

CaO₂/Nitrobacteria-芦苇联合体系对黑臭水体的修复作用研究

张子健, 韩 松*, 高晓远

东北林业大学林学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年2月20日; 录用日期: 2025年4月9日; 发布日期: 2025年4月27日

摘 要

黑臭水体底泥内源污染的有效治理是我国生态文明建设的重要工作。植物-微生物相结合以实现黑臭水体及其底泥污染物的原位修复是当下的研究热点。本研究拟通过一种氧/菌缓释材料与芦苇联合修复体系对黑臭水体底泥进行原位处理,从而定向解决严格厌氧环境下生物修复难以启动这一问题。本研究结果表明:复合缓释材料与植物联合修复技术对黑臭水体底泥有机污染物、全氮、有效磷等展现出较好的去除效果,反应器运行30 d后,底泥中有机污染物、全氮、有效磷的去除率分别为70.91%、57.17%、89%。微生物高通量测序结果表明,缓释材料与芦苇体系出现对底泥环境C、N循环有显著促进作用的功能菌属,同时出现了P、S循环中的功能菌属,表明了缓释材料与植物体系完成了对黑臭水体底泥微生态环境的重塑。本研究为缓释材料-植物联合修复技术在黑臭水体底泥内源污染的修复方面提供了一定的理论和数据支撑。

关键词

黑臭水体, 底泥污染, 释氧材料, 原位生物修复, 微生物群落结构

Study on the Remediation Effect of the CaO₂/Nitrobacteria-Reed Combined System on Black and Odorous Water Bodies

Zijian Zhang, Song Han*, Xiaoyuan Gao

College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 20th, 2025; accepted: Apr. 9th, 2025; published: Apr. 27th, 2025

Abstract

The effective remediation of endogenous pollution in the sediments of black and odorous water

*通讯作者。

文章引用: 张子健, 韩松, 高晓远. CaO₂/Nitrobacteria-芦苇联合体系对黑臭水体的修复作用研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(4): 531-544. DOI: 10.12677/aep.2025.154060

bodies is an important task in the construction of ecological civilization in China. The *in-situ* bioremediation technology that combines phytoremediation and microbial remediation has become a key focus of many researchers. This study aims to address the challenge of initiating bioremediation in strictly anaerobic environments by using an oxygen/microbe slow-release material in conjunction with reed plants for *in-situ* treatment of black and odorous water sediments. The results of this study show that the combined slow-release material and plant remediation technology exhibit good removal effects on organic pollutants, total nitrogen, and available phosphorus in black and odorous water sediments. After 30 days of reactor operation, the removal rates of organic pollutants, total nitrogen, and available phosphorus in the sediment were 70.91%, 57.17%, and 89%, respectively. High-throughput sequencing of microorganisms revealed that the slow-release material and reed system significantly promoted the C and N cycles in the sediment environment, while functional microbial taxa associated with the P and S cycles also appeared, indicating that the slow-release material and plant system successfully reshaped the sediment environment of the black and odorous water body. This study provides certain theoretical and data support for the application of slow-release material-plant combined remediation technology in the treatment of endogenous pollution in black and odorous water sediments.

Keywords

Black and Odorous Water Bodies, Sediment Pollution, Oxygen-Releasing Material, *In-Situ* Bioremediation, Microbial Community Structure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水体在城市景观中占据着十分重要的地位。黑臭水体的形成主要由于工业化建设过程前期的监管机制不健全，工业化中的污水直接或间接排放到自然水体中，打破了自然水体中的生态平衡[1]。由于自然水体流动性较差，水体内氧含量较低，因此无法足量供应微生物在降解污染物的过程中所必须的氧气，微生物活性被严重抑制，从而大大降低了自然水体对过量污染物的自净化能力。水中溶解氧含量的不断降低进一步驱动了水体环境逐渐由少氧化向缺氧化转变。已有研究表明，黑臭水体最严重的污染部分并不是水体，而是底泥沉积物[2]。目前，黑臭水体的底泥治理手段主要包括异位(环保疏浚)和原位处理(物理修复、化学修复、生物修复等)等[3]。异位处理技术中的环保疏浚[4]因其可实现对淤积严重和含有巨量松散沉积物的水体环境进行修复而被认为是治理河道内源污染的主要手段。然而，该法存在着极易造成二次污染的弊端。原位处理技术中，诸如物理修复涉及到的工程技术，如引水冲刷[5]、曝气充氧[6]、底泥覆盖[7]等手段对于流动水体和某些特定水体来说无疑是有效的。然而，该技术在面对一些流动性差、面积较大和高污染的水体环境来说仍旧存在着一定的局限性。另有研究表明，投加硝酸钙[8]、过氧化钙[9]等化学改良剂可用来改变重污染黑臭水体的底泥环境。化学改良剂的加入对于底泥好氧微生物的种群产生了一定影响[10]、且 Ca^{2+} 也会与污染环境中的无机磷产生沉淀，阻断了无机磷向上覆水的扩散路径。然而，化学改良剂在处理大面积污染水体时仍旧面临极大挑战。与物理和化学两种原位修复技术相比，生物修复因其成本低廉、环境友好、易于实施等优势得到了学者们的青睐。生物修复的独特之处在于其可对污染水体微生态环境不断地进行改善和修正，使其朝着人们理想化的方向改变。目前，学者们已从自然界中找到了诸多有益于恢复受污水体环境的植物。众所周知，氨氮是正常水体向黑臭、腐化转变

的主要因素之一, Shangmin Huangfu 等人利用傅里叶变换红外光谱技术解析了水生植物(水芹、美人掌和凤眼莲)对水体中氨氮迁移过程的影响[11], 氨氮迁移与转化路径的明确为后续实现对黑臭水体的高效治理提供了有力支撑。Chuanxin Chao 等人就七种沉水植物在密闭环境中对硬化沉积物的修复能力进行了系列研究[12], 结果表明健康水体环境中其植物组成与分布极其复杂, 若想依靠单一植物对黑臭水体进行改良, 其改良效果较难达到理想状态。另外, Baoliang Chang 等人搭建了一种植物镶嵌体系[13], 该体系通过不同植物之间的协同作用可对黑臭水体起到较佳的治理效果。但是, 对受污染更为严重的黑臭水体而言, 其本身的生态环境已经无法正常运行, 汪行智等人[14]采用复壮河道土著微生物技术期望对黑臭水体底泥微生物群落进行调控, 但当底泥环境由缺氧逐渐演变成厌氧状态时, 利用单一生物手段强化修复底泥达到的效果在长期来看并不理想。Zhao 等利用聚乙烯醇与海藻酸钠环境友好型材料对微生物进行固定, 以确保功能性菌株缓释到外界体系[15], 从而实现对污染体系的可持续治理。洪晨曦等人[16]也印证了菌剂固定化后对烃的去除率是游离态菌剂的两倍。在上述背景下, 本研究制备了一种可缓释氧/菌的功能型材料并将其与植物相联合, 探究了该功能型缓释材料-植物-联合修复技术对黑臭水体及其底泥污染物的治理效果。

2. 材料与方法

2.1. 底泥、上覆水与植物

采集的黑臭水体位于大庆市, 采集大庆市某湖泊表层水体及 50 cm 处底泥样品, 去除样品中的树叶及石头等杂质后进行均质化处理。植物采取地点为湖泊周围的优势植物——芦苇。

