

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.014

过氧化钙对黑臭水体中氮转化的影响及机制

汪 锋^{1,2}, 李雨平^{1,3}, 姜莹莹^{1,3}, 刘宝明^{1,3}, 阮文权^{1,3}, 缪恒锋^{1,4,5}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 无锡市生态环境监测监控中心, 江苏 无锡 214000; 3. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 4. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009; 5. 江苏省生物质能与减碳技术工程实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 针对黑臭河道 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度难以降低的问题,采用过氧化钙(CaO_2)原位封盖的方法修复模拟黑臭河道,考察不同 CaO_2 投加量下泥水体系的 DO、氧化还原电位(ORP)、氮形态及浓度、沉积物中关键功能微生物等的动态变化。当 CaO_2 投加量为 0.16 kg/m^2 (以沉积物计)时,水体的 DO 浓度高达 7.9 mg/L ,ORP 由 -44 mV 升至 108 mV ,上覆水的 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别可达到 72% 和 94%。 CaO_2 导致泥水体系的 DO 浓度呈现时序性变化(好氧-缺氧-厌氧),高通量测序结果显示,当 CaO_2 投加量为 0.16 kg/m^2 时,第 7 天($\text{DO}>2\text{ mg/L}$),亚硝化菌属(*Nitrosomonas*, 2.51%)和硝化菌属(*Nitrobacter*, 2.69%)可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$;第 13 天($0.5\text{ mg/L}<\text{DO}<2\text{ mg/L}$),亚硝化菌属(*Nitrosomonas*, 1.76%)可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$;第 20 天($\text{DO}<0.5\text{ mg/L}$),热单胞菌属(*Thermomonas*, 1.69%)、肠杆菌属(*Enterobacter*, 2.48%)和 *Denitratisoma* (0.32%)等反硝化菌可将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 还原成氮气(N_2)。研究结果表明, CaO_2 可有效改善泥水体系的 DO 条件,导致脱氮微生物呈现动态变化,可恢复水体自净脱氮效能,通过硝化和反硝化作用实现生物脱氮过程,从而达到修复黑臭水体的目的。

关键词: 黑臭水体; 过氧化钙; 氮; 转化; 微生物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)13-0088-07

Effect of Calcium Peroxide on Nitrogen Transformation in Black and Odorous Water Body and Its Mechanism

WANG Feng^{1,2}, LI Yu-ping^{1,3}, JIANG Ying-ying^{1,3}, LIU Bao-ming^{1,3},
RUAN Wen-quan^{1,3}, MIAO Heng-feng^{1,4,5}

(1. School of Environmental & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Wuxi Ecological Environment Monitoring Center, Wuxi 214000, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 4. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China; 5. Jiangsu Engineering Laboratory of Biomass Energy and Carbon Reduction Technology, Wuxi 214122, China)

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-003、2017ZX07204-004); 无锡市科技发展资金社会发展科技示范工程项目(N20201007)

通信作者: 缪恒锋 E-mail: hfmiao@jiangnan.edu.cn

Abstract: The calcium peroxide (CaO_2) in-situ capping method was used to repair the simulated black and odorous river, and the dynamic changes in DO, ORP, nitrogen form and concentration, and the key functional microorganisms in the sediment were investigated under different dosages of CaO_2 , so as to solve the problem that $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was difficult to decrease in the black and odorous river channels. When CaO_2 dosage was 0.16 kg/m^2 (measured by sediment), the DO of water reached up to 7.9 mg/L , the ORP increased from -44 mV to 108 mV , and the removal rates of TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from the overlying water reached 72% and 94%, respectively. CaO_2 led to temporal changes of DO in the mud-water system (aerobic, anoxic and anaerobic). The high-throughput sequencing results showed that *Nitrosomonas* (relative abundance of 2.51%) and *Nitrobacter* (relative abundance of 2.69%) converted $\text{NH}_4^+\text{-N}$ into $\text{NO}_3^-\text{-N}$ on day 7 (DO was greater than 2 mg/L) when the dosage of CaO_2 was 0.16 kg/m^2 . On day 13 (DO was $0.5\text{--}2 \text{ mg/L}$), *Nitrosomonas* (relative abundance of 1.76%) converted $\text{NH}_4^+\text{-N}$ into $\text{NO}_2^-\text{-N}$. On day 20 (DO was less than 0.5 mg/L), denitrifying bacteria such as *Thermomonas* (relative abundance of 1.69%), *Enterobacter* (relative abundance of 2.48%) and *Denitratisoma* (relative abundance of 0.32%) reduced $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ to N_2 . CaO_2 effectively improved the DO condition of the mud-water system, leading to the dynamic changes in denitrifying microorganisms, recovery of the self-purification denitrification efficiency of water body, and occurrence of biological nitrogen removal through nitrification and denitrification, so as to achieve the purpose of black and odorous water body remediation.

