

序批式反应器改良工艺对海水养殖废水中氮和磺胺嘧啶去除及微生物群落分析*

彭秋瑜¹, 刘如玲², 李 萌¹, 陈进进¹, 刘 健¹, 余宗莲^{1**}

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛海泊河污水处理厂, 山东 青岛 266005)

摘 要: 本研究利用投加磁粉和粉末活性炭的序批式反应器(Sequencing batch reactor, SBR)改良工艺处理模拟海水养殖废水, 探究了污染物去除性能及微生物群落结构。与未投加磁粉和粉末活性炭的 SBR 比较, SBR 改良工艺 COD、 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除性能变化较小, 平均去除率均保持在 97.0% 以上; SBR 改良工艺 NO_2^--N 和总无机氮(Total inorganic nitrogen, TIN)的去除率高于未投加吸附剂的 SBR, SBR 改良工艺的 NO_2^--N 和 TIN 平均去除率分别保持在 78.56% 和 90.88% 以上; 投加磁粉和粉末活性炭均促进了磺胺嘧啶去除, 投加粉末活性炭 SBR 的磺胺嘧啶去除效果最好(95.88%), 说明粉末活性炭是磺胺嘧啶去除的有效吸附剂。反硝化菌 *Pseudomonas* 是 3 个 SBR 的优势菌属, 投加磁粉时丰度最高(43.5%)。氨氧化菌(Ammonia oxidation bacteria, AOB)和总反硝化菌(Denitrifying bacteria, DNB)在投加磁粉的 SBR 中相对丰度最高, 这与投加磁粉 SBR 的 TIN 去除率最高相对应。改良工艺促进磺胺嘧啶降解菌 *Geobacter* 富集。3 个 SBR 的主要脱氮途径为自养硝化-异养反硝化; 未投加吸附剂 SBR 的磺胺嘧啶去除依赖生物降解, SBR 改良工艺中磺胺嘧啶的去除途径为吸附和生物降解。

关键词: 序批式反应器(SBR)改良工艺; 磁粉; 粉末活性炭; 海水养殖废水; 脱氮; 磺胺嘧啶

中图法分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2023)12-146-09

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20220188

引用格式: 彭秋瑜, 刘如玲, 李萌, 等. 序批式反应器改良工艺对海水养殖废水中氮和磺胺嘧啶去除及微生物群落分析[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2023, 53(12): 146-154.

Peng Qiuyu, Liu Ruling, Li Meng, et al. The study of nitrogen and sulfadiazine removal and the microbial community in modified sequencing batch reactor treating mariculture wastewater[J]. Periodical of Ocean University of China, 2023, 53(12): 146-154.

海水养殖过程会产生大量盐度高且含有机物、营养物质和抗生素等的废水, 不同养殖地区、养殖方式及海产品种类产生的废水, 污染物浓度差异较大, 据报道实际海水养殖废水盐度为 2.4~3.5, 有机物浓度范围为 28.8~140.2 mg/L, 营养物质如 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 及 NO_3^--N 浓度为 1.25~17 mg/L, 抗生素浓度较低, 一般为 22.6~211 $\mu\text{g/L}$ ^[1-3]。高含盐量和抗生素均有可能对废水生物处理过程产生不利影响, 在海水养殖生物废水处理过程中, 如何实现高效脱氮并有效去除抗生素是值得进一步研究的问题。

抗生素的抑菌或杀菌作用会影响微生物的代谢过程, 进而降低生物法对废水中有机物和氮的去除效果^[4]。已有一些学者研究了生物处理技术对废水中总无机氮(Total inorganic nitrogen, TIN)和抗生素的去

除效果。Liang 等^[5]研究发现在移动床生物膜反应器(Moving bed biofilm reactor, MBBR)中磺胺甲恶唑和甲氧苄啶去除性能较好(65.34%~85.16%), 环丙沙星去除效果较差(27.11%), 投加磺胺甲恶唑不会影响 TIN 的去除, 而 TIN 去除率却随其他抗生素的投加而降低。Wang 等^[6]报道了在好氧颗粒污泥系统内 TIN 和四环素的去除率均可高达 80.0% 以上。Liang 等^[7]比较了磺胺嘧啶在含盐废水和淡水中的去除情况, 研究发现淡水中抗生素去除效果要优于含盐废水。抗生素的去除率随盐度的升高而降低, 高盐度通过抑制相关功能基因表达降低了抗生素的降解或吸附性能^[8]。

总体来看, 普通生物处理技术对高盐废水中抗生素的去除效率较低, 在生物反应器内投加吸附剂等行工艺改良, 是提高抗生素去除效率的有效途径。

* 基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(201964003)资助

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities(201964003)

收稿日期: 2022-03-29; 修订日期: 2022-05-02

作者简介: 彭秋瑜(1996—), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制工程。E-mail: pqyqy1234@163.com

** 通信作者: E-mail: szlszl@ouc.edu.cn

Cheng 等^[9]研究表明,投加生物炭的改良废水生物处理工艺可以更有效地去除水体中磺胺类抗生素、COD 及 TIN 等。Yang 等^[10]研究发现,向膜生物反应器(Membrane bioreactor, MBR)内投加活性炭能够显著提高磺胺甲恶唑和甲氧苄啶的去除率。安猛^[11]研究发现,投加磁粉可促进生物处理系统内磺胺甲恶唑的降解和硝化过程。在活性污泥系统内投加吸附剂后,可提高系统的抗冲击负荷能力和稳定性,增加了微生物多样性和丰富度,促进优势菌的生长繁殖,有利于缺氧反硝化菌和生长缓慢的好氧反硝化菌富集^[12-13]。

迄今,虽然已有研究投加吸附剂等改良废水生物处理工艺来探究氮和抗生素的去除效果,但有关改良工艺对海水养殖废水中氮和磺胺嘧啶去除及微生物群落的研究尚未见有报道。本研究通过向序批式反应器(Sequencing batch reactor, SBR)内投加磁粉和粉末活性炭构建改良工艺,分析氮和磺胺嘧啶去除性能,考察反应器内微生物群落结构,比较分析了优势菌群和脱氮功能菌的差异性。

