

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.21.004

过氧化钙片剂联合脱氮菌剂对黑臭水体的修复效果

王耿¹, 占洁², 王涛¹, 廖家林¹, 黄振兴^{1,3}, 阮文权^{1,3}

(1. 江南大学环境与土木工程学院 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 无锡恒诚水利工程建设有限公司, 江苏 无锡 214000; 3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 以生物炭为填充材料,通过聚乙烯醇(PVA)包埋过氧化钙(CaO_2)制备了一种具有缓释氧效果的 CaO_2 片剂(CPT),并应用于黑臭水体增氧。对比了3种 CaO_2 投加方式对泥水体系的影响,同时考察了CPT与异养硝化-好氧反硝化菌剂BT1联用对黑臭水体的修复效果。结果表明:相较于粉末覆盖和悬浊液底泥注射,CPT可显著延长供氧周期,并有效缓解了释氧过程对水体pH的冲击。在CPT的作用下,底泥生物降解能力较初始最高可提升3.88倍,40 d时上覆水TP去除率达到90.6%,底泥中钙结合态磷的占比提升至31%。CPT与BT1联用加速了上覆水中 NH_4^+-N 和TN的去除,底泥有机质和总可转化态氮的去除率分别提升至12.2%和17.6%,底泥AOA_amoA基因和AOB_amoA基因拷贝数最高分别达到了初始底泥的2.72和10.92倍。在CPT的影响下,底泥nirS基因拷贝数总体呈上升趋势,同时BT1的投加使底泥nirK基因拷贝数在第10天时显著增至 4.54×10^5 copies/g,促进了实验前期反硝化反应的进行。

关键词: 黑臭水体; 缓释氧材料; 过氧化钙; 脱氮菌剂; 微生物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)21-0030-09

Effect of Calcium Peroxide Tablets Combined with Nitrogen Removal Bacterial Agent on Remediation of Black and Odorous Water

WANG Geng¹, ZHAN Jie², WANG Tao¹, LIAO Jia-lin¹, HUANG Zhen-xing^{1,3}, RUAN Wen-quan^{1,3}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, School of Environmental & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Hengcheng Water Conservancy Engineering Construction Co. Ltd., Wuxi 214000, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

Abstract: Calcium peroxide tablets (CPT) with slow-release oxygen function was prepared by embedding calcium peroxide (CaO_2) in polyvinyl alcohol (PVA) with biochar as packing medium, and was applied to supply oxygen for black and odorous water. The effects of three CaO_2 dosing strategies on sediment-water system were compared, and the remediation performance of CPT combined with heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying bacteria agent BT1 on black and odorous water was investigated. Compared with powder coating and suspension sediment injection, CPT could significantly

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1906302); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-003)

通信作者: 黄振兴 E-mail: biogashuang@jiangnan.edu.cn

prolong the oxygen supply time and effectively alleviate the impact of oxygen release process on the water pH. Under the action of CPT, the biodegradation capacity of the sediment was increased by up to 3.88 times compared with the initial level. On day 40, the TP removal rate in overlying water reached 90.6%, and the proportion of calcium-bound phosphorus in sediment was increased to 31%. CPT combined with BT1 accelerated the removal of NH_4^+-N and TN in overlying water, and the removal rates of organic matter and total transferable nitrogen in sediment were increased to 12.2% and 17.6%, respectively. The copy numbers of AOA_amoA and AOB_amoA genes in sediment reached 2.72 and 10.92 times of that in the initial sediment, respectively. The influence of CPT led to an overall increase trend of nirS gene copy number. In addition, the addition of BT1 significantly increased the nirK gene copy number in sediment to 4.54×10^5 copies/g on day 10, which promoted the denitrification in the early stage of the experiment.

Key words: black and odorous water; slow-release oxygen material; calcium peroxide (CaO_2); nitrogen removal bacteria agent; microorganisms

河道黑臭是我国很多城市都存在的问题,黑臭河道不仅影响市容市貌,更给周边居民的生活带来了很大的不便^[1]。河道变黑变臭的原因主要有两方面:外源污染物的不断汇入以及底泥中污染物的持续释放^[2]。随着我国对环境治理的不断重视,很多河道都通过截污纳管等措施减少了外源污染的输入。当外源污染得到控制后,底泥中积存的污染物对水体的影响就会凸显出来^[3],这也是很多河道治理后返黑返臭的原因。有研究表明,提高泥水界面的溶解氧(DO)浓度能够有效促进底泥中有机物的降解,并控制氮、磷的释放^[4-5]。

过氧化钙(CaO_2)是目前广泛应用的环境友好型化学释氧剂,通过投加 CaO_2 能够快速提高泥水界面的溶解氧,与传统的机械曝气增氧方式相比,具有成本低廉、操作简便等诸多优点^[6-7]。但 CaO_2 与水反应速率较快,直接向水体投加 CaO_2 存在释氧周期过短的问题^[8];另外,快速生成的氧气容易以气泡的形式向空气逸散,而且伴随反应还会生成大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2O_2 ^[9],导致水体 pH 迅速上升并抑制微生物的生长。因此需要采用控释技术使 CaO_2 缓慢反应,延长释氧周期以及减小对水生态环境的冲击。目前报道的研究大多采用向 CaO_2 中添加包埋剂制备缓释氧材料,其中聚乙烯醇(PVA)作为常见的 CaO_2 包埋剂,具有无毒、不易溶于水、化学稳定性好和耐用性高等诸多优点^[10]。