2.2. 缓释材料制备

根据周文博等人的方法制备过氧化钙并对其包埋[17]。用 50 mL 去离子水将 22.2 g CaCl_2 溶解于 1000 mL 烧杯中, 加入 70 mL 浓氨水, 将 40 mL 的 30%过氧化氢以 0.1 mL/min 的速度缓慢滴入烧杯中, 并且合成过程中环境温度保持在 $0^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$, 磁力转速 800 rpm/min。待上述反应结束后, 将合成的样品进行抽滤, 抽滤过程中分别用蒸馏水和乙醇交替洗涤各 3 次, 样品经抽滤后所得的固体转移至盛有硅胶的玻璃干燥容器中, 静置 24 h, 随后取出经玛瑙研磨后过 120 目筛备用。采用海藻酸钠和壳聚糖交联的方式, 先将 1 g、2 g、3 g 的海藻酸钠分别溶解在 100 mL 去离子水中, 同时将溶有 0.05 g 柠檬酸的低温蒸馏水加入其中。搅拌溶解后, 将 0.5 g 制取的过氧化钙使用一定量乙醇分散后加入到装有海藻酸钠的烧杯中, 搅拌 4 小时。将 74.5 g 氯化钙加入到盛有 100 mL 去离子水的烧杯中, 利用一定量醋酸分别溶解 1 g、2 g、3 g 壳聚糖, 将其加入到 100 mL 的饱和氯化钙溶液中, 搅拌 20 min。利用蠕动泵, 以 3 mL/min 的转速将海藻酸钠和过氧化钙的混合液加入到含壳聚糖的饱和氯化钙溶液中进行交联, 交联完成后放入 -4°C 冰箱中静置 24 小时。

其次是缓释菌层的包埋: 将 1 g、2 g、3 g 海藻酸钠与 0.5 g、1 g、1.5 g 活化菌液充分搅拌、混合, 随后分别加入 5 g 过氧化钙缓释材料, 连续搅拌 3 小时后将上述混合材料缓慢加入含有 1 g、2 g、3 g 壳聚糖的饱和氯化钙交联剂中, 静置 24 小时。静置完成后, 利用去离子水将缓释材料清洗、静置干燥。

2.3. 缓释材料释氧性能检测

通过厌氧血清瓶的密闭性, 将溶解氧检测器探头安装到瓶中, 瓶口处使用胶垫与密封胶完成密封。并在其中插入抽滤溶液管与密封夹。在释氧材料加入之前, 采用高纯氮将 100 mL 纯净水中的溶解氧排除, 加入释氧材料后用密封夹密封软管。具体装置如图 1(a)所示。同时设置空白对照与其他性能相似

的材料, 进行试验, 并记录数据。

2.4. 缓释材料微生物性能检测

缓释材料的外层是功能菌、内层是释氧材料。采用模拟废水的方式来检测外层功能菌对铵态氮的降解能力。模拟废水配比为 NH_4Cl 191 mg、 NaHCO_3 585 mg、 NaCl 26 mg、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 58 mg、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12 mg、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 42 mg。测定不加碳源情况下的氨氮降解率, 为实际考察微生物的适应能力, 更准确的评估微生物经固定化后对于黑臭水体主要污染物之一氨氮的降解能力。

2.5. 序批式实验装置搭建

实验所用装置简图如图 1(b)所示, 柱状反应器直径为 20 cm, 高 70 cm, 分上下两部分, 上覆水内置于柱状体上层, 污染底泥位于柱状体下部, 其中污染底泥高度在 15 cm 左右。为尽量模拟黑臭水体的底泥环境, 在外部柱状体 20 cm 以下, 使用锡纸对柱状反应器进行包覆。在复合材料性能筛选过后, 对于不同实验组进行分组, 分组为 ZCH (植物与材料)、ZH (植物)、CH (材料)、CK (空白), 每组 3 个平行。

2.6. 高通量分析

序批式装置在经过 30 d 的稳定运行后, 对不同处理下的底泥进行取样。微生物样品分别取自 4 类处理组的泥 - 水交界处, 将 50 mL 样品放入离心机(12,000 r/min, -4°C)离心 10 min, 收集沉淀物并置于 -80°C 超低温冰箱冷藏保存, 送至上海美吉生物医药科技有限公司进行高通量测序。使用 DNA 试剂盒提取待测样品 DNA, 在确定 DNA 样品满足上机测序的用量需求后, 用引物 338F (5'-ACTCC TACGGGAGGCAGCA-3')和 806R (5'-GGACTACHVGGGT WTCTAAT-3')对细菌 16S rRNA 扩增, 扩增结束后对 PCR 产物进行纯化, 纯化后的产物通过 MiSeq 平台完成测序。预处理过程中各参数的设置详见文献[18]。

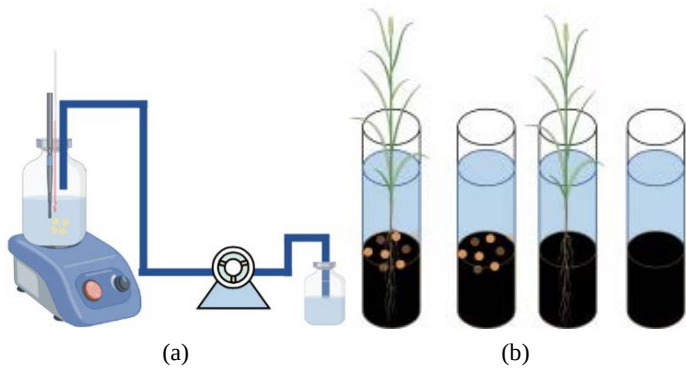


Figure 1. Oxygen release performance testing device (a); Schematic diagram of sequential batch experimental setup (b)
图 1. 释氧性能检测装置(a); 序批式实验装置简图(b)

2.7. 指标检测方法

采用溶解氧测定仪(JPSJ-605, 上海仪电)测试释氧 - 释菌复合材料的释氧能力, 水样测试之前先将其通过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 采用重铬酸盐法(HJ 828-2017)、纳式试剂分光光度法(HJ 535-2009)、钼酸铵分光光度法(GB 11893-1989)测定上覆水中的 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP。底泥样品的 TOC、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、有效磷分别采用重铬酸钾氧化分光光度法(HJ 615-2011)、凯氏法(HJ 717-2014)、氯化钾溶液浸提手工分析法(GB 42485-2023)碳酸氢钠浸提 - 钼锑抗分光光度法(HJ 704-2014)。

3. 结果与分析

3.1. 释氧性能分析

对所制备的释氧-释菌复合材料进行释氧性能检测，如图 2(a)所示，在 26℃环境温度下对未经过处理的过氧化钙粉末与成形较好的过氧化钙氧缓释材料 SA1、SA5 与 SA6 进行释氧性能检测。在图 2(a)中，未经过处理的过氧化钙粉末在 90 min 内达到了释氧平衡，这与周彦波等人的研究结果一致。而经过包埋的 SA1、SA6 均在 120 min 内达到释氧平衡，这表明海藻酸钠和壳聚糖有效隔绝了过氧化钙与水的接触，，进而延缓了氧气释放。此图 2(a)也可以指出 SA5 材料在包埋过程中出现了过氧化钙部分堆积的情况，导致其并没有展现出持续性的释氧能力。SA1 在 120min 以前相比 SA6 具有更快的氧气释放能力，在达到氧气释放平衡之后，如图 1(a)，在 120 min 后开始以 1 mL/min 向 SA1 的密闭环境中通过蠕动泵加入耗氧剂亚硫酸钠(18.09 mg/L)，由于前期释氧氧气的速率较快与 SA1 和 SA6 在制备过程中过氧化钙的含量相同，这就导致了 SA1 的缓释时间没有 SA6 长。在加入耗氧剂过硫酸钠之后，密闭环境中的溶解氧开始消耗，因为释氧-释菌复合材料具有一定的释氧能力，在环境中的氧气被消耗之后，过氧化钙会立即与水反应生成氧气再供给到密闭环境中，由此就导致了加入耗氧剂以后与材料释放氧气在如图中呈现上下波动的趋势。由图可以看到在三种包埋材料中 SA6 的缓释能力较为突出，根据过氧化钙的释放规律，每 1 g 过氧化钙可以释放出 0.22 g 氧气[19]，根据计算，通过包埋之后的过氧化钙也遵循过氧化钙的释放规律。这就表明海藻酸钠与壳聚糖的联合包埋并没有导致过氧化钙失活，只是延缓过氧化钙的氧气释放速率[20]，过氧化钙仍然可以在环境中与水彻底反应。上述结果对于某些厌氧环境如黑臭水体修复和地下水污染治理具有重要的指导意义。