1 实验方法

1.1 实验装置和运行条件

本实验采用 3 个尺寸和结构相同的圆柱形 SBR, 内径为 10 cm、高 19 cm、有效容积 1 L。1 个 SBR 为对照,不投加吸附剂(简称为 SBR-CK);1 个反应器每天一次性投加 50 mg/L 磁粉(Fe_3O_4)(简称为 SBR-Fe),磁粉粒度为 200~300 目,密度为 5.18 g/cm^3 ;1 个反应器每天一次性投加 50 mg/L 粉末活性炭(简称为 SBR-C),粉末活性炭粒度为 200~300 目,密度为 $0.45 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ 。

3 个反应器反应条件相同,反应器每天运行 4 个周期,每个周期历时 6 h,包括第一次进水 15 min(0.35 L)、反应阶段 4.5 h、静置沉淀 1 h、出水 10 min 和闲置 5 min;反应阶段采用缺氧(120 min)、好氧(60 min)、缺氧(90 min)交替运行方式,第二个缺氧阶段开始时设置第二次进水,进水历时 4 min,进水量 0.15 L。每个周期进出水总量均为 0.5 L,换容比为 50%,水力停留时间为 12 h。曝气阶段用电磁式空气泵供气,用转子流量计控制供气量;反应阶段缺氧和好氧条件下均进行机械搅拌。

磁粉和粉末活性炭投加后,在反应阶段与反应器中活性污泥呈混合悬浮状态,在静置沉淀阶段绝大部分与活性污泥共同沉淀至反应器底部,在出水阶段极少量不能沉淀至反应器底部的吸附剂和活性污泥以悬浮固体(Suspended solids, SS)形式随上清液排出。为了避免吸附剂在反应器内大量积累导致实验条件发生较大变化,实验过程中通过定期排放沉淀剩余污泥使

反应器内混合液悬浮固体浓度(Mixed liquor suspended solids, MLSS)保持在 $1\ 800 \text{ mg/L}$ 左右,以期实验的稳定运行。

1.2 实验用水

据文献报道,实际海水养殖废水中污染物浓度为:COD $28.8 \sim 140.2 \text{ mg/L}$ 、 NH_4^+-N $2.35 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、 NO_2^--N $1.33 \sim 17 \text{ mg/L}$ 、 NO_3^--N $1.25 \sim 9.52 \text{ mg/L}$ 、TP $2.0 \sim 8.82 \text{ mg/L}$ 、盐度 $2.4 \sim 3.5$ 、抗生素 $22.6 \sim 211 \mu\text{g/L}$ ^[1-3]。本研究依据实际海水养殖废水水质,在自来水中投加葡萄糖、 NH_4Cl 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 KH_2PO_4 、海水晶和磺胺嘧啶,配制了模拟海水养殖废水。本研究废水中污染物浓度为 COD 100 mg/L 、 NH_4^+-N 8 mg/L 、 NO_2^--N 8 mg/L 、 NO_3^--N 4 mg/L 、TP 4 mg/L 、盐度 3.2 和磺胺嘧啶 $200 \mu\text{g/L}$ 。

1.3 间歇吸附实验

为了考察粉末活性炭和磁粉对磺胺嘧啶的吸附性能,分析吸附作用对磺胺嘧啶去除的影响,本研究进行了间歇吸附实验。具体实验方法为,将粉末活性炭或磁粉分别投加到含 1 L 模拟海水养殖废水的烧杯中,并加入磺胺嘧啶,使粉末活性炭和磁粉的初始浓度均为 50 mg/L ,磺胺嘧啶初始浓度约为 $220 \sim 240 \mu\text{g/L}$ 。将烧杯置于 25°C 、 140 r/min 的恒温水浴振荡器中震荡 6 h,进行吸附反应。吸附反应前和结束时分别取上清液,测定吸附前后磺胺嘧啶浓度。本吸附反应做了 3 次重复实验,取 3 次实验的平均值作为结果进行讨论。

1.4 分析方法

1.4.1 水质分析 实验期间,每两天采集进出水水样,依据我国《水和废水监测分析方法(第四版)》^[14]测定 COD、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 和磺胺嘧啶的浓度,其中 COD 采用重铬酸钾法, NH_4^+-N 采用水杨酸分光光度法, NO_2^--N 采用 N(1-萘基)乙二胺分光光度法, NO_3^--N 采用紫外分光光度法,磺胺嘧啶采用高效液相色谱-串联质谱法, TIN 为 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度之和。为了考察周期内有机物和氮的转化过程,反应器运行稳定后,在一个周期内定时取液相样品,测定 COD 及各种形态氮浓度。

1.4.2 微生物群落分析 为考察改良工艺对微生物群落结构和脱氮功能菌的影响,实验结束时取悬浮污泥样品,用 PowerSoil DNA 试剂盒(MoBio Laboratories, Carlsbad, CA, 美国)提取 DNA。采用 515F($5'-\text{GTGCCAGCAGCCGCGTAA}-3'$)和 907R($5'-\text{CCGTCAATTCCTTTGAGTTT}-3'$)作为扩增产物,通过聚合链式反应(Polymeric chain reaction, PCR)对样品 16S rDNA 的 V4-V5 高变区进行扩增,扩增产物送至 Novogene(中国,北京)进行高通量测序。

1.4.3 差异性分析 利用 SPSS 25.0(IBM, 美国),

采用软件中单因素方差分析方法进行统计学分析,比较3个反应器污染物去除效果差异性。 $p < 0.05$ 时,认为存在显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 污染物去除性能