然而,即使制成缓释剂, CaO_2 释氧时长与释氧量也十分有限。待修复的黑臭水体大多长时间处于厌氧状态,水体和底泥中有利于污染物去除的好

氧微生物含量较少,这导致了在投加 CaO_2 缓释剂后的很长一段时间,水体虽处于好氧状态,好氧微生物的数量却不足以产生明显的污染物去除效果,从而造成有效氧的浪费。显然,与好氧修复菌剂联用能够解决上述问题,但是目前关于 CaO_2 缓释剂与菌剂联用修复黑臭水体的研究却鲜有报道。鉴于此,笔者以 CaO_2 为释氧源、PVA 为包埋剂,混入生物炭粉末制得 CaO_2 片剂(CPT),研究对比了几种 CaO_2 投加方式的效能,并考察了 CPT 联合脱氮菌剂对黑臭水体中污染物的去除效果,以期 CaO_2 应用于黑臭水体治理提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 主要实验材料

实验所用底泥取自无锡市某河道,利用抓斗式采泥器采集 0~10 cm 的表层底泥,混入少量鸡粪肥以增加其污染程度,储存于深色避光桶中。使用充电式手提泵采集同一地点的上覆河水,运回实验室后通过鼓吹 N_2 去除采集过程混入的溶解氧,暂存待用。实验所用菌剂为具有异养硝化-好氧反硝化功能的农杆菌属(*Agrobacterium* sp.)BT1^[11]菌悬液。

CPT 制备材料:粉末状 CaO_2 (纯度为 66.3%)、颗粒生物炭、PVA (聚合度为 1750 ± 50),均购自化学试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CPT 的制备

颗粒生物炭经超声清洗、烘干后,研磨过 60 目筛,与 CaO_2 粉末按质量比为 1:2 混合,加入质量分数为 2.5% 的 PVA 水溶液,添加量为 CaO_2 与生物炭混

合粉末质量的1/4。搅拌均匀后于压片机中压制成型,在60℃鼓风干燥箱中烘干固化24h,装入封口袋保存备用。CPT的相关参数如下:直径为 (12.00 ± 0.01) mm,厚度为 (4.00 ± 0.02) mm,质量为 (0.60 ± 0.01) g,比表面积为 (257.8 ± 8.3) m²/g,稳定时长>20 d,释氧时长为 (362.3 ± 8.1) h,10 d平均释氧速率为 (0.165 ± 0.006) mg/h。

1.2.2 CaO₂投加方式对比实验

模拟河道实验装置见图1,为内径18 cm、高25 cm的圆柱形玻璃反应器。在反应器中加入1 L过30目筛底泥和4 L上覆河水,用保鲜膜覆盖水面以隔绝大气复氧,静置7 d后用于后续实验。参考张敬旺等人^[12]的方法计算得到水体和底泥的耗氧速率分别为70.4 mg/(m³·h)和27.2 mg/(m²·h)。

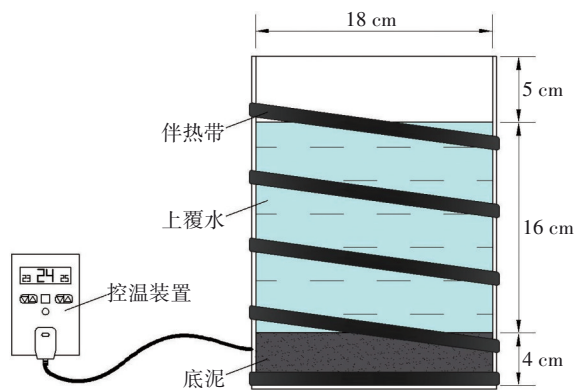


图1 实验装置示意

Fig.1 Experimental device

根据CaO₂投加方式的不同,共设置3个实验组和1个空白对照组(CK)。实验组1直接投加CaO₂粉末对底泥进行覆盖;实验组2将CaO₂悬浊液用针筒以梅花散点分布注射到底泥中;实验组3投加CPT。根据反应器的耗氧速率计算得到CPT的投加量需大于5.89片方可满足耗氧需求,实验中CPT投加量为6片,换算得到其余两组的CaO₂投加量为2.4 g。监测40 d内上覆水中DO浓度、pH及TP浓度的变化,在第0、0.5、2、4、8、12、20天检测底泥生物降解能力(G值)。实验结束后取表层底泥测定磷形态分布。

1.2.3 CPT联合BT1菌剂修复黑臭水体实验

实验装置同1.2.2节。设置投菌组(CPT+BT1)、不投菌组(CPT)2个实验组和1个空白对照组(CK)。两个实验组均采用CPT供氧,根据前期研究发现当投加量取1.5倍理论投加量时具有较好的修

复效果,故每个反应器投加9片CPT,投菌组在第1天时按1%的接种比投加BT1菌悬液。监测40 d内上覆水中NH₄⁺-N和TN浓度的变化,每隔10 d取表层泥样分析底泥有机质(OM)和总可转化态氮(TTN)含量。将采集的底泥保存于-80℃冰箱内,在实验结束时进行氮转化功能基因荧光定量PCR。

1.3 分析项目与方法

DO、pH采用多参数水质分析仪测定;NH₄⁺-N采用纳氏试剂分光光度法测定;TN采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定;TP采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定。

底泥生物降解能力的测定方法参照文献[13];采用连续提取法^[14]将底泥的磷形态分为6类:弱吸附态磷(NH₄Cl-P)、铁结合态磷(BD-P)、铝结合态磷(Al-P)、有机磷(NaOH-mrP)、钙结合态磷(Ca-P)和残渣磷(Res-P),底泥中的总磷(Tot-P)含量为上述各形态磷含量之和;底泥的OM含量采用烧失量法^[2]测定;底泥的TTN含量采用碱性过硫酸钾消化法^[15]测定;荧光定量PCR由上海美吉生物医药科技有限公司提供技术支持。