Key words: black and odorous water body; calcium peroxide; nitrogen; transformation; microorganism

“黑臭”是水体受污染呈现出的一种极端现象,主要是由于城市雨污管网合流或者分流不彻底导致的^[1]。黑臭水体从表观上呈现出变黑和发臭,从理化指标上体现为COD浓度高、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高、氧化还原电位(ORP)和DO浓度低^[2-3]。另外,水体的厌氧、还原性状态会导致水体中(包括上覆水和底泥)微生物、动植物群落发生变化,高(游离) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度亦会对水体生物产生毒性,进一步导致水生态系统的失衡和破坏^[4]。其中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的脱除是治理黑臭河道的核心,也是技术难点之一。

过氧化钙(CaO_2)因其释氧性和氧化性,被广泛用于土壤修复、废水处理及河道底泥原位修复等方面,是一种环境友好材料。 CaO_2 能够将沉积物中的生物可利用磷转化为非生物可利用磷,并且抑制沉积物中磷的释放,可起到控制富营养化水体内源营养盐的作用^[5]。另外, CaO_2 作为底泥修复材料,一方面通过化学作用抑制底泥中营养盐和黑臭组分的释放,另一方面通过其释氧性和氧化性可以提高沉积物的DO浓度和ORP水平^[6-8]。同时,有研究发现, CaO_2 作为底泥修复材料对水体中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有良好的去除作用^[9]。目前针对河道底泥修复过程

中 CaO_2 的锁磷原理较为明确,但是 CaO_2 影响水体中氮素的过程尚不明确,其改善水体自净脱氮效能的机理尚未得到阐释。为此,笔者研究了不同剂量 CaO_2 条件下黑臭河道氮素转化过程中关键环境因素DO、ORP和不同形态氮浓度的变化,以及沉积物中关键功能微生物的动态差异,以期对 CaO_2 修复黑臭水体提供数据支持和理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

上覆水和沉积物均取自无锡市某典型黑臭河道。其中,上覆水pH为 7.47 ± 0.02 ,透明度为 $(20\pm1) \text{ cm}$,DO为 $(0.1\pm0.01) \text{ mg/L}$,ORP为 $(-44\pm5.8) \text{ mV}$,TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 分别为 (17.68 ± 0.28) 、 (14.63 ± 0.17) 、 (0.026 ± 0.008) 、 $(0.013\pm0.004) \text{ mg/L}$,COD为 $(78\pm1.65) \text{ mg/L}$,属于轻度黑臭。沉积物的pH为 7.01 ± 0.02 ,DO为 0.01 mg/L ,ORP为 $(-278\pm5) \text{ mV}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 分别为 (16.35 ± 0.37) 、 (0.026 ± 0.01) 、 0.013 mg/L ,COD为 $(118\pm3.15) \text{ mg/L}$,含水率为 $(75\pm1.2)\%$,有机质含量为 $(16.3\pm0.56)\%$ 。

采集的上覆水直接用于实验;沉积物经30目筛

网去除石块、叶子及其他杂物,沉降24 h后用于实验。粉末 CaO_2 (77.4%)购自湖北某化工公司。

1.2 实验装置和方法

模拟河道实验装置见图1,由有机玻璃制成,长为100 cm、内径为25 cm,有效体积为49 L。装置底部敷设8 L、厚度为16 cm的沉积物,上层为32 L、深度为65 cm的上覆水。装置设置循环水泵,以2 L/h的流速模拟河水的缓慢流动。在装置外包裹一层黑色塑料以模拟一定深度的黑臭水体的黑暗条件。底泥修复实验采用 CaO_2 对沉积物进行铺盖,共设置4组:空白对照CK组、C1组、C2组和C3组, CaO_2 投加量分别为0、0.04、0.08、0.16 kg/m^2 (以沉积物计)。装置运行温度控制在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