SBR对模拟海水养殖废水污染物去除性能如图1所示。与SBR-CK相比,SBR-Fe和SBR-C中COD、 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N去除效果几乎没有变化,去除率均在97.00%以上,3个SBR均能实现较好的有机物、 NH_4^+ -N及 NO_3^- -N去除。SBR改良工艺的 NO_2^- -N去除效果高于未投加吸附剂的SBR,未投加吸附剂的SBR的 NO_2^- -N去除率为73.97%,投加磁粉和粉末活性炭后分别为81.84%和78.56%,SBR改良工艺促进了 NO_2^- -N的去除,原因可能有两方面:一是SBR-Fe和SBR-C系统内反应阶段COD浓度(0~14 mg/L)高于SBR-CK(0~3 mg/L),有利于 NO_2^- -N反硝化去除;二是SBR改良工艺中反硝化菌(Denitrifying bacteria, DNB)丰度高且种类多,这为 NO_2^- -N的高效去除奠定了生物学基础。Asif等^[13]研究表明,投加粉末活性炭后系统的有机物和氮高效去除性能与微生物活性和DNB丰度提高有关。本研究中TIN的去除率在SBR-CK、SBR-Fe和SBR-C中分别为89.98%、92.81%和90.88%,SBR-CK与SBR-Fe的TIN去除率有显著性差异($p < 0.05$),投加磁粉SBR的TIN去除性能好于未投加吸附剂的SBR。

投加磁粉和粉末活性炭时混合污泥系统的磺胺嘧啶去除率分别为18.24%和95.88%,去除率均高于未投加吸附剂的SBR(12.06%)(见图1),说明投加吸附剂提高了反应器的磺胺嘧啶去除性能,前人也发现在生物反应器中投加粉末活性炭可以提高抗生素的去除效果^[10,15]。结合本研究的间歇吸附实验结果(见表1),单独投加磁粉或粉末活性炭在6 h内通过吸附作用对磺胺嘧啶的去除率分别为8.21%和95.9%,可知磁粉和粉末活性炭对磺胺嘧啶均有吸附作用,且粉末活性炭的吸附能力很强,远远高于磁粉。据此可以说明,投加磁粉或粉末活性炭的反应器中磺胺嘧啶去除率的提高主要是吸附作用的结果。据微生物群落结构分析,投加磁粉和粉末活性炭的SBR中抗生素降解菌的相对丰度高于未投加吸附剂的SBR,说明SBR改良工艺中有更高丰度的降解菌参与了磺胺嘧啶的降解。有关吸附剂在生物反应器中对抗生素去除的影响及其作用机制,需要进一步深入研究。

本研究中模拟海水养殖废水污染物浓度稳定,有机物及营养物等均为易溶解物质,成分较简单;而实际海水养殖废水中,污染物浓度波动较大,有机物和营养物质为投放的过剩饵料及水生生物的分泌物,存在降解速率较慢的悬浮态有机物;此外,实际废水中存在残留的重金属等,会影响微生物代谢过程。因此本研究结果虽然对实际废水的处理有参考价值,但考虑实际废水中复杂成分的影响,污染物去除效果会下降。

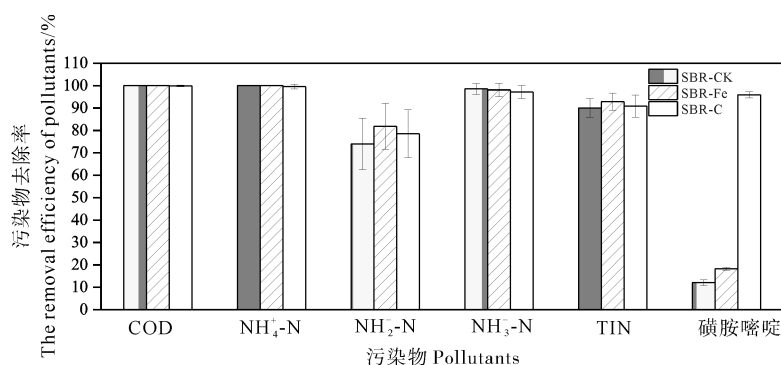


图1 SBR 污染物去除性能

Fig. 1 The performance of pollutants removal in SBR

表1 吸附剂对磺胺嘧啶的吸附去除性能

Table 1 Sulfadiazine adsorption performance of adsorbent

吸附剂 ^①	初始浓度 ^② ($\mu\text{g/L}$)	实验结束时 浓度 ^③ ($\mu\text{g/L}$)	去除率 ^④ /%
磁粉 ^⑤	240.71	220.95	8.21
粉末活性炭 ^⑥	217.54	8.93	95.90

Note: ① Adsorbent; ② Initial concentrations; ③ The concentrations at end; ④ Removal efficiencies; ⑤ Magnetic powder; ⑥ Powdered activated carbon.

