,另外反应的副产物(N_2O、NO)也可能会对底泥中的微生物产生生物毒性[37,38].然而,也有试验研究表明对硝酸钙剂量及投药方式进行调控后,硝酸盐的释放量不会对上覆水水质产生明显影响[9,20];另由于提取试剂的影响,以前文献报道的 ΣSEM 值可能高于实际的可溶性重金属含量.亦有研究报道,硝酸钙对底泥产生的生物毒性只是短暂的现象,在 145 d 的试验后,底泥中的生物毒性基本消失[39].

4 结 语

由于可以实现同步脱氮除硫,硫自养反硝化反应在工业废水处理和地下水硝酸盐去除等研究领域已收到广泛的关注,在受污染的海洋底泥原位修复中也有一些相关的研究报道.目前我国的城市河道黑臭现象较普遍,利用硝酸盐促生底泥土著微生物修复底泥黑臭的原位修复技术也有一些相关研究报道.已有应用研究报道了硝酸盐的投加可以氧化河道黑臭底泥中 95%的硫化物,去除 16.5%的 TOC,维持底泥 ORP 高于 -200 mV 的水平,并在 4 年内抑制底泥的黑臭现象发生,改善了河道上覆水的水质.相关试验研究主要报道了合适的硝酸钙投加量及投加方式可提高底泥硫化物的去除率,引起底泥中微生物多样性的增加,并减少硝酸盐向上覆水中的释放量.一些相关研究提出了在底泥硫自养反硝化过程中普遍存在着副产物 N_2O、NO 产生和累积的现象,然而目前的研究对该反应过程的解析却不够深入和系统,存在的一些仍不清晰的科学问题.如硫自养反硝化在底泥脱氮转化中的贡献率,环境因子对硫自养反硝化脱氮过程中副产物累积现象的影响,以及该反应过程中底泥 SRB 和 NR-SOB 种群之间的生态关系变化规律等.对这些科学问题的探讨,以及对城市河道黑臭底泥的硫自养反硝化过程、效果及其微生态学效应机制的研究,可以促进河道黑臭底泥原位修复技术参数的优化,为河道水环境的黑臭治理研究提供基础数据和技术参考.

[参 考 文 献]

[1] 陈振楼,许世远,徐启新,等. 长江三角洲地表水环境污染规律及调控对策[J]. 长江流域资源与环境, 2001, 10(4): 353-359.

[2] MURPHY T, LAWSON A, KUMAGAI M, et al. Review of emerging issues in sediment treatment[J]. Aquatic Ecosystem Health & Management, 1999, 2(4): 419-434.

[3] ARMITAGE T. EPA's Contaminated Sediment Management Strategy[C]//Metal Contaminated Aquatic Sediment. US: [s.l.], 1995: 273-286.

[4] 钟萍,李丽,李静媚,等. 河流污染底泥的生态修复[J]. 生态科学, 2007, 26(2): 181-185.

[5] 钟润生,陈磊,董晓清,等. 感潮河流污染底泥典型恶臭气体释放规律研究[C]//中国环境科学学会. 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷). 北京:[出版者不详],2013: 1392-1395.

[6] 范成新,刘元波,陈荷生. 太湖底泥蓄积量估算及分布特征探讨[J]. 上海环境科学, 2000, 19(2): 72-75.

[7] 孟伟,刘征涛,范薇. 渤海主要河口污染特征研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 66-69.

[8] 吴青梅,邓代永,许玫英,等. 土著微生物修复黑臭水体的生物技术研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 1(S1): 197-201,258.

[9] 刘树娟,陈磊,钟润生,等. 硝酸钙对河流底泥中含硫化合物嗅味原位控制[J]. 环境科学研究, 2012, 25(6): 691-

698.

[10] 张彦浩，杨宁，谢康，等. 自养反硝化技术研究进展[J]. 化工环保，2010，30(3)：225-229.

[11] KILIC A，SAHINKAYA E，CINAR O. Kinetics ofautotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance[J]. Environmental Technology，2014，35(22)：2796-2804.