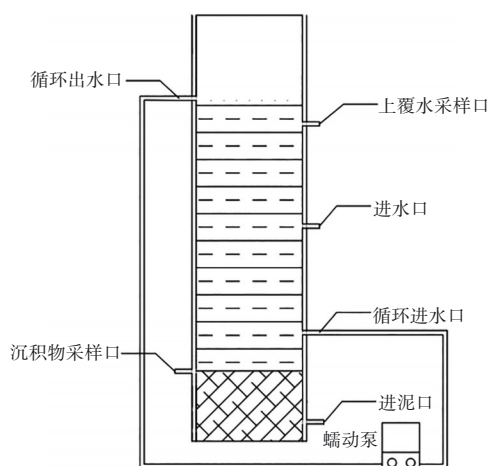


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematics of experimental device

为了系统考察 CaO_2 对模拟河道环境的影响,装置运行时间设为20 d。运行期内,定时采集上覆水、间隙水和沉积物进行各项指标的测试。其中,每天早上9点采集200 mL上覆水,每隔5 d采集间隙水50 mL,间隙水通过高速离心机将100 mL沉积物离心获得,分别测定上覆水和间隙水的 TN 、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^--N 浓度;采集CK组沉积物样品和C3组第7、13、20天的沉积物样品进行高通量测序。每次采样结束后,立即通过蠕动泵从图1的进水口和进泥口分别补充等量的原上覆水和沉积物。

1.3 分析项目和方法

上覆水和泥水界面的DO、ORP采用多参数水质测定仪现场测定。 TN 采用碱性过硫酸钾法测定, NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法测定, NO_3^--N 采用氨基磺酸紫外分光光度法测定, NO_2^--N 采用N-

(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。

沉积物中微生物菌株的鉴定和分析由上海美吉生物医药科技有限公司完成。微生物原始序列经预处理获得优化序列后,利用UPARSE 7.0软件平台将相似度为97%的操作分类单位(OTU)进行分类,运用Mothur软件进行生物多样性指数的计算,并结合Origin 8.5等软件进行绘图分析。