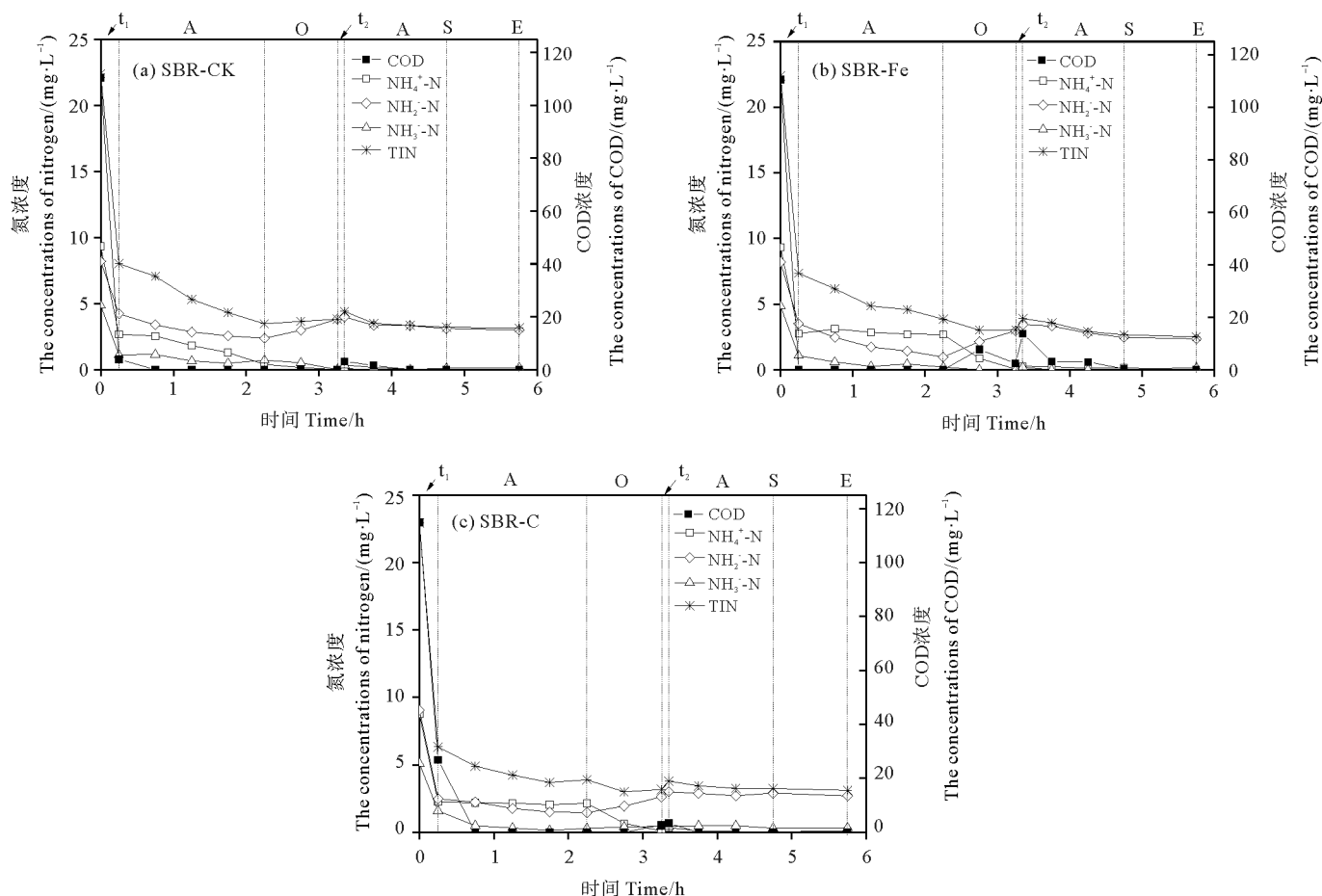
2.2 周期内氮转化过程

为深入研究反应器内污染物的转化过程,反应器运行达到稳定时,在一个完整周期内定时取样分析了周期内各形态氮和COD的变化(见图2)。本研究每个反应器均进行了3次重复周期实验,文中的实验结果为3次实验结果的平均值。3个SBR周期内COD降解规律是相似的,即缺氧反应30 min后系统中均检测不到COD,说明SBR内降解有机物的异养菌具有较好

的适应能力。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在周期内的降解规律是不同的,在缺氧段,SBR-Fe(见图 2(b))和 SBR-C(见图 2(c))中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化较为缓慢,第一个缺氧期结束后反应器剩余 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度(2.15~2.69 mg/L)高于 SBR-CK(0.39 mg/L)(见图 2(a)),说明改良工艺可能抑制了缺氧段氨氮的转化;好氧曝气结束后,3 个反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 剩余浓度均较低(<0.1 mg/L),表明 3 个反应器硝化性能几乎没有差异。有研究表明,投加磁粉^[11,16]和粉末活性炭^[16]的系统具有更高的硝化性能。

SBR 改良工艺周期内 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的转化情况要好于 SBR-CK,从进水到第一个缺氧结束(0~135 min),3 个 SBR 的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化速率为 2.59,3.21 和 3.38 mg/h,反应器内 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 剩余浓度分别为 2.37,0.97 和 1.46 mg/L;好氧曝气结束后,SBR 改良工艺内 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积

累量(2.62~2.97 mg/L)低于 SBR-CK(3.81 mg/L);在第二个缺氧段,这可能由于缺乏碳源($\text{COD}<3$ mg/L),3 个反应器内仅转化了少量的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,但总体来看,改良工艺 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除性能要优于 SBR-CK,这与 SBR 改良工艺 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率高于 SBR-CK 相对应,这可能是因为投加吸附剂后产生的微缺氧环境有利于反硝化菌和生长缓慢的好氧反硝化菌富集^[13]。在第一个缺氧段,SBR-CK 的 TIN 去除性能优于改良工艺,但在好氧曝气开始直至周期运行结束,SBR 改良工艺中检测到的 TIN 浓度(2.50~3.79 mg/L)始终低于 SBR-CK(3.14~4.40 mg/L),这可能是由于 SBR-Fe 和 SBR-C 的 COD 浓度(0~14 mg/L)高于 SBR-CK(0~3 mg/L),这为异养 DNB 反硝化脱氮提供了动力来源,这解释了 SBR 改良工艺 TIN 去除效果好于 SBR-CK 的原因。



(A: 缺氧阶段, O: 好氧阶段, S: 静置阶段, E: 出水阶段。t₁: 第一次进水, t₂: 第二次进水。A: Anoxic; O: Oxic; S: Settling; E: Effluent. t₁: The first influent; t₂: The second influent.)

图 2 有机物和氮周期变化

Fig. 2 Variation of COD and nitrogen during a cycle

2.3 微生物群落分析

2.3.1 微生物群落丰富度和多样性 实验结束后取 3 个反应器内悬浮污泥样品进行 16S rDNA 高通量测

序,比较分析了微生物群落的丰富度和多样性,结果如表 2 所示。SBR-CK、SBR-Fe 和 SBR-C 的微生物样品分别命名为 CK、Fe 和 C。根据样品覆盖率(>0.99)可

知,测序结果可以合理反映微生物群落多样性和丰富度。SBR-CK、SBR-Fe 和 SBR-C 的 OTU 个数分别为 696、729 和 622, SBR-Fe 中 OTU 个数最多,说明投加磁粉有利于增加 SBR 中 OTU 的个数。SBR-CK 的多样性指数(Shannon 和 Simpson)和丰富度指数(Chao1

和 ACE)高于 SBR-Fe 和 SBR-C,表明投加磁粉和粉末活性炭降低了微生物的多样性和丰富度,这与前人的研究结果不同,在不含盐的废水中,安猛^[11]投加磁粉和 Qu 等^[12]投加粉末活性炭后均发现微生物丰富度和多样性增加。

表 2 微生物群落多样性和丰富度指数

Table 2 The diversity and richness of microbial community

反应器 Reactors	样品 Samples	OTU	Shannon	Simpson	Chao 1	ACE	样品覆盖率 Good's coverage
SBR-CK	CK	696	5.130	0.917	809.571	814.818	0.997
SBR-Fe	Fe	729	4.568	0.803	793.073	812.367	0.997
SBR-C	C	622	3.881	0.825	682.123	727.171	0.997

