

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.095>



受污染湖泊沉积物中氮素转化对有机污染物降解的促进效应与机制

屈国颖, 李民敬*, 郑剑涵, 雷 琨, 毛 瑶, 刘 涛, 王亚芬, 邢新丽

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

摘 要: 目前有关硝化反应动力学及其共代谢降解有机污染物的研究多为实验室微生物纯培养体系, 来源于野外环境样品的很少. 以受污染湖泊严家湖 1 号塘沉积物为研究对象, 野外钻探采样, 并选取不同深度沉积物进行室内外加氮源的硝化实验. 结果表明: 表层土和钻井一处 50~100 cm 沉积物发生明显的硝化反应, 同时有机污染物中六氯苯含量降低最多, 分别降低 36.6% 和 49.4%, 可以考虑从这两处沉积物中筛选硝化反应和六氯苯共代谢微生物. 钻井一处 250~300 cm 和钻井二处 150~200 cm 沉积物未检测到明显硝化过程, 但存在氨氮吸附和作为氮源被利用等过程使氨氮浓度下降; γ -六六六、环氧七氯和异狄氏剂酮含量在钻井一处 250~300 cm 分别下降 48.8%、90.2% 和 63.3%, 在钻井二处 150~200 cm 分别下降 55.8%、87.4% 和 32.1%, 表明沉积物中外加氨氮可以促进有机污染物降解.

关键词: 污染湖泊; 沉积物; 硝化反应; 有机污染物; 水文地质.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2022)02-652-10

收稿日期: 2021-03-19

The Promoting Effect and Mechanism of Nitrogen Conversion in the Sediments of Polluted Lake on the Degradation of Organic Pollutants

Qu Guoying, Li Minjing*, Zheng Jianhan, Lei Kun, Mao Yao, Liu Tao, Wang Yafen, Xing Xinli

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: At present, the research on the nitrification kinetics and the degradation of organic pollutants by co-metabolism are mostly based on the pure culture system of microorganisms in laboratory, and few are derived from environmental samples in the field. The study took the sediments of No.1 Pond of Yanjia Lake as the research object. Through field drilling and sampling, different points are selected for nitrification experiments with adding ammonium. The results showed that the nitrification obvious occurred in the topsoil and the sediments at the depth of 50–100 cm of well 1. At the same time, the content of hexachlorobenzene in the organic pollutants decreased the most, by 36.6% and 49.4% respectively. It can be considered to screen nitrification and hexachlorobenzene co-metabolism microorganisms from these two sediments. No obvious nitrification process was detected in the sediments at the depth of 250–300 cm of well 1 and 150–200 cm of well 2, but there were processes such as ammonium adsorption and being used as nitrogen source to decrease ammonium concentration. The contents of γ -HCH, heptachlor-epoxide and endrin Ketone at the depth of 250-300 cm of well 1 decreased by 48.8%, 90.2% and 63.3%, respectively, and those at the

基金项目: “地学长江计划”重点项目(No. CUGCJ1702).

作者简介: 屈国颖(1997-), 女, 硕士研究生, 从事氮素生物地球化学过程的研究. ORCID: 0000-0002-7474-7874. E-mail: 1263394635@qq.com

* 通讯作者: 李民敬, ORCID: 0000-0001-7703-8718. E-mail: limj@cug.edu.cn

引用格式: 屈国颖, 李民敬, 郑剑涵, 雷琨, 毛瑶, 刘涛, 王亚芬, 邢新丽, 2022. 受污染湖泊沉积物中氮素转化对有机污染物降解的促进效应与机制. 地球科学, 47(2): 652–661.

Citation: Qu Guoying, Li Minjing, Zheng Jianhan, Lei Kun, Mao Yao, Liu Tao, Wang Yafen, Xing Xinli, 2022. The Promoting Effect and Mechanism of Nitrogen Conversion in the Sediments of Polluted Lake on the Degradation of Organic Pollutants. *Earth Science*, 47(02): 652–661.

depth of 150–200 cm of well 2 decreased by 55.8%, 87.4% and 32.1%, respectively. It shows that adding ammonium to these sediments can promote the degradation of organic pollutants.

Key words: polluted lake; sediments; nitrification; organic pollutants; hydrogeology.

0 引言

湖泊是重要的地表水资源,在区域生态系统中具有重要作用(杜蕾等,2019)。但自20世纪80年代以来,随着我国城镇化和工业化进程的加快,湖泊面积锐减、水体富营养化、生物多样性下降等问题日益突出,湖泊生态环境严重恶化(李耕等,2019;陈钰等,2021)。近些年随着湖泊治理力度的加大,湖泊环境质量虽逐渐好转,但仍有一些遗留的如湖泊沉积物污染问题尚未解决。已有研究表明,沉积物是污染物的源和汇,水体受污染后,水体中的营养盐、重金属(Yan *et al.*, 2019; Niu *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2021)和有机污染物等(张海晨等,2016)会进入湖泊沉积物,当超过沉积物自净能力时,便引起湖泊沉积物污染。并且,进入沉积物中的污染物在一定条件下又会重新释放到水体中,使湖泊生态环境持续恶化,影响湖泊水体修复效果。因此,湖泊沉积物污染治理至关重要。