2 结果与讨论

2.1 CaO_2 对泥水体系DO和ORP的影响

不同 CaO_2 剂量下泥水体系DO浓度和ORP的变化如图2和图3所示。

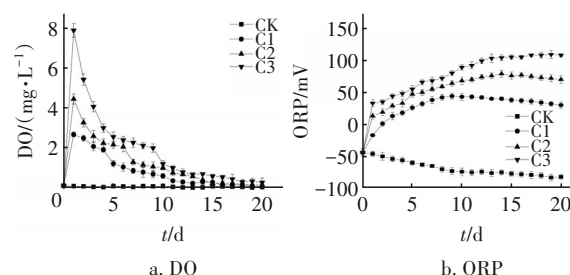


图2 上覆水的DO和ORP变化

Fig.2 Change of DO and ORP in overlying water

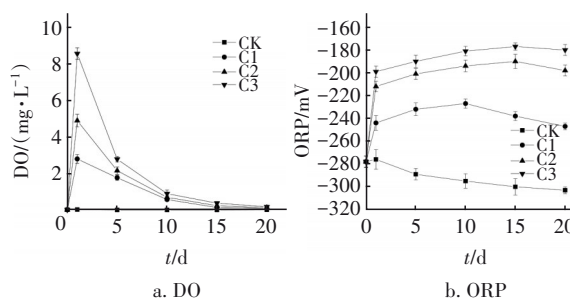


图3 泥水界面的DO和ORP变化

Fig.3 Change of DO and ORP at sediment-water interface

从图2和图3可以看出,CK组泥水体系的DO浓度均值低于0.05 mg/L ,ORP为负值,呈现出严重缺氧、高还原性状态。而加入不同剂量的 CaO_2 可以不同程度地提高泥水体系的DO浓度和ORP值。不同剂量的 CaO_2 影响DO释放强度,C3组(高剂量)、C2组(中剂量)和C1组(低剂量)的最高DO浓度分别为7.90、4.45、2.67 mg/L ,图3(a)泥水界面的DO浓度也呈现类似的变化,这是由于 CaO_2 与水反应释放 O_2 。另外,DO浓度呈现出时序性变化规律,C1、C2和C3组均经过好氧-缺氧-厌氧阶段,其中C3组在第1~9天为好氧阶段、第10~18天为缺氧阶段、第19~20天为厌氧阶段,这归因于 CaO_2 缓慢释氧的特

征^[10]。第 20 天时 C1、C2、C3 组水体的 ORP 分别达到 30、70 和 108 mV,明显高于 CK 组(-82 mV),泥水界面的 ORP 也显著提高,这是由于 CaO_2 释放 O_2 的同时会产生羟基自由基等^[11],导致水体 ORP 整体呈现上升趋势。

研究表明,DO 升高可增加上覆水-底泥体系的电子受体,增强泥水界面处兼性菌群的活性,从而提高泥水体系的自净能力^[12],而 DO 浓度时序性变化(好氧-缺氧-厌氧)符合生物脱氮过程,同时 ORP 的升高可为泥水体系中的脱氮菌群创造适宜条件^[13]。因此 DO 浓度时序性变化和 ORP 的升高可能会导致泥水体系中脱氮菌群发生动态变化,进而会影响不同形态氮素的浓度。

2.2 上覆水和间隙水中氮素的转化

2.2.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化

上覆水和间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度变化见图 4。

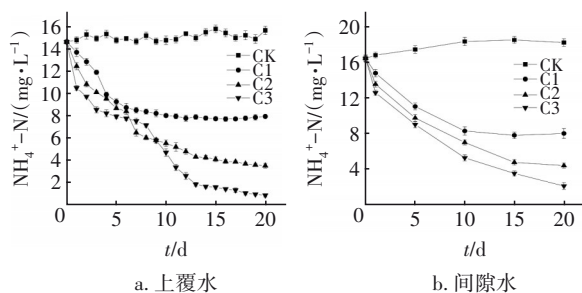


图 4 上覆水和间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化

Fig.4 Change of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in overlying and interstitial water

CK 组的上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度从 14.63 mg/L 升至 15.66 mg/L,这主要是间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向上覆水扩散迁移造成的;而间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也呈现上升趋势,这是由于在低 DO 和 ORP 条件下,沉积物中的含氮有机物被水解成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,使得水质恶化^[6]。C1、C2 和 C3 组上覆水和间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均呈现下降的趋势。如图 4(a)所示,C1、C2 和 C3 组上覆水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度变化趋势可分为 2 个阶段:结合图 2(a)中的 DO 浓度,当水体 $\text{DO} > 0.5 \text{ mg/L}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下降速率较快,这是由于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 作为耗氧污染物被迅速转化降解;而当水体 $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$ 时,水体逐渐恢复厌氧状态, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下降速率缓慢,最终 C1、C2 和 C3 组上覆水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别达到了 49%、77% 和 94%。间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化规律与上覆水类似,均呈现下降趋势,这可能是因为 CaO_2 为底泥微生物提供了化合态的氧,有利于硝

化菌的生长繁殖,使得 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被硝化菌降解,进而降低了间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度^[9];当 CaO_2 释放完 O_2 时,间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下降速率减缓,最终 C1、C2 和 C3 组间隙水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别达到了 56%、76% 和 89%。以上表明,随着泥水体系 DO 浓度的时序性变化,可有效降低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度。

2.2.2 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的变化

上覆水与间隙水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的变化见图 5 和图 6。可知,C1、C2 和 C3 组上覆水与间隙水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度均呈先升后降的变化趋势,这是由于 CaO_2 在泥水界面存在类似的氧传递,导致水体的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度变化规律类似;另外,上覆水与间隙水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度随 CaO_2 投加量的不同而呈现不同的变化梯度,这归结于 CaO_2 释放的 O_2 量。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的变化表明泥水体系的确发生了硝化和反硝化作用。