2.3.2 微生物群落结构分析 3 个微生物样品中共检测出 19 个菌门,前 11 个优势菌门相对丰度见图 3,其中前 5 个优势菌门为 Proteobacteria(变形菌门,57.1%~83.7%)、Bacteroidata(拟杆菌门,4.3%~17.2%)、Planctomycetota(浮游菌门,1.0%~4.6%)、Desulfobacterota(脱硫菌门,1.3%~2.2%)和 Bdellovibrionota(0.5%~1.8%),总丰度为 82.0%~91.6%。Proteobacteria 是 3 个反应器中的第一优势菌门,SBR 改良工艺富集了该菌门,SBR-Fe 和 SBR-C 相对丰度分别为 62.9%和 83.7%。在实际海水养殖废水处理系统中,Proteobacteria 也是第一优势菌门^[17]。多种脱氮相关菌如硝化菌和反硝化菌等均属于变形菌门,在废水生物法脱氮过程中该菌门发挥了重要作用^[18]。Bacteroidata 是第二优势菌门,该菌门主要与有机物的降解有关^[19],相比于未投加磁粉和粉末活性炭的反应器,投加磁粉或粉末活性炭并不适合该菌门生长,相对丰度由 SBR-CK 的 17.2%分别降至 13.2%(SBR-Fe)和 4.3%(SBR-C)。Planctomycetota 门是与厌氧氨氧化细菌有关的菌门^[20],此菌门在 3 个样品中的相对丰度为 4.6%、3.5%和 1.0%,SBR-Fe 和 SBR-C 中 Planctomycetota 的相对丰度降低,说明 SBR 改良工艺影响了厌氧氨氧化菌的生长。改良工艺阻碍了 Calditrichota 的富集,特别是投加粉末活性炭时该菌门丰度降低至极低水平(0.3%),目前针对该菌门的研究较为缺乏。改良工艺富集了 Desulfobacterota 门,在 3 个反应器中相对丰度分别为 1.3%、2.2%和 2.1%。此外,SBR-Fe 和 SBR-C 还分别富集了门 Actinobacteriota(1.0%)和 Spirochaetota(2.0%)。Spirochaetota 可以将碳水化合物转化为简单的 VFA^[21]和利用秸秆等纤维素作为底物进行厌氧消化^[22]。本研究采用的粉末活性炭制作原料为椰子壳,其纤维素含量高达 53.06%,

这为此菌门厌氧消化提供了底物。

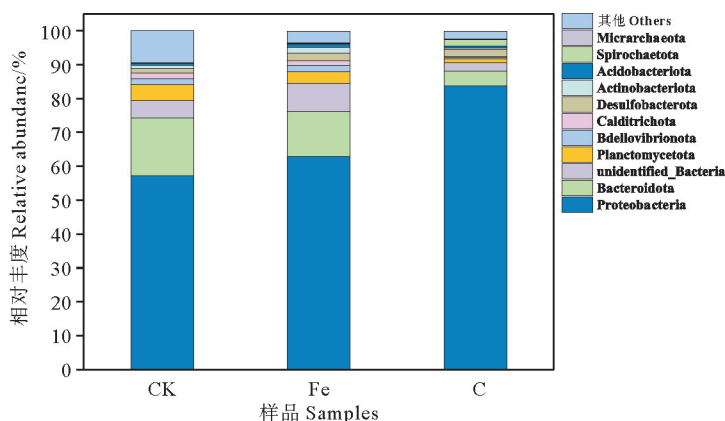


图 3 微生物样品中菌门的相对丰度

Fig. 3 The relative abundance of phylum in microbial samples

3 个 SBR 中微生物样品的前 30 个优势菌属分别如图 4 所示。本研究中前三优势菌属为 *Pseudoalteromonas* (21.3%~43.5%), *Vibrio* (6.6%~11.5%) 和 *Denitromonas* (0.7%~11.8%)。SBR 改良工艺适合 *Pseudoalteromonas* 属生长,投加磁粉时相对丰度最高(43.5%),该菌属是一种反硝化菌,喜好在缺氧的深海环境里生存^[23],本研究中 3.2%的盐度和较长的缺氧时间(210 min)为该菌属的生长富集提供了条件。*Vibrio* 在 SBR-C 中相对丰度最高(11.5%),SBR-Fe 中丰度最低(6.6%),表明粉末活性炭有利于该菌属的生长而磁粉会抑制其富集,该菌属是一种反硝化菌,有研究表明该菌属内的多种菌株能够参与异养硝化-好氧反硝化活动^[24]。反硝化菌 *Denitromonas* 在改良工艺下的生长受到了抑制,相对丰度由 SBR-CK 的 11.8%降为了 0.7%~2.2%,说明该菌属对磁粉和粉末活性炭极为

敏感。厌氧氨氧化菌 SM1A02 在改良工艺中相对丰度降低,说明投加磁粉和粉末活性炭不利于 SBR 进行厌氧氨氧化过程。SBR-Fe 中 *Lentimicrobium* 和 *Bdellovibrio* 的相对丰度高于 SBR-CK,有研究报道系统内投加预处理的香蕉皮后 *Lentimicrobium* 相对丰度也会增加^[25]。*Bdellovibrio* 是一种捕食性物种,能够利用革兰氏阴性细菌病原体作为底物,是一种潜在活抗生素^[26]。SBR-C 内 *Spirochaeta_2*, *Aliiroseovarius* 和

Moraxella 的相对丰度也高于 SBR-CK,特别是 *Moraxella* 的相对丰度由 SBR-CK 的 1.0% 增加到 25.0%,说明粉末活性炭与活性污泥组成的混合系统对 *Moraxella* 的生长是极有利的。*Moraxella* 属功能多样化,具有降解丙烯酰胺和去除水体中苯酚的能力^[27],有些菌株还被验证具有异养硝化-好氧反硝化功能^[28]。