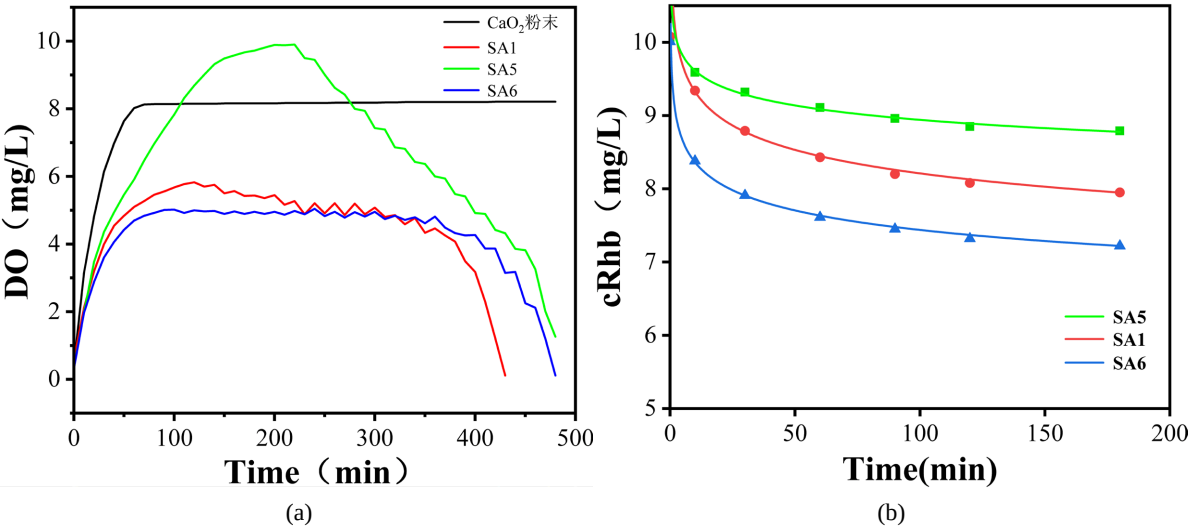


Figure 2. Oxygen release performance testing of controlled release materials (a); Mass transfer performance testing of controlled release materials (b)
图 2. 缓释材料释氧性能检测(a); 缓释材料传质性能检测(b)

3.2. 缓释材料在模拟环境下对铵态氮的降解与传质性分析

在黑臭水体降解效果的评判标准中，铵态氮是较为重要的指标之一[21]。为了更好地明确释氧-释菌复合材料对黑臭水体的治理效果，采用无碳模拟废水活化复合材料中的微生物菌剂。如表 1 所示，SA4、5、6 在 72 h 时，其平均氨氮去除率要高于其他组，这一结果表明该配比下(海藻酸钠 2 g、壳聚糖 3 g、菌剂 1 g)，海藻酸钠与壳聚糖对菌剂的包埋效果最佳。此外，空白小球虽然在 48 h 的去除率较高，造成

上述现象的主要原因是海藻酸钠小球本身具有一定的吸附能力，因而以罗丹明 b 作为传质测量指标，通过批次实验分析包埋对罗丹明 b 水溶液的吸附传质平衡能力从而比较不同种类包埋材料其自身的传质吸附性能[22]。取体积为 10 mL 的释氧 - 释菌复合材料，放到 100 mL 的 100 mg/L 罗丹明 b 溶液中(即填充率为 10%条件下)，在室温条件下，用磁力搅拌器以 200 rpm 的速率搅拌。实验所得的数据如图 2(b)所示，结果表明 SA6 是复合材料中释氧性与传质性能较好的材料，故选用 SA6 缓释材料作为序批式实验中的所用材料。

Table 1. Ammonia nitrogen removal efficiency of composite materials in simulated environment
表 1. 模拟环境中复合材料氨氮去除率

材料编号	起始(mg/L)	24 h 去除率	48 h 去除率	72 h 去除率
空白小球	48	22.39%	35.83%	16.78%
SA1	48	28.91%	22.65%	28.52%
SA2	48	27.33%	21.74%	28.65%
SA3	48	24.35%	14.30%	23.70%
SA4	48	28.00%	36.87%	29.96%
SA5	48	31.13%	25.52%	29.30%
SA6	48	34.26%	28.78%	28.00%
SA7	48	31.65%	25.65%	3.61%
SA8	48	4.13%	19.52%	25.52%
SA9	48	14.04%	9.22%	14.83%

3.3. 序批式装置对黑臭水体上覆水的降解

图 3(a)~(c)为序批式实验装置 30 d 稳态工况下的运行条件和处理效果图。在 0 d 时分别加入芦苇、释氧材料以及预留空白对照，4 小时后对上述不同处理组的上覆水进行取样分析，作为第一天的实验数据。如图 3(a)所示，植物组与材料组在经过 30 天的工况运行之后由于植物与材料的加入会增加上覆水与底泥之间的交换频繁，而无论是 CH 组还是 ZH 组并不能实现对于上覆水 COD 的抑制作用，只有 ZCH 组在 30 d 内完成了在上覆水与底泥交换频繁的同时，对于上覆水体 COD 的有效控制。在图 3(b)中，CK、ZCH、ZH 实验组的铵态氮起始相差 7~8 mg/L，这可能是由于实验组在实验过程中引入了植物这一因素，进而造成了底泥扰动造成底泥氨氮不断的向上覆水中释放，使得含植物的实验组氨态氮的起始浓度较大。在上覆水氨氮浓度为 16.73 mg/L 的 ZCH 组中，在 30 天的处理降解中，在第 4 天的氨氮浓度高达 18 mg/L 而第 30 天的氨氮浓度仅为 4.86 mg/L，对上覆水氨氮的抑制率高达为 73%。高于植物氨氮抑制率 59.6%，材料氨氮抑制率 42.3%。在图 3(c)中，引入植物会大幅度提升上覆水水体总磷含量，CH 组并不能有效抑制黑臭水体底泥与上覆水交换过程中的总磷，但 ZCH 组可以有效的对上覆水水体总磷起到抑制作用，一方面是可能由于植物的生长对于水体总磷的吸收[23]，另一方面可能是缓释材料加强了微生物与植物之间的联合作用。上述结果进一步表明，对于黑臭水体的治理，仅仅依靠缓释复合材料对底泥污染物的抑制能力并不能有效完成对于黑臭水体的净化作用，植物与材料的相互结合是黑臭水体整体净化的有效技术方法。

3.4. 序批式装置对黑臭水体底泥影响分析

在经过 30 d 的稳定工况运行后，对序批式装置的底泥进行取样测定，主要测定指标为全氮、铵态氮、

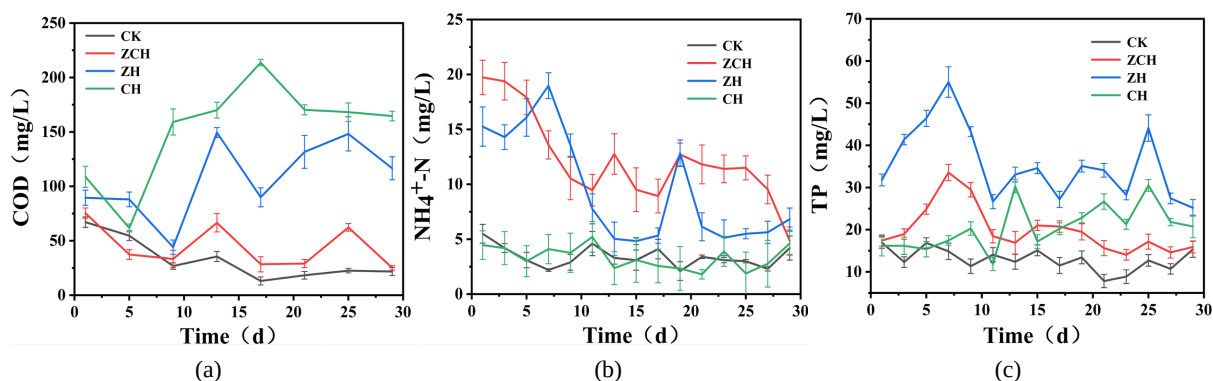


Figure 3. (a) Effect of sequential batch experimental group on overlying water COD; (b) Effect of sequential batch experimental group on overlying water $\text{NH}_4^+\text{-N}$; (c) Effect of sequential batch experimental group on overlying water TP