[12] SHAO M，ZHANG T，FANG H H. Sulfur-driven autotrophic denitrification：Diversity，biochemistry，and engineering applications[J]. Applied Microbiology and Biotechnology，2010，88(5)：1027-1042.

[13] SOUZA TSO，FORESTI E. Sulfide-oxidizing autotrophic denitrification：An evaluation for nitrogen removal from anaerobically pretreated domestic sewage[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology，2013，170(5)：1094-1103.

[14] SAHINKAYA E，DURSUN N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment：Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement[J]. Chemosphere，2012，89(2)：144-149.

[15] TONG S，ZHANG B，FENG C，et al. Characteristics of heterotrophic/biofilm-electrode autotrophic denitrification for nitrate removal from groundwater[J]. Bioresource Technology，2013，148：121-127.

[16] 宋晓薇，蒋亚萍，陈余道，等. 2 种生物反硝化法去除地下水中硝酸盐的研究[J]. 环境科学与技术，2013，36(5)：108-111 + 146.

[17] 宗栋良，张光明. 硝酸钙在底泥修复中的作用机理及应用现状[J]. 中国农村水利水电，2006(4)：52-54.

[18] MURPHY T，MOLLER A，BROUWER H. In situ treatment of hamilton harbour sediment[J]. Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery (Formerly Journal of Aquatic Ecosystem Health)，1995，4(3)：195-203.

[19] BABIN J，KAU P，CHAN L. In situ sediment treatment to control odours and enhance biological breakdown of organic matter in Shing Mun River，the Hong Kong Special Administration Region[C]//Proceedings of the Second International Symposium on Contaminated Sediments：Rstoration Methods. Hongkong：[s. l.]，2003：258-260.

[20] 陈建军，张佳磊，卢少勇，等. 黑臭底泥土著微生物促生对磷的影响[J]. 环境工程学报，2013，7(9)：3403-3408.

[21] 陈磊，王凌云，刘树娟，等. 硝酸钙对深圳河底泥臭味及生物化学特性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报，2013，45(6)：107-113.

[22] 李开明，刘军，江栋，等. 古廖涌黑臭水体生物修复及维护试验[J]. 应用与环境生物学报，2005，11(6)：742-746.

[23] CHAN L K H，TSUI T，FANG Z R. Long-term performance of sediment remediation in Shing Mun river，Hong Kong [EB/OL]. [2013-01-21]. http://www. redlogenv. com/projects/in_situ_hongkong. html.

[24] 孙远军. 城市河流底泥污染与原位稳定化研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，2009.

[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] 郭怡雯，张明，陈熙. 硝酸盐(钙)颗粒应用于底泥原位修复的研究[J]. 环境研究与监测，2009(1)：51-55.

[27] 黄民生，徐亚同，戚仁海. 苏州河污染支流——绥宁河生物修复试验研究[J]. 上海环境科学，2003，22(6)：384-388，445.

[28] SHAO M，ZHANG T，FANG H H，et al. The effect of nitrate concentration on sulfide-driven autotrophic denitrification in marine sediment[J]. Chemosphere，2011，83(1)：1-6.

[29] GARCiA DE LOMAS 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.

[30] JENNEMAN G E，MCINERNEY M，KNAPP R M. Effect of nitrate on biogenic sulfide production[J]. Applied and Environmental Microbiology，1986，51(6)：1205-1211.

[31] ZHANG M，ZHANG T，SHAO M，et al. Autotrophic denitrification in nitrate-induced marine sediment remediation and sulfurimonas denitrificans-like bacteria[J]. Chemosphere，2009，76(5)：677-682.

[32] CARDOSO R B，SIEERRA-ALVAREZ R，ROWLETTE P，et al. Sulfide oxidation under chemoli-thoautotrophic denitrifying conditions[J]. Biotechnology and Bioengineering，2006，95(6)：1148-1157.

[33] 刘近，邓代永，孙国萍，等. 硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响[J]. 环境科学，2013，34(7)：2847-2854.

(下转第 132 页)