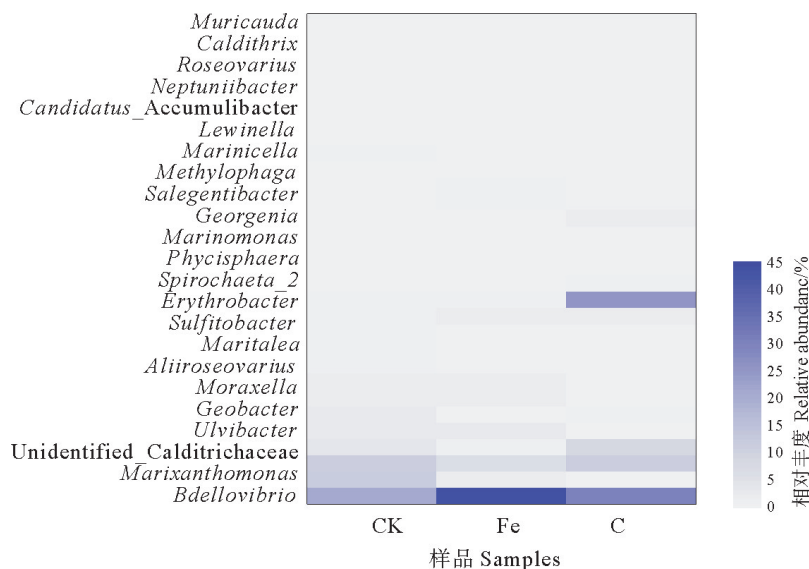


图 4 微生物样品中菌属的相对丰度

Fig. 4 The relative abundance of genus in microbial samples

2.3.3 功能菌分析 3 个 SBR 内功能菌的分布和组成分别如图 5 和 6 所示。氨氧化菌 (Ammonia oxidation bacteria, AOB) 的相对丰度在 SBR-Fe 中最高 (1.7%), SBR-C 中最低 (0.1%)。本研究中共检测到 2 种 AOB, 分别为 *Phycisphaera* 和 *Ellin6067*。*Phycisphaera* 在 3 个 SBR 中的相对丰度分别为 0.2%, 1.6% 和 0.1%。投加磁粉有利于 *Phycisphaera* 属的富集。在 SBR-CK 和 SBR-Fe 中还检测到菌属 *Ellin6067*, 相对丰度均为 0.1%。与本研究不同, 实际海水养殖废水生物处理系统中检测到优势 AOB 为 *Nitrosomonas*^[29]; 此外, 本研究 3 个反应器中均未检测到亚硝酸盐氧化菌 (Nitrite oxidation bacteria, NOB), 而实际海水养殖废水处理系统中检测到两种耐盐 NOB (*Nitrospira* 和 *Candidatus Nitrotoga*)^[29]。总 DNB 相对丰度在 SBR-CK、SBR-Fe 和 SBR-C 中分别为 52.4%、58.9% 和 47.0%, SBR-Fe 中总 DNB 相对丰度最高, SBR-C 中总 DNB 相对丰度最低, 说明磁粉更利于反硝化菌的富集, 因此 SBR-Fe 对 TIN 去除效果最好。本研究检测到的反硝化菌包括异养 DNB 和硫自养 DNB, 异养 DNB 在 SBR-Fe 中丰度最高 (58.5%), 在

SBR-C 中最低 (46.4%); 硫自养 DNB 相对丰度均较低, 为 0.4%~0.6%, 说明反硝化脱氮过程主要依赖于异养 DNB。*Pseudoalteromonas*、*Vibrio* 和 *Denitromonas* 是 SBR 中最主要的异养 DNB, Huang 等^[30] 研究结果显示, 在含盐废水处理中这 3 种菌属可以展现出优异的反硝化脱氮性能。本研究中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除也离不开厌氧氨氧化菌的参与, SM1A02 是参与厌氧氨氧化的唯一菌属, 在 3 个反应器中相对丰度分别为 3.1%、2.7% 和 0.8%, SBR-C 中 SM1A02 丰度最低, 说明粉末活性炭的存在不适合该菌属富集。

抗生素降解菌 *Geobacter* 在 SBR-CK、SBR-Fe 和 SBR-C 中的相对丰度分别为 1.0%、1.7% 和 1.8%, 投加磁粉和粉末活性炭时相对丰度高于未投加时, 改良工艺有相对较高丰度的 *Geobacter* 属参与磺胺嘧啶降解, 这表明在 SBR 改良工艺中除了吸附作用, 生物降解在抗生素去除中也起到了关键作用。Xiao 等^[31] 研究结果显示, Fe_3O_4 纳米颗粒可增强 *Geobacter* 属的抗生素降解性能。本研究采用的磁粉主要组成为 Fe_3O_4 (尺寸为 200 目), 投加磁粉可能有助于 *Geobacter* 降解磺胺嘧啶, 进而提高了 SBR-Fe 对磺胺嘧啶的去除率。