图 3. (a)为序批式实验组对上覆水 COD 的影响效果图; (b)为序批式实验组对上覆水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响效果图; (c)为序批式实验组对上覆水 TP 的影响效果图

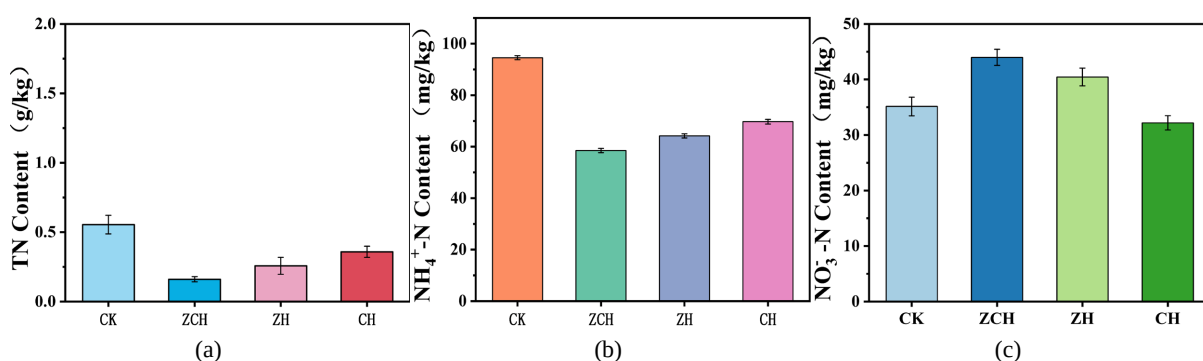


Figure 4. Degradation effects of sequential batch experimental group on sediment TN (a), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (b), and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (c)

图 4. 序批式实验组对底泥 TN(a)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (b)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (c)的降解效果

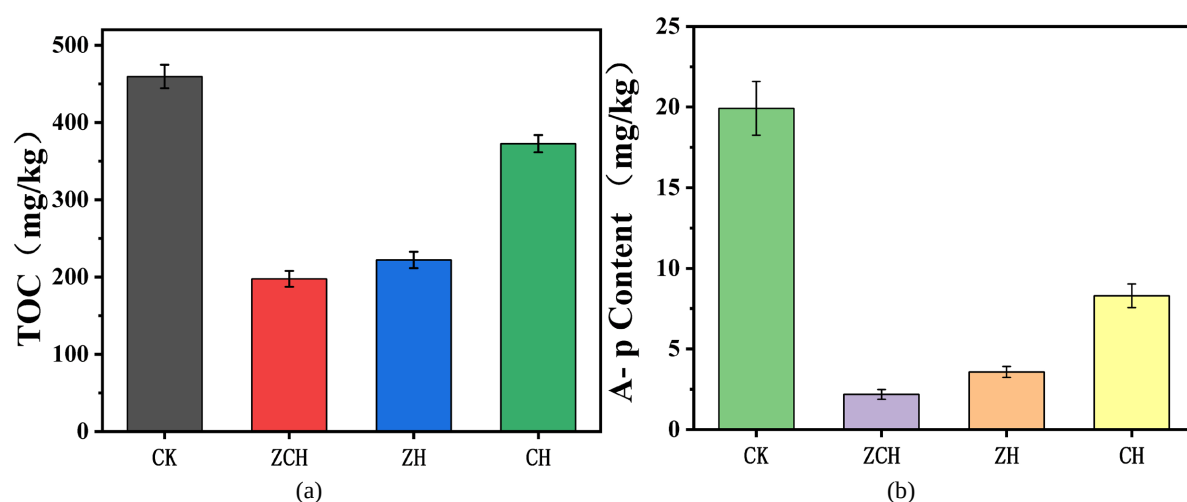


Figure 5. Degradation effects of sequential batch experimental group on sediment organic matter (a) and available phosphorus (b)

图 5. 序批式实验组对底泥有机质(a)、有效磷(b)的降解效果图

硝态氮、总有机碳、有效磷。如图 4(a)所示,不同的处理措施均使得底泥中的全氮含量显著降低,分别

为: ZCH 为 70.91%、ZH 为 53.59%、CH 为 35.29%。实验结果表明植物与缓释材料对于底泥全氮具有较好的降解效果,这是由于缓释材料的应用改善了底泥的氧化还原环境,减少了底泥中的还原条件,另外缓释材料中所携带的硝化细菌与反硝化细菌可能促进了植物根系微生物的活动。图 4(b)、(c)为实验组对于黑臭水体底泥铵态氮与硝态氮的影响情况。ZCH 实验组中,对于其他实验组与空白的数值可以得出在 ZCH 组中缓释材料与植物之间产生了联合作用,使得黑臭水体底泥环境发生了变化,从而使得环境中的微生物发生了硝化反应。这很好解释了实验组相比于 CK 组底泥氨氮浓度降低与硝态氮浓度升高的原因,实验结果也间接性证明了实验设想的成立,即缓释材料与植物发生联合作用改善底泥环境。

大庆作为石油资源型城市,每年会产生大量的石油及其衍生产品等污染物排放至纳污湖泊中,因而大庆市的黑臭水体含有大量的石油等有机污染物,但这些有机污染物难以被微生物分解利用,故对各处理组的总有机碳含量进行测定,一定程度上能够看作是反映黑臭水体的受污染状态指标。如图 5(a)所示,空白试验中的有机碳含量高达 460 mg/kg,但在经过实验组的处理过后,ZCH 实验组将黑臭水体的底泥总有机碳降解到 197 mg/kg,降解率为 57.17%,高于植物实验组(51.95%)与缓释材料(19%)。因为缓释材料本身是由海藻酸钠作为包埋剂,海藻酸钠本身是高碳物质,但单材料实验组的数据可以表明缓释材料可以通过改善周围黑臭底泥水体环境强化微生物作用,进而促进水体底泥的总有机碳进行降解。因为实验组中植物与缓释材料的优良降解率,可以说明植物与缓释材料的联合作用要大于植物与缓释材料的单独作用。除此之外,磷元素作为黑臭水体形成的主要诱因之一。对 30 d 后序批式装置中的黑臭水体底泥进行有效磷检测,其结果如图 5(b)所示。CK 组底泥中的有效磷含量高达 20 mg/kg,而在经过实验组的有效处理后,ZCH 组的有效磷含量降解率高达 89%,这表明在 60 cm 的水体模拟环境下,ZCH 组明显改善黑臭水体底泥的厌氧环境。由图 3(c)可知,在序批式装置 30 d 的运行中,ZCH 组对于底泥中可能向上覆水回流的溶解性磷也具有明显的抑制作用。所以,综上所述。植物与缓释材料的相互结合是一种有效净化黑臭水体的技术手段。