2 结果与讨论

2.1 不同CaO₂投加方式的效果对比

2.1.1 对上覆水DO浓度和pH的影响

图2为各组上覆水DO浓度和pH的变化。CK组在整个实验期间一直处于厌氧状态,pH呈缓慢下降趋势。与CK组相比,各实验组DO浓度和pH均有不同程度的提升。从图2(a)可以看出,粉末覆盖和悬浊液底泥注射的方式会使CaO₂与水迅速反应,第2天粉末组和悬浊液组的DO浓度分别达到了10.80和9.87 mg/L;水体中的DO浓度上升至饱和后,后续生成的大量氧气就会脱离水体而无法被微生物利用,之后两组的DO浓度迅速下降,分别于第12天和第10天降至1 mg/L以下。归因于CPT缓慢释氧的特性,CPT组的DO浓度变化较为平缓,于第8天上升至峰值4.23 mg/L,并于第28天降至1 mg/L以下,使得水体保持较长时间的好氧状态,为污染物的生物降解创造了适宜的条件。

由于CaO₂快速反应生成氧气的同时会产生大量的Ca(OH)₂,因此粉末覆盖和悬浊液底泥注射的方式会使水体pH急剧上升,从图2(b)可以看出,两组pH在第2天分别达到最大值9.49和9.20,对水

生态环境冲击较大;随着 CaO_2 消耗殆尽以及底泥中缓冲物质的作用,2 d 后两组 pH 迅速下降,悬浊液组由于能够与内部底泥接触,pH 下降速度较粉末组要快。投加 CPT 对水体 pH 的影响相对较小,仅于第 4 天升至最高值 8.18,之后逐渐下降,变化幅度不大。

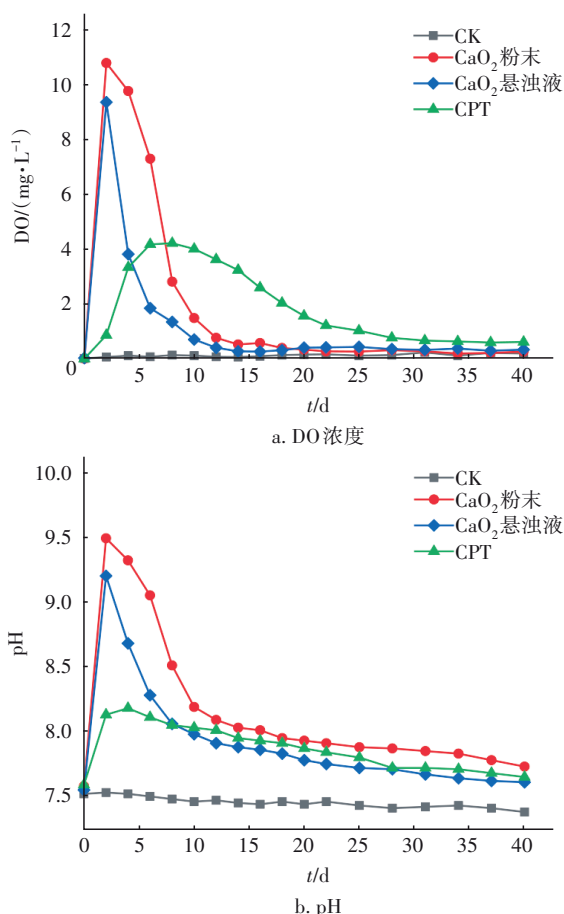


图2 上覆水 DO 浓度和 pH 的变化

Fig.2 Variation of DO concentration and pH in overlying water

上述结果表明,PVA 的包埋使 CaO_2 的消耗得到了控制,从而延长了释氧时间,并有效缓解了对水体 pH 的冲击。CPT 稳定的供氧有利于水体中好氧微生物的生长和繁殖,进而提高泥水体系的自净能力,促进污染物的降解,具有较好的水体原位修复潜力。

2.1.2 对底泥生物降解能力的影响

底泥生物降解能力(G 值)即底泥对上覆水体的净化能力^[16],反映了底泥中微生物的活性。本研究中底泥 G 值的变化如图 3 所示。可以看出,CK 组由于一直处于厌氧状态,底泥 G 值无明显变化,始终在 0.2~0.3 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 范围内波动。0.5 d 时粉末组和悬

浊液组底泥 G 值出现较明显的下降,说明伴随 CaO_2 快速反应生成的大量 H_2O_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对底泥微生物的活性产生了抑制作用;随着 pH 的下降好氧微生物开始生长繁殖,两组底泥 G 值分别于第 8 天和第 4 天上升至最大值 1.07、1.13 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$;之后底泥逐渐恢复至厌氧状态,在 20 d 时两组底泥 G 值分别降至 0.46、0.45 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。将 CaO_2 制作成 CPT 投加对底泥 G 值的提升效果明显优于直接投加粉末或悬浊液底泥注射方式。CPT 组底泥 G 值在第 12 天增至 1.56 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$,在第 20 天时随着释氧效果的减弱而降至 1.28 $\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$,且前期没有出现明显下降现象。这表明 CPT 长效释氧的特点可以有效促进好氧微生物的生长繁殖,提高底泥生物降解污染物的能力。