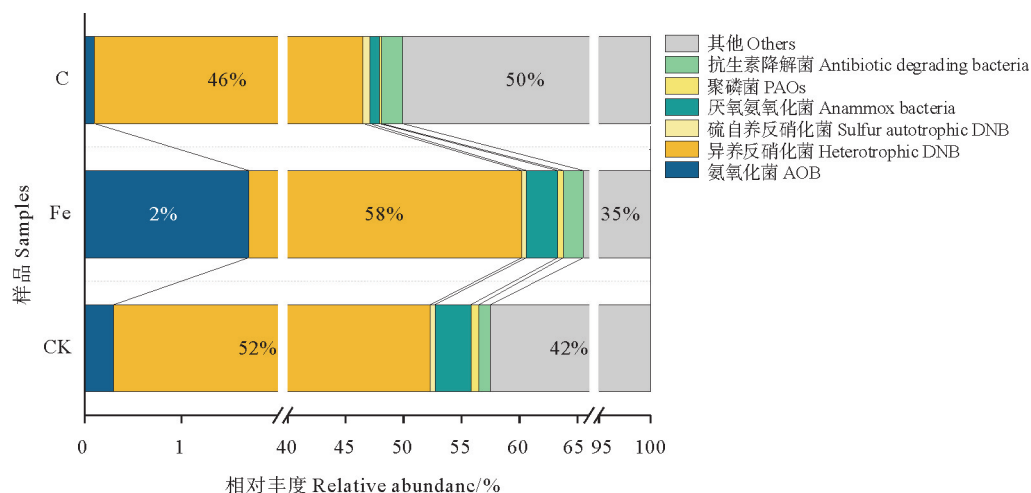


图5 微生物样品中功能菌分布图

Fig. 5 Distribution diagram of functional bacteria in microbial samples

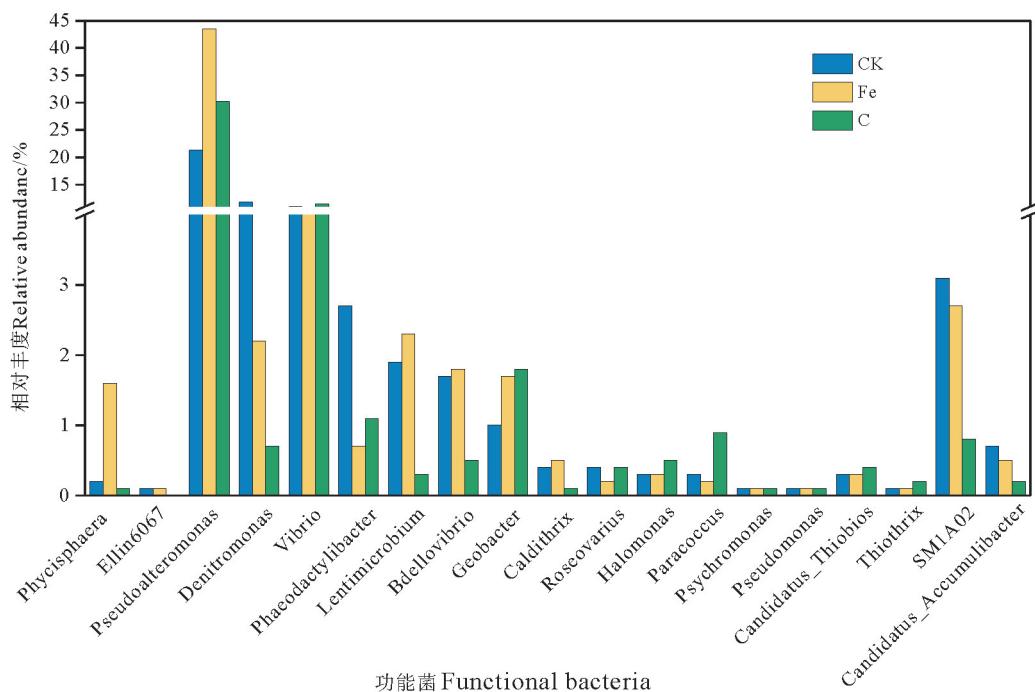


图6 微生物样品中功能菌相对丰度

Fig. 6 The relative abundance of functional bacteria in microbial samples

3 结论

本研究结果表明,通过向 SBR 中分别投加磁粉和粉末活性炭构建改良工艺可以实现对海水养殖废水中的氮和磺胺嘧啶的有效去除。3 个 SBR 中悬浮污泥的微生物群落结构和功能菌群有明显差异。

(1)SBR 改良工艺对 NO_2^- -N、TIN 和磺胺嘧啶的去除效果优于 SBR-CK。SBR-Fe 和 SBR-C 中 TIN 去除率均保持在 90% 以上。SBR-C 的抗生素去除率 (95.88%) 高于 SBR-Fe (18.24%)。

(2) SBR 改良工艺更有利于反硝化菌 *Pseudoalteromonas* 的富集 (30.2%~43.5%), 投加粉末活性炭时 *Aliiroseovarius* 和 *Moraxella* 的相对丰度较高, 分别为 8.9% 和 25.0%。投加磁粉丰富了 AOB 种类和提高了总 DNB 相对丰度, 这从分子生物学角度解释了 SBR-Fe 中 TIN 去除率最高的原因。

(3) 3 个 SBR 中主要脱氮途径为异养反硝化。SBR-CK 中磺胺嘧啶的去除依赖于 *Geobacter* 属的生物降解, SBR 改良工艺中磺胺嘧啶的去除途径为吸附和 *Geobacter* 生物降解。

参考文献:

- [1] Ahmad A, Sheikh A S R, Hasan H A, et al. Aquaculture industry: Supply and demand, best practices, effluent and its current issues and treatment technology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112271.
- [2] 马晓娜. 复合湿地系统净化海水养殖废水中杀鲑气单胞菌及湿地微生物菌群研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
Ma X N. Study on the Removal of *Aeromonas Salmonicida* from Mariculture Wastewater by a Composite Wetland System[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [3] Han Q F, Song C, Sun X, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and combined pollution of antibiotics in natural waters adjacent to mariculture areas in the Laizhou Bay, Bohai Sea[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130381.
- [4] Hou L, Yin G, Liu M, et al. Effects of sulfamethazine on denitrification and the associated N_2O release in estuarine and coastal sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 326-333.
- [5] Liang D, Hu Y, Huang R, et al. Effects of various antibiotics on aerobic nitrogen removal and antibiotic degradation performance: Mechanism, degradation pathways, and microbial community evolution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126818.
- [6] Wang X, Chen Z, Shen J, et al. Effect of carbon source on pollutant removal and microbial community dynamics in treatment of swine wastewater containing antibiotics by aerobic granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127544.
- [7] Liang Y, Zhu H, Banuelos G, et al. Removal of sulfamethoxazole from salt-laden wastewater in constructed wetlands affected by plant species, salinity levels and co-existing contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 462-470.
- [8] Liu M, Li Q, Sun H, et al. Impact of salinity on antibiotic resistance genes in wastewater treatment bioreactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 557-563.
- [9] Cheng D, Ngo H H, Guo W, et al. Applying a new pomelo peel derived biochar in microbial fuel cell for enhancing sulfonamide antibiotics removal in swine wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 123886.
- [10] Yang X, Xu J, Song H, et al. Enhanced removal of antibiotics in wastewater by membrane bioreactor with addition of rice straw[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 148: 104868.
- [11] 安猛. 磁硝化污泥强化磺胺甲恶唑(SMX)共代谢降解及 MBR 运行评价[D]. 上海: 上海师范大学, 2021.
An M. Enhanced co-Metabolic Degradation of Sulfadiazine (SMX) by Magnetic Nitrification Sludge and MBR Operation Evaluation[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2021.
- [12] Qu G, Lv P, Cai Y, et al. Enhanced anaerobic fermentation of dairy manure by microelectrolysis in electric and magnetic fields[J]. *Renewable Energy*, 2020, 146: 2758-2765.
- [13] Asif M B, Ren B, Li C, et al. Powdered activated carbon-membrane bioreactor (PAC-MBR): Impacts of high PAC concentration on micropollutant removal and microbial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141090.
- [14] 国家保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] State Environmental Protection Agency. Determination Methods for Examination of Water and Wastewater (Fourth Edition)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [15] Cheng D, Hu H N, Wenshan G, et al. Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137662.
- [16] 汤茜, 彭世杰. SBR 法和 PACT 法处理含氮废水的对比研究[J]. *三峡环境与生态*, 2009, 2(2): 26-29.
Tang Q, Peng S J. Study on the contrast of SBR and PACT process in nitrogenous wastewater treatment[J]. *Environment and Ecology of the Three Gorges*, 2009, 2(2): 26-29.
- [17] Tsukuda S, Christianson L, Kolb A, et al. Heterotrophic denitrification of aquaculture effluent using fluidized sand biofilters[J]. *Aquacultural Engineering*, 2015, 64: 49-59.
- [18] Wang J, Zhou J, Wang Y, et al. Efficient nitrogen removal in a modified sequencing batch biofilm reactor treating hypersaline mustard tuber wastewater: The potential multiple pathways and key microorganisms[J]. *Water Research*, 2020, 177: 115734.
- [19] Wang J, Gong B, Wang Y, et al. The potential multiple mechanisms and microbial communities in simultaneous nitrification and denitrification process treating high carbon and nitrogen concentration saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 708-715.
- [20] Zhou Z, Ming Q, An Y, et al. Performance and microbial community analysis of anaerobic sludge digestion enhanced by in-situ microaeration[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102171.
- [21] Yang B, Xu H, Liu Y, et al. Role of GAC-MnO₂ catalyst for triggering the extracellular electron transfer and boosting CH₄ production in syntrophic methanogenesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123211.
- [22] Chen Y, Yang H, Zhao Z, et al. Comprehensively evaluating the digestive performance of sludge with different lignocellulosic components in mesophilic anaerobic digester[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122042.
- [23] Macêdo W V, Sakamoto I K, Azevedo E B, et al. The effect of cations (Na⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) on the activity and structure of nitrifying and denitrifying bacterial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 679: 279-287.
- [24] Duan J, Fang H, Su B, et al. Characterization of a halophilic heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium and its application on treatment of saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 421-428.
- [25] Wang H, Chen N, Feng C, et al. Research on efficient denitrification system based on banana peel waste in sequencing batch reactors: Performance, microbial behavior and dissolved organic matter evolution[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126693.
- [26] Dwidar M, Nam D, Mitchell R J. Indole negatively impacts predation by *Bdellovibrio bacteriovorus* and its release from the bdelloplast[J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(4): 1009-1022.
- [27] Oumessaad A, Abdelkader N, Amina H. Use and recycling of Ca-alginate biocatalyst for removal of phenol from wastewater

- [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19 (4): 1384-1390.
- [28] Qu J, Zhao R, Chen Y, et al. Enhanced nitrogen removal from low-temperature wastewater by an iterative screening of cold-tolerant denitrifying bacteria[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2022, 45(2): 381-390.
- [29] Navada S, Vadstein O, Gaumet F, et al. Biofilms remember: Osmotic stress priming as a microbial management strategy for improving salinity acclimation in nitrifying biofilms[J]. Water Research, 2020, 176: 115732.
- [30] Huang F, Pan L, He Z, et al. Culturable heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterial consortia with cooperative interactions for removing ammonia and nitrite nitrogen in mariculture effluents[J]. Aquaculture, 2020, 523: 735211.
- [31] Xiao L, Liu F, Kumar P S, et al. Rapid removal of chloramphenicol via the synergy of *Geobacter* and metal oxide nanoparticles [J]. Chemosphere, 2022, 286: 131943.

The Study of Nitrogen and Sulfadiazine Removal and the Microbial Community in Modified Sequencing Batch Reactor Treating Mariculture Wastewater

Peng Qiuyu¹, Liu Ruling², Li Meng¹, Chen Jinjin¹, Liu Jian¹, She Zonglian¹

(1. The Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Qingdao Haibohe Sewage Treatment Plant, Qingdao 266005, China)

Abstract: In this study, the modified sequencing batch reactor (SBR) was constructed by adding magnetic power and powdered activated carbon (PAC) respectively. The performance of pollutant removal and microbial community were investigated in the treatment of mariculture wastewater. The results demonstrated that the removal of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ were hardly affected by the modified process and the average removal rates were all above 97.0%. However, the removal of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and TIN was promoted and the average removal rates were above 78.56% and 90.88% respectively in modified SBR. The promotion of sulfadiazine removal occurred by adding magnetic powder and powdered activated carbon. The removal of sulfadiazine was better in the SBR added with PAC (95.88%), indicating that PAC was an effective adsorbent for sulfadiazine removal. The denitrifying bacteria *Pseudoalteromonas* was the dominant genus and the highest abundance (43.5%) was observed in the SBR added with magnetic power. The abundances of autotrophic ammonia oxidizing bacteria (AOB) and total denitrifying bacteria (DNB) were the highest in the SBR added with magnetic powered, corresponding to the highest TIN removal. The modified SBR was more conducive to the growth of sulfadiazine degrading bacteria (*Geobacter*). The main nitrogen removal pathway was autotrophic nitrification and heterotrophic denitrification in this study; The removal of sulfadiazine depended on biodegradation in SBR without adding adsorbent and relied on adsorption and biodegradation in modified SBR.

Key words: modified sequencing batch reactor (SBR); magnetic powder; powdered activated carbon; mariculture wastewater; nitrogen removal; sulfadiazine

责任编辑 庞旻