3.5. 序批式装置底泥微生物分析

本研究所涉及的碳、磷、氮循环主要包括硝化、反硝化、磷的释放与吸收。碳循环是湿地水体环境中最基本的地球化学循环之一[24]。氮的硝化、反硝化等生化反应与碳循环过程密切相关。利用高通量测序对反应器微生物群落结构及演替进行分析,以探究不同技术手段对于黑臭水体的净化能力与微生物群落结构之间的关系。门水平微生物相对丰度见图 6 所示。由图可知,变形菌门(*Proteobacteria*)在 4 个不同处理组的相对丰度最高,总左到右依次约为 36%(CH)、27%(ZH)、29%(ZCH)、56%(CK)。实验组 CH、ZH、ZCH 的 *Proteobacteria* 相对丰度明显要低于空白对照组。而变形菌门 *Proteobacteria* 是一个包含好氧、厌氧、兼性多种细菌的门[25],其中引入植物对 *Proteobacteria* 相对丰度影响较为明显,植物的引入势必会改变装置内的底泥环境,进而导致 *Proteobacteria* 中厌氧细菌的减少。在三个实验组中,厚壁菌门 *Firmicutes* 相对于空白组而言是一个优势菌门,相对丰度分别为 16%、10%、16%。而空白实验组仅占 4%。其中缓释材料添加后对 *Firmicutes* 的相对丰度影响较为明显,而研究证明 *Firmicutes* 在缺氧或有氧条件下,均可降解水体中难溶化合物的作用[26]。这表明缓释材料的引入使得黑臭水体底泥环境不再是完全厌氧环境,缓释材料达到了改善底泥环境的目的。而在 ZCH 中 *Bacteroidota* 门的相对丰度远高于其他三组,达到 14% 的相对丰度。研究证明了 *Bacteroidota* 门能够降解复杂的糖聚合物和蛋白质[27],*Bacteroidota* 门与厚壁菌门 *Firmicutes* 的较高相对丰度可能是 ZCH 实验组在底泥检测中有机碳含量大幅度下降的主要原因。

对群落属水平的微生物菌群进行分析如图所示,CH 与 ZCH 相关性较强,这说明缓释材料的引入对于黑臭水体底泥微生物菌群影响较大,植物的引入对微生物的菌群影响次之。

添加缓释材料处理组与底泥中的厚壁菌门 *Ruminiclostridium* 的相对丰度呈现明显正相关性,研究证

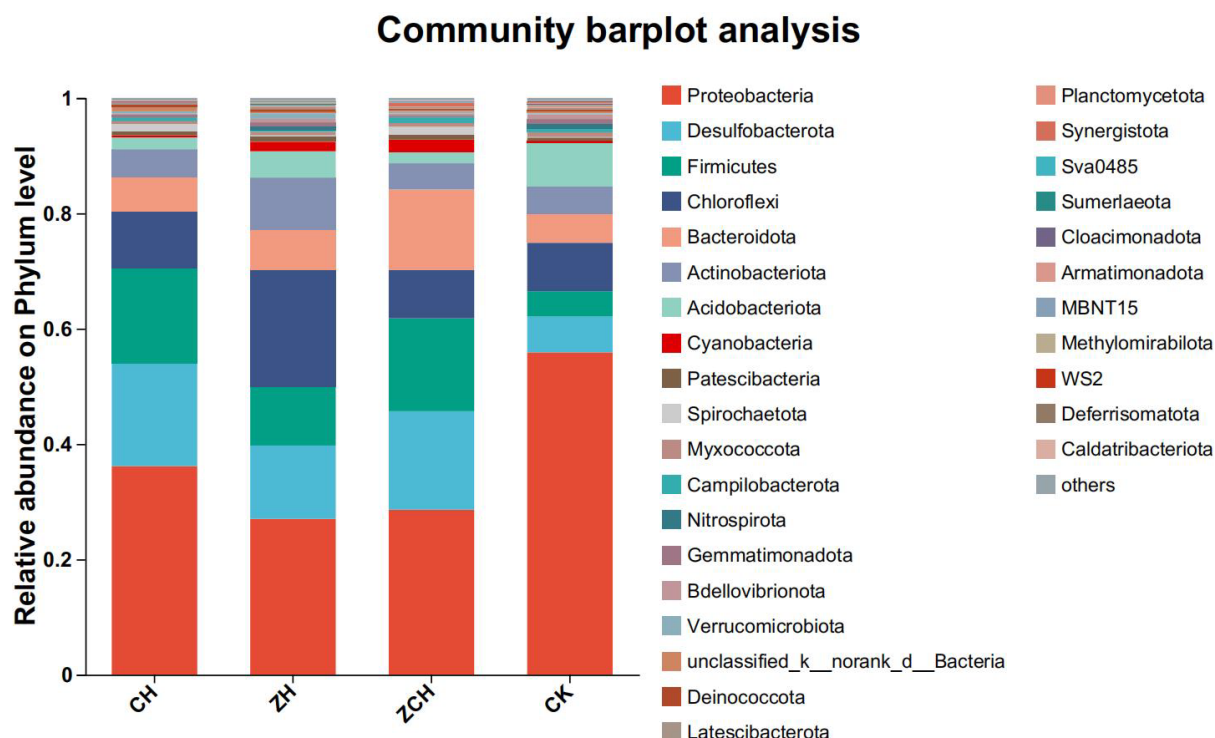


Figure 6. Phylum-level microbial relative abundance

图 6. 门水平微生物相对丰度

明了厚壁菌门 *Ruminiclostridium* 对于大分子有机物具有有效的降解作用[28], *Azotobacter* 属于变形菌门, 是一类重要的固氮菌[29], 随之缓释材料的引入相对对照组的 *Azotobacter* 而言缓释材料的引入与变型菌属 *Azotobacte* 成正相关, 表明了缓释材料的引入既改善了底泥的厌氧环境, 又提升了黑臭底泥的固氮能力。而实验结果的微生物分析表明厚壁菌门 *Ruminiclostridium* 与变形菌门 *Azotobacter* 存在相关性关联。*Erysipelothrix* 隶属于放线菌门, 属于微好氧菌属[30], 在 ZCH、CH、ZH 实验组中放线菌门 *Erysipelothrix* 相比于 CK 组而言呈现出明显的正相关性, 这也进一步的验证了植物与缓释材料的引入改善了底泥的厌氧环境, 使其演化成微好氧环境。变形菌门中的 *Desulfomicrobium* 属于一种硫酸盐还原细菌[31], 相对于 CK 组的正相关表明了植物与缓释材料的引入使得黑臭底泥可以进行硫元素的循环, 硫循环是黑臭底泥环境改善的一种良性循环, 因为硫氧化在硫循环过程中往往伴随着硝酸盐和亚硝酸盐还原成氮, 硫氧化可以实现碳、氮、硫的同时去除。另外, 相比于 CK 组在 CH 与 ZCH 组出现了占有明显相对丰度的变形菌门 *Pseudomonas*, 这说明实验组的底泥微生物可以实现氮循环中的反硝化过程, 这也解释了底泥检测结果中实验组 ZCH、CH 和 ZH 相比于 CK 底泥硝态氮含量提升的原因。另外, 变形菌门 *Pseudomonas* 也具有分泌有机酸释放磷元素的功能[32], 所释放的磷元素在引入植物的实验组中可以为植物的生长提供磷源。而且在 ZCH 实验组中微生物变型菌门 *Pseudomonas* 的相对丰度占优势, 这也解释了底泥检测中可交换磷含量降低的原因。在 ZCH 实验组中原核生物 *Trichloromonas* 与放线菌属 *Malikia* 的相关性明显高于 CK 组与其他实验组, 这两类生物的联合作用有助于底泥腐殖质的降解, 这表明植物与缓释材料之间具有联合作用, 从而实现底泥腐殖质等有机物的降解, 这也解释了底泥理化指标检测中 ZCH 实验组有机质降低最大的原因。另外, 只在 ZCH 组中具有优势丰度的绿硫菌门 *Chlorobium* 和 *Chlorobaculum* 都是底泥环境中硫循环的重要功能菌[33], 这表明了植物与缓释材料的联合作用完全改善了黑臭底泥环境, 使得碳、氮、硫循环能够正常的在底泥环境中运行, 实现了在