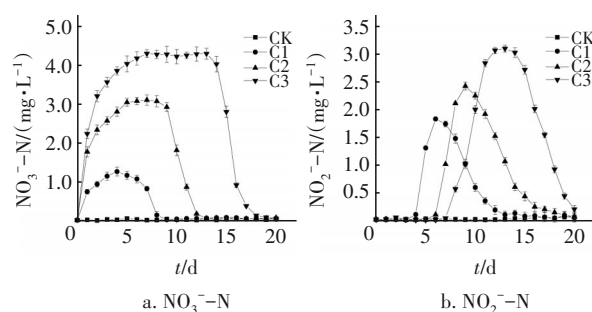


图 5 上覆水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的变化

Fig.5 Change of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentrations in overlying water

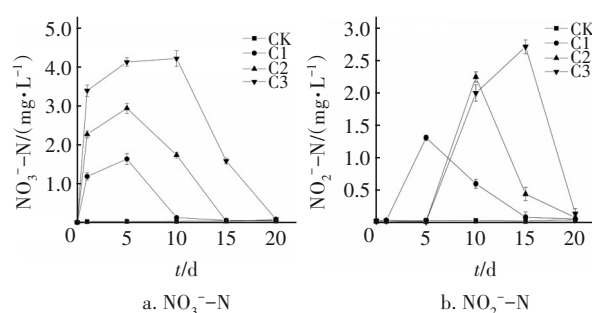


图 6 间隙水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度变化

Fig.6 Change of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentrations in interstitial water

图 5(a)显示,C1、C2 和 C3 组上覆水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度在实验初期均呈现上升的趋势,最高浓度分别达到 1.26、3.10 和 4.30 mg/L,由图 2(a)可知,此时水体 $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$,有利于硝化菌和亚硝化菌的快速繁殖,将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$;但是当水体 DO 浓

度在0.5~2 mg/L之间时,C1、C2和C3组上覆水中的 NO_3^- -N浓度趋于稳定,此时 NO_2^- -N浓度快速上升,分别在第6、9和13天达到最大,为1.83、2.43和3.10 mg/L,这表明在DO不足的情况下,硝化菌不能将 NO_2^- -N转化为 NO_3^- -N,导致硝化反应不完全, NO_2^- -N发生积累;当DO进一步被消耗时, NO_3^- -N和 NO_2^- -N浓度均同时呈现快速下降趋势,这是由于在缺氧条件下,不再发生硝化反应,但反硝化菌逐渐生长繁殖,将 NO_3^- -N和 NO_2^- -N还原为 N_2 。以上表明, CaO_2 可以通过改善泥水体系的DO浓度而促进脱氮菌群的转化,通过亚硝化和硝化作用将 NH_4^+ -N转化为 NO_2^- -N和 NO_3^- -N,最后通过反硝化作用实现氮的脱除。