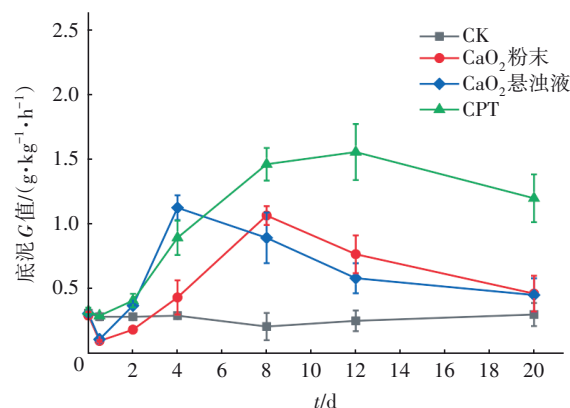


图3 底泥 G 值的变化

Fig.3 Variation of G value of sediment

2.1.3 对上覆水及底泥中磷的影响

各组上覆水中 TP 浓度的变化及实验结束时表层底泥的磷形态分布如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,CK 组上覆水的 TP 浓度在整个实验期间总体呈上升趋势,由初始的 1.89 mg/L 升至 2.13 mg/L 。3 种 CaO_2 投加方式均降低了上覆水中的 TP 浓度,这一方面是因为 CaO_2 营造的好氧环境能够抑制底泥磷的释放;另一方面 CaO_2 与水反应后会生成大量 Ca^{2+} ,而 Ca^{2+} 能和水中的磷酸根结合生成难溶的羟基磷灰石沉淀。粉末组和悬浊液组上覆水中的 TP 浓度呈现明显的先降后升趋势,这表明随着 pH 和 DO 浓度的降低,底泥中的磷又会逐渐释放到水中。PVA 的包埋使得 CPT 内的 CaO_2 能够缓慢地释放 Ca^{2+} 和 O_2 ,这使得 CPT 组上覆水中的 TP 浓度下降较为平缓,且实验后期回升不显著,实验结束时达到了地表Ⅲ类水质标准。粉末组、悬浊液组和 CPT 组的 TP

最终去除率分别为63.9%、38.8%和90.6%。

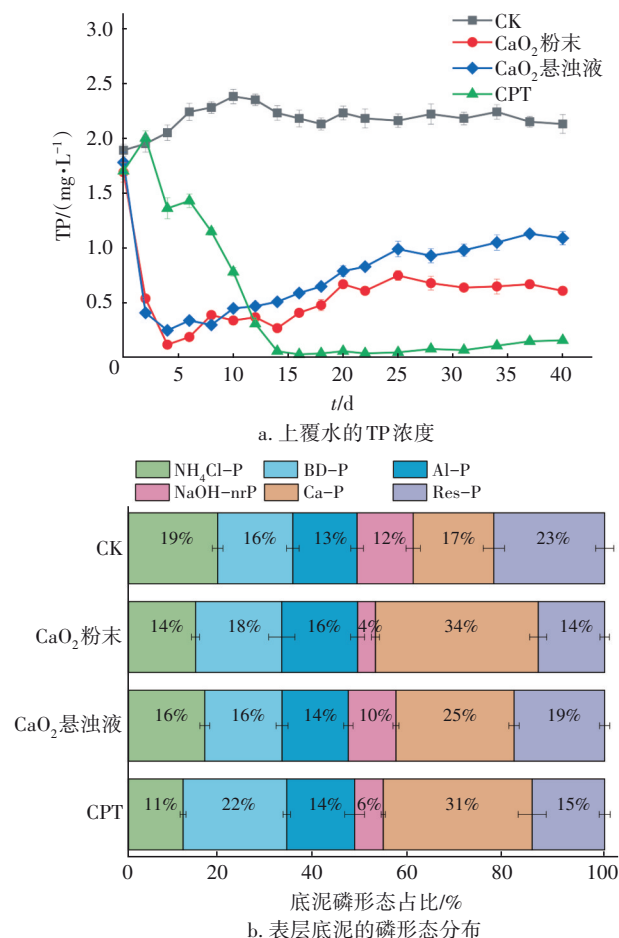


图4 上覆水中TP浓度的变化及底泥的磷形态分布

Fig.4 Variation of TP concentration in overlying water and phosphorus fractions distribution in sediment

图4(b)显示,与CK组相比,3个实验组的底泥中NH₄Cl-P、NaOH-nrP和Res-P比例下降,BD-P、Al-P和Ca-P比例增加,其中Ca-P比例增加最明显。Ca-P的大量形成可降低沉积磷再次释放的风险,说明底泥易释放态磷在CaO₂的作用下向难释放态磷转化。同时CaO₂的投加提高了底泥的氧化还原电位,底泥中Fe²⁺被氧化成对磷有更强吸附能力的Fe³⁺,继而导致BD-P比例上升。CPT组的BD-P比例高于另外两个实验组,这可能是因为粉末组和悬浊液组处于好氧状态下的时长较短,而在无氧条件下Fe³⁺会被还原成Fe²⁺,导致BD-P又被分解为Fe²⁺和PO₄³⁻[17]。CPT较长的供氧时间减缓了BD-P的分解,降低了底泥磷向上覆水释放的风险。