原位恢复底泥生态健康运行的技术目的。

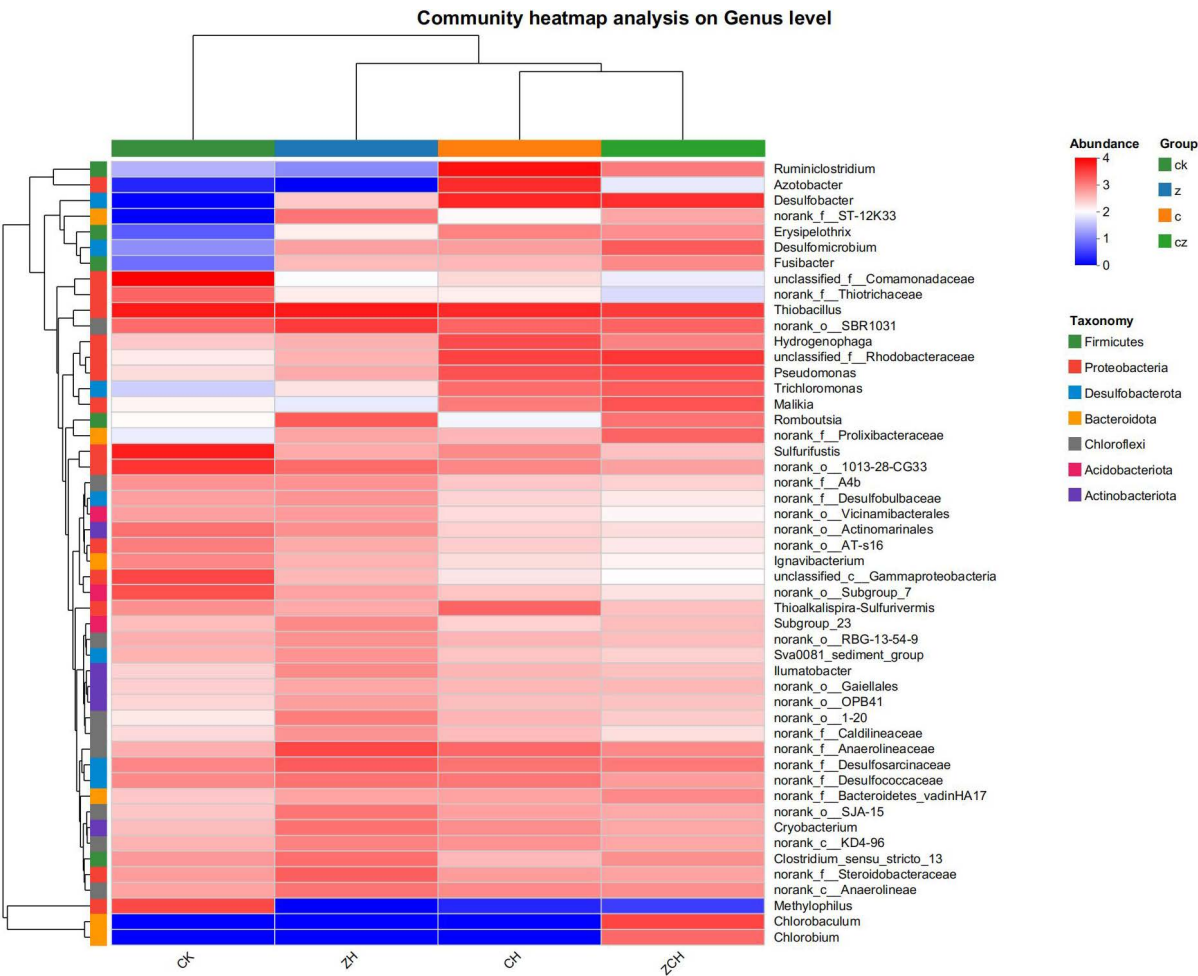


Figure 7. Genus-level bacterial community composition heatmap of the experimental group. Colors represent correlation from high (red) to low (blue), with the left side indicating the phylum to which the microorganisms belong
图 7. 属水平的实验组细菌群落组成热图。颜色表示从高(红色)到低(蓝色)的相关性, 左侧代表微生物所属门类

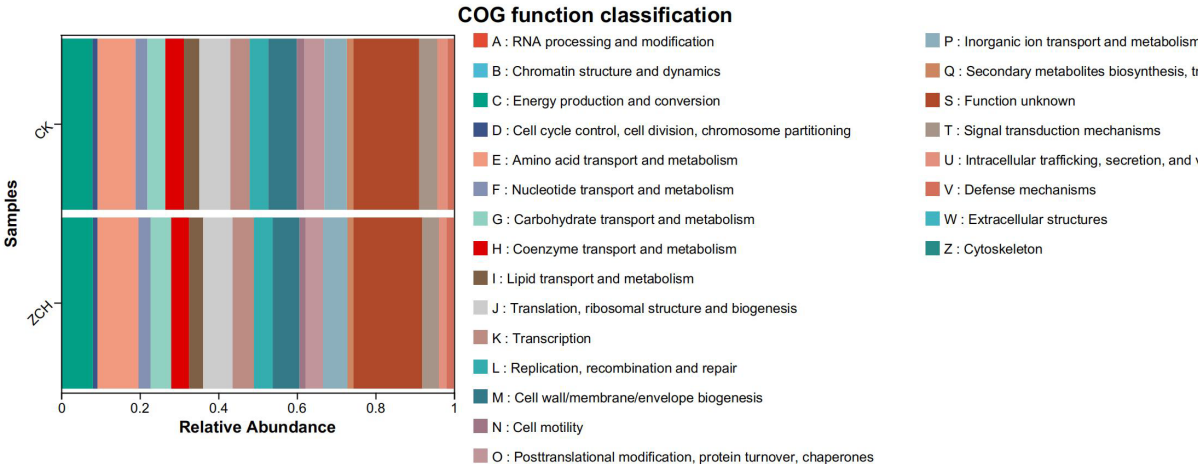


Figure 8. COG functional abundance statistics of the ck group and ZCH group
图 8. CK 组与 ZCH 组的 COG 功能丰度统计图