2.2.3 TN和COD浓度的变化

上覆水中TN和COD浓度的变化如图7所示。

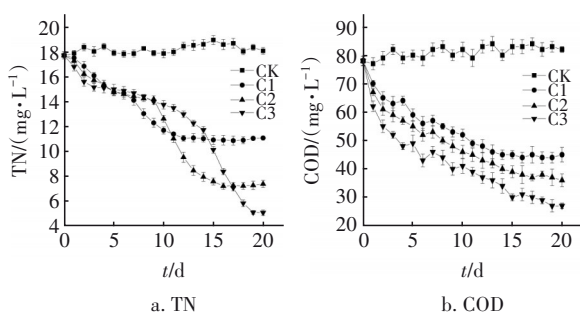


图7 上覆水中TN和COD浓度的变化

Fig.7 Change of TN and COD concentrations in overlying water

与CK组相比,不同剂量 CaO_2 条件下上覆水中的TN和COD浓度均呈现类似的下降趋势,最终C1、C2、C3组的TN去除率分别达到38%、59%和72%,COD去除率分别达到42%、53%和65%。C3组TN浓度的变化可分为3个阶段:第1~13天,TN浓度呈缓慢下降的趋势,这是由于初期处于好氧阶段,硝化菌、亚硝化菌等需氧菌群快速生长繁殖消耗了部分氮源;第13~19天,TN下降速率增加,这归结于在缺氧阶段反硝化菌会利用碳源将 NO_3^- -N和 NO_2^- -N转化为 N_2 ,同时实现氮和COD的去除;第19~20天,TN下降速率减缓,水体恢复厌氧状态。 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N和 NO_2^- -N浓度的变化规律表明,投加 CaO_2 可以实现生物脱氮过程。而且由C1组可知,实验后期当泥水体系逐渐恢复厌氧状态时,在无外源性污染的情况下,上覆水中的 NH_4^+ -N、TN和COD浓度趋于稳定,这表明 CaO_2 覆盖在沉积物表面,可以抑制

沉积物中的污染物向上覆水迁移。由此推测,在无外源污染的情况下,间断性投加 CaO_2 能达到修复黑臭水体的目的。

2.3 CaO_2 对沉积物中微生物的影响

由上述分析可知,DO浓度的时序性变化使得脱氮菌群发生动态变化,进而影响泥水体系中不同形态氮素浓度,其中C3组的脱氮效果最优。为进一步验证沉积物中脱氮菌群的动态变化,选取C3组好氧(7 d)、缺氧(13 d)、厌氧(20 d)阶段的沉积物进行微生物菌群的鉴定分析。

2.3.1 微生物多样性分析

微生物序列和多样性指数见表1。有效序列数量范围为43 643~50 100,样品的覆盖率>99%,表明微生物测序结果可以反映沉积物中微生物的多样性。ACE指数可以表征微生物群落的丰富度,C3组不同时间段的ACE指数均大于CK组,表明C3组微生物群落的丰富度高于CK组。Shannon指数和Simpson指数可表征微生物群落多样性,Shannon指数越高、Simpson指数越低,群落多样性越高。与CK组相比,C3组不同时间段的微生物多样性发生了显著变化,微生物多样性呈现出:C3-13 d(缺氧段)>C3-7 d(好氧段)>C3-20 d(厌氧段)>CK组,表明 CaO_2 的加入改变了沉积物中微生物的多样性,促进了优势菌群的转化。 CaO_2 在释氧的同时会释放羟基自由基,可能会导致部分微生物失活,但有研究表明 CaO_2 对微生物不会产生负面影响,同时还可增强生物修复效果,增加微生物的多样性^[6-8]。

表1 沉积物中微生物样本多样性指数

Tab.1 Diversity indices of microbial community in sediments

项目	序列数	Chao1	ACE	Shannon	Simpson	覆盖率/%
CK	43 643	1 078	1 099	5.86	0.17	99.91
C3-7 d	48 186	1 303	1 356	6.19	0.15	99.91
C3-13 d	50 100	1 344	1 401	6.43	0.13	99.92
C3-20 d	47 252	1 297	1 329	6.02	0.16	99.94

2.3.2 微生物群落结构分析

CK组和C3组不同时间段沉积物中微生物在属水平上的相对丰度如图8所示。尽管各实验组沉积物在不同时间段的微生物相对丰度不同,但是主要菌株相似,主要菌株包括norank_f__Anaerolineaceae (1.12%~13.67%)、Syntrophorhabdus (3.11%~

7.67%)、*Smithella* (1.56%~6.34%)、链球菌属 (*Streptococcus*, 1.43%~6.82%) 以及硫杆菌属 (*Thiobacillus*, 0.96%~4.96%)。其中, norank_f__*Anaerolineaceae* 的相对丰度变化最明显, 在 CK 组为 13.67%, 在 C3 组各时间段降为 1.12%~4.46%, 研究表明, norank_f__*Anaerolineaceae* 属于厌氧菌, 会导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度升高^[14], 结合图 4 泥水体系 CK 组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度升高, 而 C1、C2 和 C3 组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低的现象, 推断 CaO_2 可通过释放 O_2 降低 norank_f__*Anaerolineaceae* 的丰度来抑制沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放。CK 组中 *Syntrophorhabdus* (7.67%) 和链球菌属 (6.82%) 可以通过厌氧发酵和厌氧消化产生甲烷、乙酸、丁酸和硫化氢等^[13,15], *Caldisericum* (2.98%) 可将硫酸盐还原成硫化氢^[16]; 而 C3 组各时间段的 *Syntrophorhabdus* (3.11%~4.31%)、链球菌属 (1.43%~2.63%) 和 *Caldisericum* (0.79%~1.44%) 相对丰度均明显低于 CK 组, 这表明 CaO_2 可通过改善沉积物表面的微氧环境, 降低厌氧菌的相对丰度, 减少沉积物中氮和有害气体的释放。