实验结束时,粉末组、悬浊液组和CPT组的表层底泥Tot-P含量分别为3.74、3.62和3.71 mg/g,

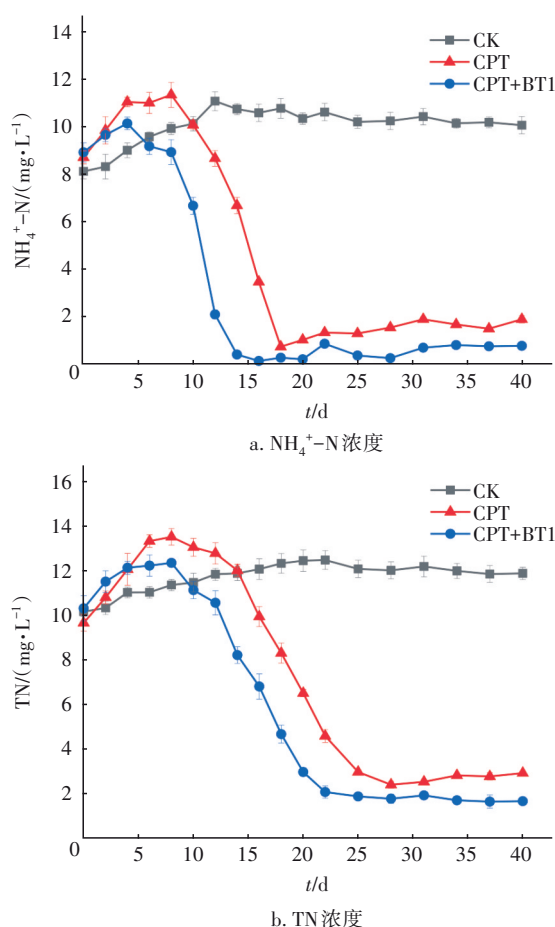
较CK组的3.49 mg/g均有不同程度的增加,这表明CaO₂能够将上覆水中的磷固定在底泥中。CPT组上覆水的TP去除率高于粉末组,但底泥的Tot-P含量反而更低,这是因为CPT是由生物炭和CaO₂制备的复合材料,能够通过化学或物理反应吸附水中的磷[18],并在CPT表面形成结晶。经测定,实验结束时投加的6片CPT表面共吸附2.03 mg磷,占上覆水磷去除量的33.0%。

2.2 CPT联合BT1菌剂修复黑臭水体的效果

2.2.1 对上覆水中NH₄⁺-N和TN浓度的影响

上覆水中NH₄⁺-N和TN浓度的变化见图5。从图5(a)可以看出,实验结束时CK组的NH₄⁺-N浓度从初始的8.12 mg/L升至10.07 mg/L。这是由于底泥中存在大量含氮化合物,这些物质被厌氧微生物分解后,氮素会以NH₄⁺-N的形式释放到上覆水中[19],这也是黑臭河道内源污染释放的主要形式之一。投加CPT后两个实验组在最初几天NH₄⁺-N浓度都存在一个上升的阶段,这是因为底泥中沉积的氮会随着DO浓度的升高而被分解释放[20]。由于长期处于厌氧状态,水体中的土著硝化菌数量较少,不投菌组在投加CPT供氧后,土著硝化菌增殖了很长时间才产生明显的NH₄⁺-N降解效果。而BT1菌剂的投加则充分利用了CPT营造的短暂好氧环境,从而加速了水体中NH₄⁺-N的降解。实验结束时,不投菌组最终NH₄⁺-N浓度为1.88 mg/L,而投菌组为0.76 mg/L,分别达到了地表V类和Ⅲ类水质标准。

从图5(b)可以看出,各组TN浓度的变化规律与NH₄⁺-N相似。BT1菌剂加速了TN的去除,这是由于BT1具有好氧反硝化功能,在DO浓度较高的实验前期也能进行反硝化,将TN转化为气态氮。但不投菌组也有较高的TN去除效果,这可能是因为底泥中存在大量的孔穴,这些孔穴在CPT制造的好氧环境中形成局部的缺氧环境,经硝化反应生成的硝态氮能够在这些孔穴中完成反硝化。不投菌组中TN浓度先降至2.41 mg/L,实验结束时又升至2.93 mg/L,而投菌组后期基本没有回升,实验结束时TN浓度为1.67 mg/L。结合NH₄⁺-N和TN浓度的变化规律可以推测,BT1菌剂加快了上覆水中硝化与反硝化的进程,使得水体中的氮素浓度迅速下降,继而又促进底泥中的易交换态氮向上覆水中转移,从而降低了沉积氮的释放风险,实现了黑臭水体的原位修复。

图5 上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN浓度的变化Fig.5 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN concentrations in overlying water

2.2.2 对底泥OM和TTN含量的影响

底泥OM和TTN含量的变化见图6。由图6(a)可知,经过40 d的实验,CK组由于厌氧微生物的代谢活动,底泥OM含量降低了1.9%;投菌组前20 d的底泥OM去除率远高于不投菌组,这可能是由于底泥长期处于厌氧状态,体系中原有的好氧微生物数量较少,而BT1菌剂为异养菌,能够通过分解底泥中的有机质进行硝化和反硝化作用^[11],从而促进了底泥中有机质的去除。实验结束时,不投菌组底泥中OM的去除率为9.0%,投菌组为12.2%,效果提升了35.5%。

由图6(b)可知,两个实验组前10 d底泥的TTN含量均明显下降,与之对应上覆水的TN浓度在此期间呈上升趋势,由此可以推断CPT的投加促进了内源氮向上覆水中释放。40 d后不投菌组底泥中TTN的去除率为11.8%,投菌组为17.6%,效果提升较为显著。投菌组得益于BT1的异养硝化-好氧反

硝化功能,上覆水中的氮素浓度下降较快,而随着浓度差的不断增大,底泥中的氮素便会通过间隙水向上覆水扩散。同时,BT1对有机质的降解效果促进了底泥中有机氮的矿化,减少了底泥的可吸附位点,使得原先吸附在这些位点上的氮素向上覆水释放,继而促进了底泥TTN含量的减少。实验结果表明,CPT与BT1菌剂联用能够有效促进底泥中有机质和氮素的降解,削减底泥内源污染,从而减小水体返黑返臭的风险。