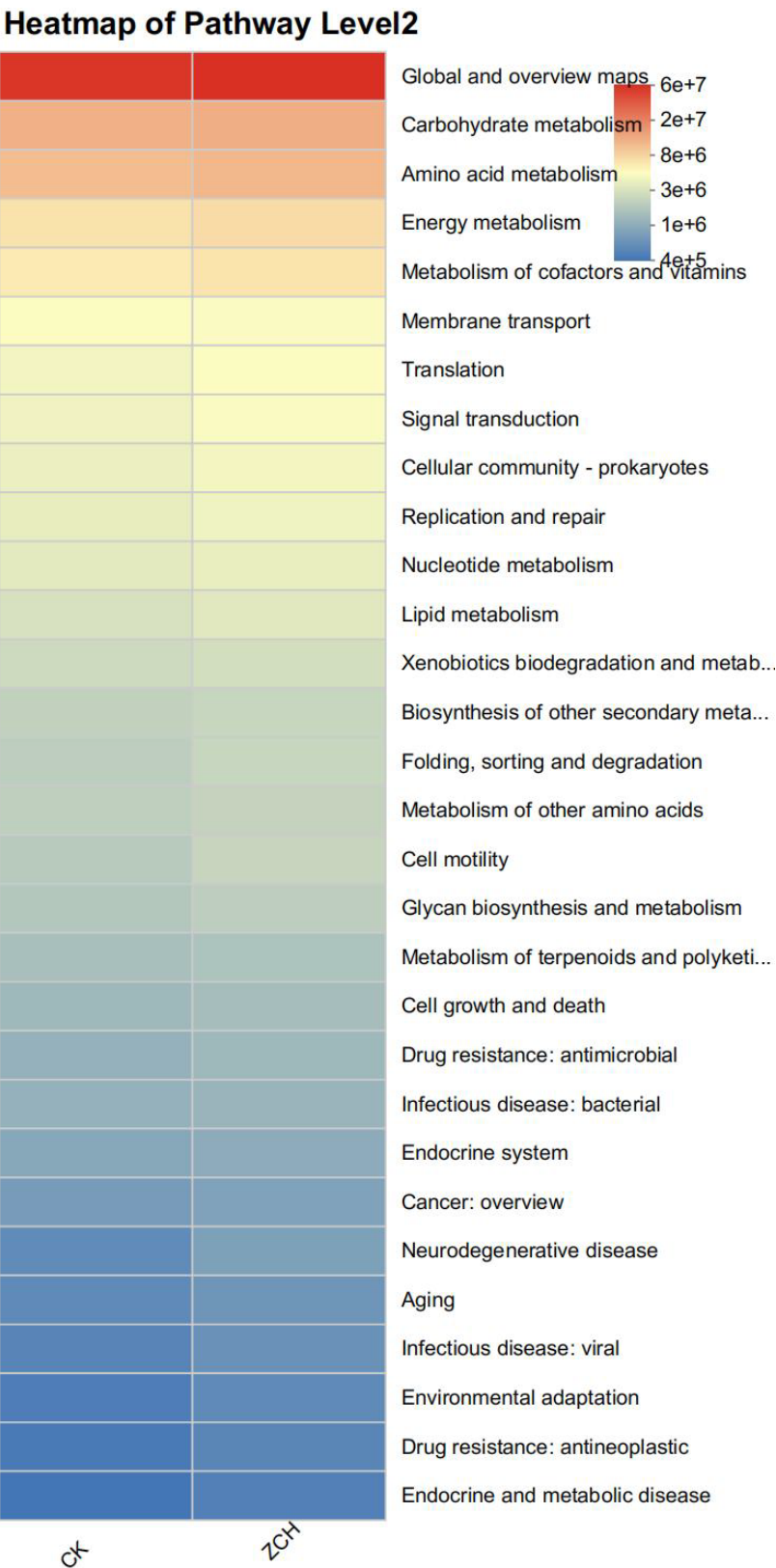


Figure 9. KEGG heatmap of the CK group and ZCH group (Pathway Level 2)
图 9. CK 组与 ZCH 组的 KEGG 热图

由图 9 KEGG 热图可以看出, ZCH 组在“碳水化合物代谢”、“氨基酸代谢”、“能量代谢”等路径上的相对丰度显著高于 CK 组。这与上文图 6 中所提到实验组中的微生物丰度相对应。因为有研究表明: 变形菌门 *Proteobacteria*、厚壁菌门 *Firmicutes*、拟杆菌门 *Bacteroidota* 与“碳水化合物代谢”、“氨基酸代谢”、“能量代谢”均有良好的相关性[34]。这些菌属在 ZCH 组中的丰度较高, 表明它们在底泥环境中积极参与了有机物的降解和能量代谢过程。特别是变形菌门中的 *Pseudomonas* 和 *Azotobacter*, 它们在氮循环中起到了关键作用, 促进了硝化和反硝化过程[35], 这与 ZCH 组中底泥全氮和有机碳含量显著降低的结果一致。另外图 8 中的 ZCH 组与 CK 组的 COG 功能丰度统计图显示, ZCH 组在“能量产生与转换”(C 类)、“氨基酸运输与代谢”(E 类)、“碳水化合物运输与代谢”(G 类)等功能分类上的相对丰度也高于 CK 组。Bin, Huang 等人[36]研究表明参与微生物群落的氨基酸运输与代谢活动菌属主要有以下几种: *Rhabdanaerobium*、*Atopostipes*、*Planifilum*。与其一致的是 *Rhabdanaerobium* 在图 7 中尤其是 ZCH 组相对于 CK 组有着明显对比。*Ruminiclostridium* 能够降解大分子有机物, 而 *Bacteroidota* 则擅长降解复杂的糖聚合物和蛋白质, 这与 ZCH 组中有机碳含量大幅下降的结果相符。此外, ZCH 组在“无机离子运输与代谢”(P 类)中的高丰度也与硫酸还原菌属(*Desulfovibrio*)和反硝化细菌属(*Pseudomonas*)菌群相关[37]。

综上所述, ZCH 组在多个功能路径和 COG 分类中的高丰度表明, 植物与缓释材料的联合作用显著改善了黑臭水体底泥的微生态环境, 促进了碳、氮、磷、硫等元素的循环, 增强了微生物群落的代谢活性。并且与上文图 6 和图 7 中提到的功能菌属的作用一致, 进一步证明了 ZCH 实验组在黑臭水体修复中的有效性。

4. 结论与展望

本研究以过氧化钙/功能型菌株为壁芯, 海藻酸钠/壳聚糖为壁材, 利用交联法制备了氧/菌缓释型功能材料对其氧释放性能等进行了探究, 并进一步探究了该复合型功能材料与芦苇相结合对黑臭水体上覆水及其底泥的原位降解效果。研究表明, 复合型功能材料的释氧速率为 0.275 mg/(L·h)与未经包埋的过氧化钙粉末(1.26 mg/(L·h))相比, 包埋后其氧气释放率降低了近 5 倍。将该复合型功能材料与芦苇联合后不但抑制了黑臭底泥对于上覆水的污染, 而且促进了底泥污染物的去除。反应器运行 30 d 后对底泥中 TN、有机碳、有效磷的去除率分别为 70.91%、57.17%、89%。另外, 高通量测序结果表明 ZCH 实验组重新恢复了黑臭水体底泥正常的 C、N 循环, 并且出现了针对 P、S 循环起促进作用的功能菌属。这进一步证明了复合缓释材料与芦苇对黑臭水体修复的有效性。反应器中芦苇与过氧化钙和硝化菌的缓释材料修复效果持续时间和关键功能性基因需要在后续研究中进一步探讨。

参考文献

- [1] Wu, Y., Wang, W., Liu, X. and Sheng, Y. (2024) Functional Microorganisms Drive the Formation of Black-Odoriferous Waters. *Microorganisms*, **12**, Article 487. <https://doi.org/10.3390/microorganisms12030487>
- [2] Chen, Z., Zhu, Z., Song, J., Liao, R., Wang, Y., Luo, X., et al. (2019) Linking Biological Toxicity and the Spectral Characteristics of Contamination in Seriously Polluted Urban Rivers. *Environmental Sciences Europe*, **31**, Article No. 84. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0269-y>
- [3] 李涛, 龚逸, 蔡浩瀚, 等. 黑臭水体底泥处理技术发展现状[J]. 水处理技术, 2024, 50(4): 8-11+31.
- [4] 李萌萌, 陈亮, 陈慧华, 等. 底泥环保疏浚技术及应用进展[J]. 环境工程, 2024(12): 22-24.
- [5] 刘方照, 陈捷, 李君菲, 等. 城市河流底泥水力冲挖清淤效果研究[J]. 清洗世界, 2023, 39(12): 22-27.
- [6] 王建芹. 曝气治理黑臭水体污染物及黑臭底泥效果研究[J]. 水利技术监督, 2023(9): 266-270.
- [7] 孔明, 邵宁子, 高月香, 等. 河湖污染底泥原位钝化技术生态风险研究进展[C]//中国环境科学学会. 2020 中国环境科学学会科学技术年论文集(第三卷). 2020: 2962-2972.
- [8] Wan, R., Zha, Y., Wu, M., Li, X., Yang, H. and Liu, H. (2023) Long-Term Effective Remediation of Black-Odoriferous