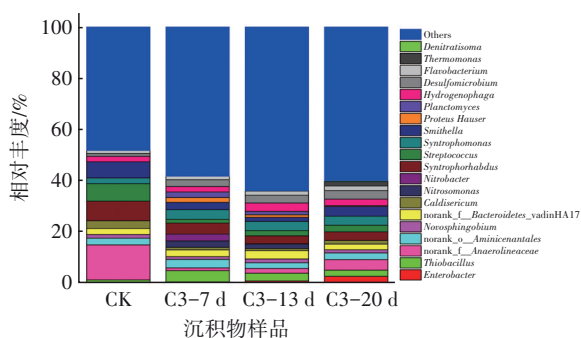


图 8 沉积物中微生物在属水平上的相对丰度

Fig.8 Relative abundance of bacteria in sediments at genera level

变形菌属 (*Proteus Hauser*) 是去除氮和磷的常见菌株, 对污水有良好的净化效果; 浮霉状菌属 (*Planctomyces*) 可以提高 TN 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解效率^[7]。C3-7 d 和 C3-13 d 的变形菌属和浮霉状菌属等好氧菌属的相对丰度与 DO 浓度呈正相关性, 表明变形菌属和浮霉状菌属等好氧菌属可以利用 CaO_2 释放的 O_2 来净化水质。亚硝化菌属 (*Nitrosomonas*) 和硝化菌属 (*Nitrobacter*) 会促进硝化作用, 从而有效控制氮浓度, 但在不同 DO 浓度下其相对丰度不同。当 $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$ 时, C3-7 d 的亚硝化菌属和硝化菌属相对丰度分别为 2.51% 和 2.69%, 当 $0.5 \text{ mg/L} < \text{DO} < 2$

mg/L 时, C3-13 d 的亚硝化菌属和硝化菌属相对丰度分别为 1.76% 和 0.1%, 这进一步解释了图 5 和图 6 中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度依次出现升高趋势的原因。当 $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$ 时, C3-20 d 的热单胞菌属 (*Thermomonas*, 1.69%)、肠杆菌属 (*Enterobacter*, 2.48%) 和 *Denitratisoma* (0.32%) 均属于反硝化菌^[17-18], 可以将生成的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 还原成 N_2 , 实现泥水体系的脱氮过程。上述菌属大都具备硝化和反硝化功能, 是泥水体系氮转化的主要参与者, 对泥水体系的氮转化起到关键作用。

3 结论

① CaO_2 可改善黑臭河道的 DO 条件, 显著提高上覆水和沉积物的 ORP 水平, 当 CaO_2 投加量为 0.16 kg/m^2 时, 上覆水 DO 浓度最高达到 7.9 mg/L , ORP 由 -44 mV 升至 108 mV , TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最高, 分别达到 72% 和 94%, 可有效缓解黑臭现象。

② CaO_2 提高了底泥微生物多样性, 泥水体系的 DO 浓度呈现时序性变化 (好氧-缺氧-厌氧), 导致硝化和反硝化功能性微生物的相对丰度发生动态变化。当 $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$ 时, 亚硝化菌属 (2.51%)、硝化菌属 (2.69%) 可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$; 当 $0.5 \text{ mg/L} < \text{DO} < 2 \text{ mg/L}$ 时, 亚硝化菌属 (1.76%) 可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$; 当 $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$ 时, 热单胞菌属 (1.69%)、肠杆菌属 (2.48%) 和 *Denitratisoma* (0.32%) 可将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 还原为 N_2 。投加 CaO_2 可恢复黑臭水体自净脱氮效能, 实现水体原位修复。

参考文献:

- [1] 王谦, 高红杰. 我国城市黑臭水体治理现状、问题及未来方向[J]. 环境工程学报, 2019, 13(3): 507-510.
WANG Qian, GAO Hongjie. Current situation, problems and future direction for governance of black and odorous water bodies in Chinese cities [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(3): 507-510 (in Chinese).
- [2] 靳俊伟, 毕生兰, 蔡岚, 等. 重庆市新华水库流域黑臭水体综合整治[J]. 中国给水排水, 2018, 34(2): 107-111.
JIN Junwei, BI Shenglan, CAI Lan, et al. Case study on the comprehensive treatment of cross-regional black and odorous water in Chongqing Xinhua Reservoir basin

- [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(2): 107-111 (in Chinese).
- [3] 李兴强, SAEED T, 韦甦, 等. 脱氮生物填料模块的快速启动及处理黑臭水体功效[J]. 中国给水排水, 2018, 34(15): 1-5.
- LI Xingqiang, SAEED T, WEI Su, *et al.* Rapid start-up and nitrogen removal efficiency of biofilm carrier module for treatment of black and odorous water [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(15): 1-5 (in Chinese).
- [4] MILADINOVIC N, WEATHERLEY L R. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 135(1/2): 15-24.
- [5] 徐垚, 李大鹏, 韩菲尔, 等. CaO_2 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2836-2842.
- XU Yao, LI Dapeng, HAN Fei'er, *et al.* Inhibition of internal phosphorus release in the black-odor channel under different adding methods of CaO_2 [J]. Environmental Science, 2017, 38(7): 2836-2842 (in Chinese).
- [6] WANG Y, WANG W H, YAN F L, *et al.* Effects and mechanisms of calcium peroxide on purification of severely eutrophic water [J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 2796-2806.
- [7] 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.
- [8] WANG W H, WANG Y, LI J J, *et al.* Dose effects of calcium peroxide on harmful gases emissions in the anoxic/anaerobic landscape water system [J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 112989.
- [9] 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.
- [10] NYKÄNEN A, KONTIO H, KLUTAS O, *et al.* Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide [J]. Science of the Total Environment, 2012, 429: 317-324.
- [11] QIAN Y J, ZHANG J, ZHANG Y L, *et al.* Degradation of 2, 4-dichlorophenol by nanoscale calcium peroxide: implication for groundwater remediation [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166: 222-229.
- [12] CHANG B V, YUAN S Y, REN Y L. Aerobic degradation of tetrabromobisphenol-A by microbes in river sediment [J]. Chemosphere, 2012, 87(5): 535-541.
- [13] WANG J D, ZHANG T, MEI Y, *et al.* Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP) [J]. Chemosphere, 2018, 201: 621-626.
- [14] LI W P, ZHANG S K, ZHANG L Y, *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.
- [15] LI X K, MA K L, MENG L W, *et al.* Performance and microbial community profiles in an anaerobic reactor treating with simulated PTA wastewater: from mesophilic to thermophilic temperature [J]. Water Research, 2014, 61: 57-66.
- [16] SHIVAJI S, KUMARI K, KISHORE K H, *et al.* Vertical distribution of bacteria in a lake sediment from Antarctica by culture-independent and culture-dependent approaches [J]. Research in Microbiology, 2011, 162(2): 191-203.
- [17] WANG X, AN Q, ZHAO B, *et al.* Auto-aggregation properties of a novel aerobic denitrifier *Enterobacter* sp. strain FL [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018, 102(4): 2019-2030.
- [18] 常玉梅, 杨琦, 郝春博, 等. 城市污水厂活性污泥强化自养反硝化菌研究[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1210-1216.
- CHANG Yumei, YANG Qi, HAO Chunbo, *et al.* Experimental study of autotrophic denitrification bacteria through bioaugmentation of activated sludge from municipal wastewater plant [J]. Environmental Science, 2011, 32(4): 1210-1216 (in Chinese).

作者简介:汪锋(1970-),男,江苏宜兴人,大学本科,高级工程师,从事环境监测评价和环境质量管理研究。

E-mail: wolfwxh@aliyun.com

收稿日期:2019-11-29

修回日期:2020-02-20

(编辑:刘贵春)