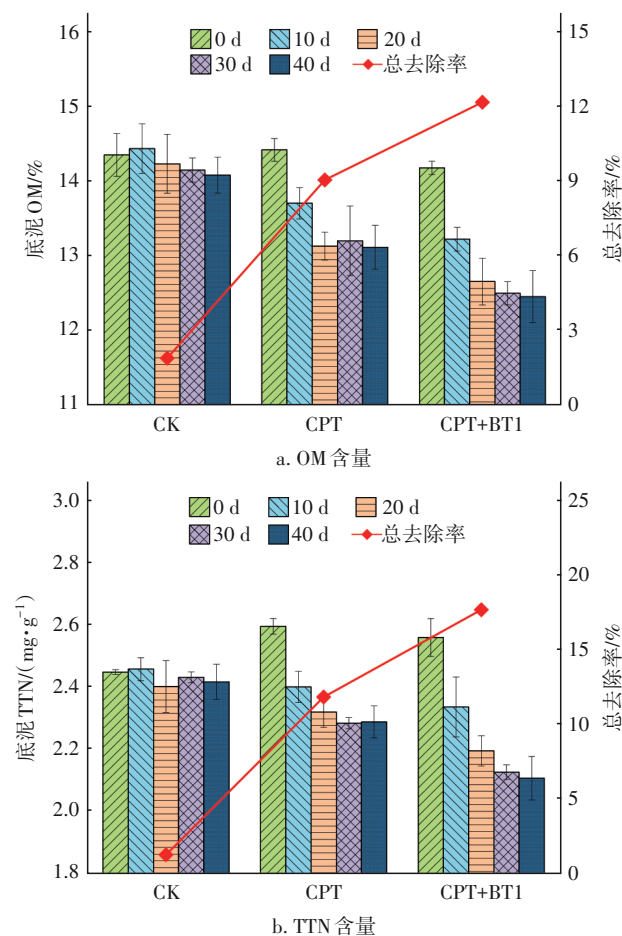


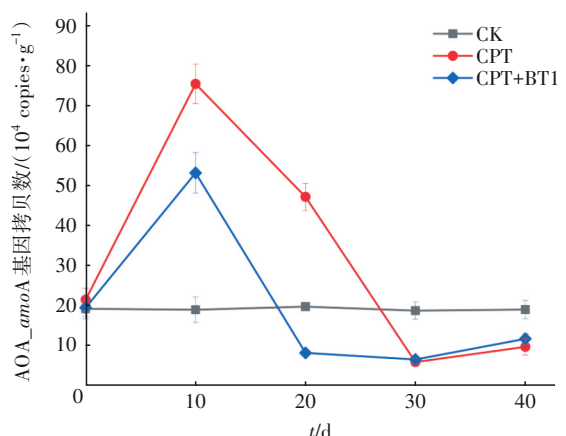
图6 底泥OM和TTN含量的变化

Fig.6 Variation of organic matter and TTN contents in sediment

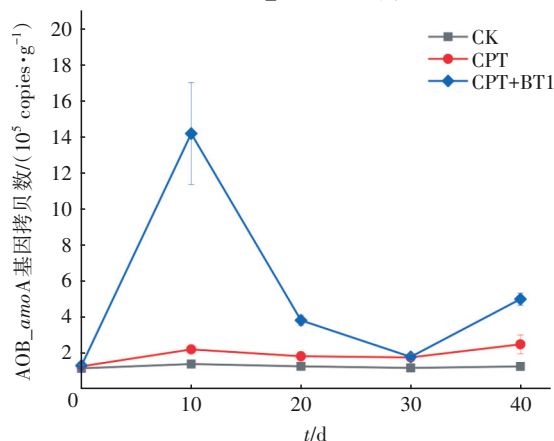
2.2.3 对底泥氨氧化功能基因丰度的影响

参与氨氧化的微生物主要有两大类群:氨氧化古菌(AOA)和氨氧化细菌(AOB),这两类微生物虽然进行氨氧化的机制不同,但都含有 $amoA$ 基因^[21]。氨单加氧酶能够将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为羟胺,是微生物氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的关键酶^[22],而 $amoA$ 就是编码氨单加氧酶活性位点A的功能基因。各组底泥AOA_amoA

基因和 AOB_amoA 基因丰度的变化见图 7。由图 7(a)可知,CK 组底泥的 AOA_amoA 基因拷贝数无明显变化,始终保持在 $(1.88 \sim 1.99) \times 10^5$ copies/g 范围内。第 10 天时不投菌组和投菌组的 AOA_amoA 基因拷贝数分别升至 7.54×10^5 、 5.32×10^5 copies/g,说明 DO 浓度的升高促进了 AOA 的生长和繁殖。而 BT1 的投加与土著 AOA 形成了竞争关系,所以投菌组的 AOA_amoA 基因拷贝数低于不投菌组。随着 DO 浓度的降低以及可利用氮源的减少,实验结束时,两组 AOA_amoA 基因拷贝数分别降至 9.80×10^4 、 1.18×10^5 copies/g。



a. AOA_amoA 基因丰度



b. AOB_amoA 基因丰度

图7 底泥 AOA_amoA 和 AOB_amoA 基因丰度的变化

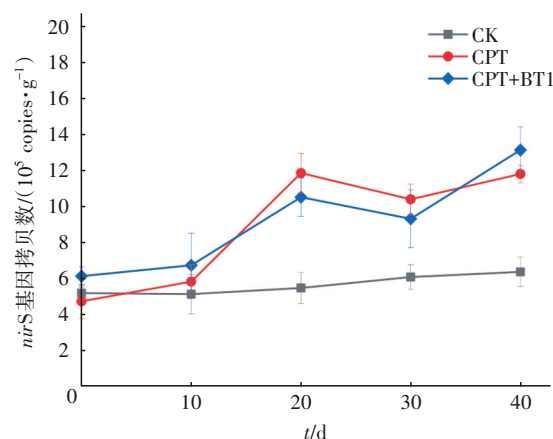
Fig.7 Variation of AOA_amoA and AOB_amoA gene abundance in sediment