- Water via Regulating Calcium Nitrate Sustained-Release. *Environmental Monitoring and Assessment*, **195**, Article No. 1065. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11659-y>
- [9] Wang, W., Wang, Y., Fan, P., Chen, L., Chai, B., Zhao, J., *et al.* (2019) Effect of Calcium Peroxide on the Water Quality and Bacterium Community of Sediment in Black-Odor Water. *Environmental Pollution*, **248**, 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.069>
 - [10] Kuppam, N., Padman, M., Mahadeva, M., Srinivasan, S. and Devarajan, R. (2024) A Comprehensive Review of Sustainable Bioremediation Techniques: Eco Friendly Solutions for Waste and Pollution Management. *Waste Management Bulletin*, **2**, 154-171. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.07.005>
 - [11] Huangfu, S., Zhou, F., Zheng, X., Zhang, X. and Hu, L. (2023) Removal of Ammonia Nitrogen from Black and Odorous Water by Macrophytes Based on Laboratory Microcosm Experiments. *RSC Advances*, **13**, 3173-3180. <https://doi.org/10.1039/d2ra06930j>
 - [12] Chao, C., Chen, X., Wang, J. and Xie, Y. (2024) Response of Submerged Macrophytes of Different Growth Forms to Multiple Sediment Remediation Measures for Hardened Sediment. *Frontiers in Plant Science*, **15**, Article 1450404. <https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1450404>
 - [13] Chang, B., Xu, Y., Zhang, Z., Wang, X., Jin, Q. and Wang, Y. (2024) Purification Effect of Water Eutrophication Using the Mosaic System of Submerged-Emerged Plants and Growth Response. *Plants*, **13**, Article 560. <https://doi.org/10.3390/plants13040560>
 - [14] 汪行智, 安宗胜, 刘乐. 基于微生物菌剂的黑臭水体治理技术探讨[J]. 资源节约与环保, 2023(4): 95-99.
 - [15] Zhao, F., Liu, S., Fang, X. and Yang, N. (2024) Application of Immobilized Microorganism Gel Beads in Black-Odor Water with High Nitrogen and Phosphorus Removal Performance. *Water*, **16**, Article 2534. <https://doi.org/10.3390/w16172534>
 - [16] 洪晨曦, 李洪枚, 刘晓玲. 水处理微生物菌剂的制备及其在黑臭水体治理中的应用[J]. 化学工程与装备, 2021(6): 254-255.
 - [17] 周文博. 缓释过氧化钙的制备及对土霉素降解效能研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
 - [18] Sun, L., Tian, Y., Zhang, J., Li, L., Zhang, J. and Li, J. (2018) A Novel Membrane Bioreactor Inoculated with Symbiotic Sludge Bacteria and Algae: Performance and Microbial Community Analysis. *Bioresource Technology*, **251**, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.048>
 - [19] Wang, H., Zhao, Y., Li, T., Chen, Z., Wang, Y. and Qin, C. (2016) Properties of Calcium Peroxide for Release of Hydrogen Peroxide and Oxygen: A Kinetics Study. *Chemical Engineering Journal*, **303**, 450-457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.123>
 - [20] Lu, S., Zhang, X. and Xue, Y. (2017) Application of Calcium Peroxide in Water and Soil Treatment: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **337**, 163-177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.064>
 - [21] Zhu, G., Chen, J., Zhang, S., Zhao, Z., Luo, H., Hursthouse, A.S., *et al.* (2022) High Removal of Nitrogen and Phosphorus from Black-Odor Water Using a Novel Aeration-Adsorption System. *Environmental Chemistry Letters*, **20**, 2243-2251. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01427-8>
 - [22] Huang, C., Wang, Y., Gong, M., Wang, W., Mu, Y. and Hu, Z. (2020) A-MnO₂/Palygorskite Composite as an Effective Catalyst for Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate (PMS) for the Degradation of Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, **230**, Article 115877. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115877>
 - [23] 洪瑜, 何紫琪, 方晰, 等. 12 种水生植物对农田退水氮磷的去除效果[J]. 中南林业科技大学学报, 2024, 44(10): 105-115+180.
 - [24] Wang, D., Xu, S., Zhou, S., Wang, S., Jiang, C., Sun, B., *et al.* (2022) Partial Nitrification in Free Nitrous Acid-Treated Sediment Planting *Myriophyllum aquaticum* Constructed Wetland Strengthens the Treatment of Black-Odor Water. *Science of The Total Environment*, **845**, Article 157287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157287>
 - [25] Väitalo, P., Kruglova, A., Mikola, A. and Vahala, R. (2017) Toxicological Impacts of Antibiotics on Aquatic Micro-Organisms: A Mini-Review. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **220**, 558-569. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.02.003>
 - [26] Kumar, M., Ou, Y. and Lin, J. (2010) Co-Composting of Green Waste and Food Waste at Low C/N Ratio. *Waste Management*, **30**, 602-609. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.023>
 - [27] McKee, L.S., La Rosa, S.L., Westereng, B., Eijssink, V.G., Pope, P.B. and Larsbrink, J. (2021) Polysaccharide Degradation by the Bacteroidetes: Mechanisms and Nomenclature. *Environmental Microbiology Reports*, **13**, 559-581. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12980>
 - [28] Huang, J., Gao, K., Yang, L. and Lu, Y. (2023) Successional Action of *Bacteroidota* and *Firmicutes* in Decomposing Straw Polymers in a Paddy Soil. *Environmental Microbiome*, **18**, Article No. 76. <https://doi.org/10.1186/s40793-023-00533-6>

-
- [29] Aasfar, A., Bargaz, A., Yaakoubi, K., Hilali, A., Bennis, I., Zeroual, Y., *et al.* (2021) Nitrogen Fixing Azotobacter Species as Potential Soil Biological Enhancers for Crop Nutrition and Yield Stability. *Frontiers in Microbiology*, **12**, Article 628379. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.628379>
- [30] Davis, J.J., Xia, F., Overbeek, R.A. and Olsen, G.J. (2013) Genomes of the Class *Erysipelotrichia* Clarify the Firmicute Origin of the Class *Mollicutes*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **63**, 2727-2741. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.048983-0>
- [31] Waite, D.W., Chuvochina, M., Pelikan, C., Parks, D.H., Yilmaz, P., Wagner, M., *et al.* (2020) Proposal to Reclassify the Proteobacterial Classes *Deltaproteobacteria* and *Oligoflexia*, and the Phylum *Thermodesulfobacteria* into Four Phyla Reflecting Major Functional Capabilities. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **70**, 5972-6016. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.004213>
- [32] Pan, L. and Cai, B. (2023) Phosphate-Solubilizing Bacteria: Advances in Their Physiology, Molecular Mechanisms and Microbial Community Effects. *Microorganisms*, **11**, Article 2904. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11122904>
- [33] Gregersen, L.H., Bryant, D.A. and Frigaard, N. (2011) Mechanisms and Evolution of Oxidative Sulfur Metabolism in Green Sulfur Bacteria. *Frontiers in Microbiology*, **2**, Article 116. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00116>
- [34] Cheng, S., *et al.* (2024) The Potential Linkage between Sediment Oxygen Demand and Microbes and Its Contribution to the Dissolved Oxygen Depletion in the Gan River. *Frontiers in Microbiology*, **15**, 1413-1426. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1413447>
- [35] Mellado, M. and Vera, J. (2021) Microorganisms That Participate in Biochemical Cycles in Wetlands. *Canadian Journal of Microbiology*, **67**, 771-788. <https://doi.org/10.1139/cjm-2020-0336>
- [36] Huang, B., Wang, J., Han, X., Gou, J., Pei, Z., Lu, G., *et al.* (2022) The Relationship between Material Transformation, Microbial Community and Amino Acids and Alkaloid Metabolites in the Mushroom Residue-Prickly Ash Seed Oil Meal Composting with Biocontrol Agent Addition. *Bioresource Technology*, **350**, Article 126913.
- [37] Jin, Y., Meng, S., Xu, H., Song, C., Fan, L., Qiu, L., *et al.* (2024) Characteristics of Water Environment and Intestinal Microbial Community of Largemouth Bass (*Micropterus salmoides*) Cultured under Biofloc Model. *Microorganisms*, **12**, Article 2158. <https://doi.org/10.3390/microorganisms12112158>