图 7(b)显示,与投菌组相比,CK 组和不投菌组的 AOB_amoA 基因拷贝数在实验期间变化较小,这说明不投菌组的氨氧化反应主要由 AOA 驱动。第 10 天时投菌组的 AOB_amoA 基因拷贝数从初始的 1.30×10^5 copies/g 显著提高至 1.42×10^6 copies/g,分

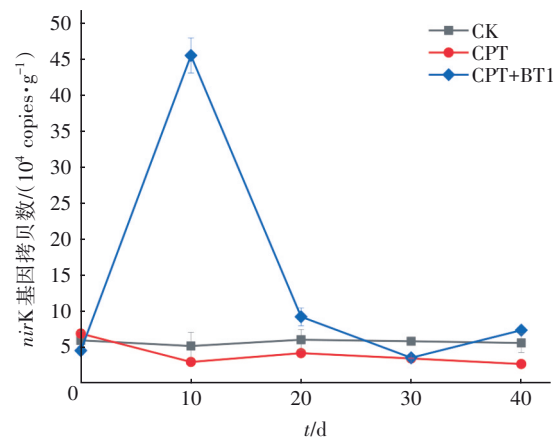
析该现象产生的原因是 BT1 菌株基因组内存在 AOB_amoA 基因,表明 BT1 的投加使投菌组 NH_4^+-N 的硝化进程变为由 AOB 和 AOA 协同进行,这也是投菌组上覆水 NH_4^+-N 降解速度快于不投菌组的主要原因。

2.2.4 对底泥反硝化功能基因丰度的影响

亚硝酸盐还原酶能够将亚硝态氮还原成 NO ,是决定反硝化进程的限速性酶^[22]。亚硝酸盐还原酶主要有两种存在形式:一种为细胞色素 cd1 型亚硝酸盐还原酶,由 nirS 基因编码;另一种为 Cu 型亚硝酸盐还原酶,由 nirK 基因编码。通常情况下,一株菌株内不会同时出现这两种基因^[23]。图 8 为各组底泥 nirS 基因和 nirK 基因丰度的变化。



a. nirS 基因丰度



b. nirK 基因丰度

图8 底泥 nirS 和 nirK 基因丰度的变化

Fig.8 Variation of nirS and nirK gene abundance in sediment

从图 8 可以看出,CK 组底泥的 nirS 基因和 nirK 基因拷贝数均没有发生明显变化,且初始底泥的 nirS 基因拷贝数 (5.12×10^5 copies/g) 比 nirK 基因拷

贝数(5.92×10^4 copies/g)高出近 1 个数量级,这说明土著菌群中的优势反硝化微生物为携带 *nirS* 基因的菌群。由图 8(a)可知,不投菌组和投菌组的 *nirS* 基因拷贝数都呈上升趋势,这可能与上覆水中硝态氮浓度升高有关,实验结束时两组的 *nirS* 基因拷贝数分别为 1.18×10^6 、 1.31×10^6 copies/g。图 8(b)显示,不投菌组在实验开始后 *nirK* 基因拷贝数出现明显的下降,10 d 时从初始的 6.87×10^4 copies/g 降至 2.93×10^4 copies/g,且在整个实验期间都维持在较低水平。由于 BT1 菌株携带 *nirK* 基因,投菌组在第 10 天时 *nirK* 基因拷贝数显著提高至 4.54×10^5 copies/g,这表明 BT1 的投加促进了实验前期反硝化反应的进行。

3 结论

① 以 PVA、生物炭和 CaO_2 为原料制备的 CPT 可有效减缓 CaO_2 的消耗速率,使水体维持较长时间的高溶解氧状态,并且对水体 pH 的影响较小。投加 CPT 后底泥生物降解能力显著提高,上覆水 TP 去除率达到 90.6%,表层底泥的 $\text{NH}_4\text{-Cl-P}$ 、 NaOH-nrP 比例分别降至 11% 和 6%, Ca-P 比例升至 31%,促进了底泥易释放态磷向难释放态磷的转变。

② CPT 与 BT1 联合修复能够加速黑臭河道污染物的降解,水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 以及底泥中 OM 和 TTN 的去除率分别达到了 91.4%、83.8%、12.2%、17.6%,修复效果明显优于未投加菌剂的实验组。

③ CPT 与 BT1 联合修复能够同时提高 AOA 和 AOB 的丰度,底泥的 AOA_amoA 基因和 AOB_amoA 基因拷贝数最高达到了 5.32×10^5 、 1.42×10^6 copies/g,分别是初始底泥的 2.72 倍和 10.92 倍。在 CPT 的影响下底泥的 *nirS* 基因拷贝数呈上升趋势,同时 BT1 的投加显著提高了实验前期底泥的 *nirK* 基因拷贝数,强化了 DO 浓度较高的实验前期的反硝化反应。

参考文献:

[1] 李晓,宋桂杰,邓佑锋,等. 深圳市典型黑臭水体治理效果分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(14): 101-104.
LI Xiao, SONG Guijie, DENG Youfeng, et al. Analysis of typical black-odorous river governance effect in Shenzhen [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34

(14): 101-104 (in Chinese).
[2] YIN H B, WANG J F, ZHANG R Y, et al. Performance of physical and chemical methods in the co-reduction of internal phosphorus and nitrogen loading from the sediment of a black odorous river [J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 68-77.
[3] RANDALL M C, CARLING G T, DASTRUP D B, et al. Sediment potentially controls in-lake phosphorus cycling and harmful cyanobacteria in shallow, eutrophic Utah Lake [J]. PloS One, 2019, 14(2): e0212238.
[4] WALLACE T A, GANF G G, BROOKES J D. Sediment oxygen demand in a constructed lake in south-eastern Australia [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 449-454.
[5] YU P P, WANG J F, CHEN J A, et al. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals [J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 654-661.
[6] WANG W H, WANG Y, FAN P, et al. Effect of calcium peroxide on the water quality and bacterium community of sediment in black-odor water [J]. Environmental Pollution, 2019, 248: 18-27.
[7] LU S G, ZHANG X, XUE Y F. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 337: 163-177.
[8] 张帅,李大鹏,丁玉琴,等. 过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2706-2713.
ZHANG Shuai, LI Dapeng, DING Yuqin, et al. Effect of calcium peroxide composite tablets on water remediation and phosphorus control in sediment [J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2706-2713 (in Chinese).
[9] WANG H F, ZHAO Y S, LI T Y, et al. Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: a kinetics study [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 450-457.
[10] LIN C W, WU C H, TANG C T, et al. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water [J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 45-51.
[11] 邵勇,邓敬轩,任洪艳,等. 一株 *Agrobacterium* sp. 异养硝化菌的分离鉴定及其氨氧化性能[J]. 应用与环境生物学报, 2020, 26(2): 325-331.
TAI Yong, DENG Jingxuan, REN Hongyan, et al. Isolation and identification of a heterotrophic nitrifying

- strain of *Agrobacterium* sp. and its ammoxidation performance [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2020, 26 (2): 325-331 (in Chinese).
- [12] 张敬旺, 谢骏, 李志斐, 等. 家鱼池塘底泥耗氧率与理化因子的相关性分析[J]. 淡水渔业, 2012, 42 (3): 3-9.
- ZHANG Jingwang, XIE Jun, LI Zhifei, *et al.* The pond's sediment oxygen demand and the relationship with physical and chemical factors[J]. Freshwater Fisheries, 2012, 42(3): 3-9 (in Chinese).
- [13] 李军, 王淑莹. 水科学与工程实验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 138-139.
- LI Jun, WANG Shuying. Water Science and Engineering Experimental Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 138-139 (in Chinese).
- [14] ZHOU J, LI D P, ZHAO Z H, *et al.* Phosphorus immobilization by the surface sediments under the capping with new calcium peroxide material [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119135.
- [15] 刘宗亮. 原位修复技术抑制城市河道污染底泥氮磷释放[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2017.
- LIU Zongliang. In Situ Remediation of Nitrogen and Phosphorus Release from Polluted Sediments of Urban River [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2017 (in Chinese).
- [16] 涂玮灵, 胡湛波, 梁益聪, 等. 反硝化细菌修复城市黑臭河道底泥实验研究[J]. 环境工程, 2015, 33 (10): 5-9, 25.
- TU Weiling, HU Zhanbo, LIANG Yicong, *et al.* Experimental study on remediation of sediments in urban black-odorous rivers by denitrifying bacteria [J]. Environmental Engineering, 2015, 33 (10): 5-9, 25 (in Chinese).
- [17] KIM B G, KHIRUL M A, CHO D, *et al.* The effect of calcium peroxide originating from oyster shell powder on control of phosphorus compounds in oceanic sediment [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37 (1): 105-110.
- [18] LI X Y, XIE Y H, JIANG F, *et al.* Enhanced phosphate removal from aqueous solution using resourceable nano-CaO₂/BC composite: behaviors and mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2020, 709: 136123.
- [19] 马君妍, 吴比, 朱南文, 等. 硝酸钙辅助生物膜法用于污染河道原位修复[J]. 中国给水排水, 2018, 34 (21): 31-36.
- MA Junyan, WU Bi, ZHU Nanwen, *et al.* In situ remediation of polluted river using combination of calcium nitrate and biofilm carrier [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(21): 31-36 (in Chinese).
- [20] PAN M, ZHAO J, ZHEN S C, *et al.* Effects of the combination of aeration and biofilm technology on transformation of nitrogen in black-odor river[J]. Water Science & Technology, 2016, 74(3): 655-662.
- [21] 赵彬洁, 王旭, 张健, 等. 汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子[J]. 环境科学, 2020, 41(12): 5419-5427.
- ZHAO Binjie, WANG Xu, ZHANG Jian, *et al.* Influence factors of potential nitrification rates and functional genes abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River basin [J]. Environmental Science, 2020, 41(12): 5419-5427 (in Chinese).
- [22] 刘兴, 李连星, 薄香兰, 等. 铜绿假单胞菌YY24的异养硝化-好氧反硝化功能基因的研究[J]. 水产科学, 2018, 37(4): 475-483.
- LIU Xing, LI Lianxing, BO Xianglan, *et al.* Functional genes of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification in bacterium *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Fisheries Science, 2018, 37 (4): 475-483 (in Chinese).
- [23] SHIVA S, HUANG Z, GRUBINA R, *et al.* Deoxymyoglobin is a nitrite reductase that generates nitric oxide and regulates mitochondrial respiration [J]. Circulation Research, 2007, 100(5): 654-661.

作者简介:王耿(1997-),男,浙江江山人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:841196291@qq.com

收稿日期:2021-03-18

修回日期:2021-05-12

(编辑:刘贵春)