湖北省湖泊众多,被称为“千湖之省”。严家湖位于湖北省鄂州市,属鸭儿湖四大子湖之一,1958年起,3家化工厂陆续在严家湖上游建成并投产,其工业废水直接排入严家湖,严家湖继而改建为工业氧化塘处理这些废水。严家湖1号氧化塘在后期污染治理过程中因运行效果不佳被废弃,底部沉积物(含有大量氮素与有机污染物)被挖出并堆放在湖边,几十年过去,这些被堆放的底部沉积物污染状况以及氮素是否促进了有机污染物降解目前尚不清楚。

有研究表明,有机物(Gwak *et al.*, 2020; Huilinir *et al.*, 2020)和有毒化合物(Sverdrup *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016)能够抑制硝化反应,当有毒化合物长期存在时,甚至会使硝化过程无法进行。但是,有关实验室纯培养体系研究表明,大部分难降解有机物(如碳氢化合物,脂肪族和芳香族化合物)不能直接作为生长基质被微生物利用,但在外加营养物质(如C、N、P等)情况下,能够被硝化反应过程中硝化细菌(AOB)产生的氨单氧酶(AMO)通过共代谢作用而降解(Keener and Arp, 1993, 1994; Skotnicka-

Pitak *et al.*, 2009; Lauchnor and Semprini, 2013; Xu *et al.*, 2016),在这一过程中,生长底物 NH_4^+ 对AOB诱导共代谢生物降解至关重要(Tran *et al.*, 2013a, 2013b)。但是这种现象在自然环境样品中是否存在目前仍不甚清楚。

硝化反应是湖泊生态系统中氮素转化的重要途径(Gelda *et al.*, 2000),吸附在湖泊沉积物上的 NH_4^+ 解吸附后可以通过硝化反应($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)转化为 NO_3^- 。有机污染物由于其持久性、生物降解性低、毒性强等特点,成为湖泊治理的难点(Zhang *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2020a, 2020b)。因此,本研究拟采用野外观测和室内机理实验相结合的方法探究氮素转化对有机污染物降解的作用。假设添加 NH_4^+ 可以促进受污染湖泊沉积物的硝化反应,进而促进有机污染物降解,最终促进被污染湖泊生态系统的恢复。我们探索了外加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的硝化反应动力学和有机污染物含量变化,研究结果可为受污染湖泊的生物修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

严家湖位于湖北省鄂州市葛店南站西南方向,为水库型湖泊,受地表径流和降水补给。湖形呈狭长状,从北到南共约7 km。湖区属北亚热带季风气候,年平均气温 17.0°C ,年平均降水量 $1\,272.5\text{ mm}$,集水面积 652.0 km^2 。实验所用沉积物样品采自严家湖1号氧化塘长期堆积的底部沉积物,钻井一位于北纬 $30^\circ29'26.53''$,东经 $114^\circ37'44.06''$,钻井二位于北纬 $30^\circ29'27.54''$,东经 $114^\circ37'42.63''$ 。每个钻井采集4个不同深度混合样品,深度分别为 $0\sim 50\text{ cm}$ 、 $50\sim 100\text{ cm}$ 、 $150\sim 200\text{ cm}$ 、 $250\sim 300\text{ cm}$,同时采集一个表层土壤样品($0\sim 20\text{ cm}$)作为对照。采集的样品用铝箔纸包好,密封于密封袋中,然后放置于装有冰袋的低温箱中运回实验室。样品过 2 mm 筛后,取一部分新鲜土样测定沉积物基本性质,剩余土样保存于 -20°C 冰箱中,用于氮素测定和室内批实验。

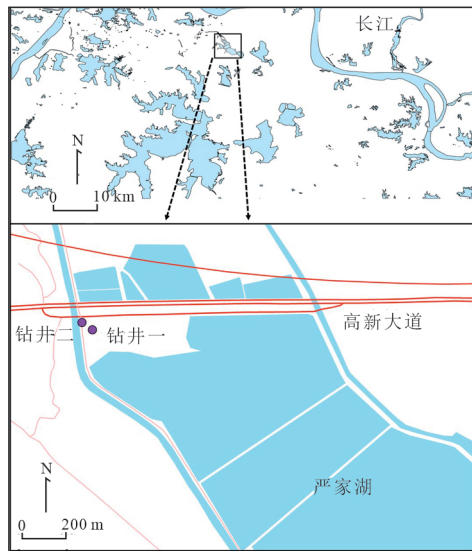


图1 采样点位置

Fig.1 Location of sampling point

1.2 实验方案及指标测定

1.2.1 硝化反应动力学实验 将每个过筛后的土样充分混匀,称取 20 g 样品(以干重计)于 250 mL 蓝色丝盖玻璃瓶中,以 1:10 的固液比加入地表水模拟液(与严家湖地表水浓度接近),每个位点做 3 个平行.将玻璃瓶置于恒温振荡器中,瓶中水土充分混匀后进行第一次取样.所取样品在 4 000 r/min 离心 2 min,上清液用 0.45 μm 针式过滤器过滤,滤液用于测定氨氮、硝态氮、亚硝态氮浓度.第一次取样结束后,将玻璃瓶置于恒温振荡器中,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、190 r/min 条件下恒温振荡,每 24 h 取样一次.在实验进行到 11.75 d 时,向玻璃瓶中加入氯化铵溶液,使各瓶中氨氮浓度增加 1 mmol/L(以 N 计).30 min 后取样一次,之后按反应速度每 12 h、24 h 或 48 h 取样一次并测定三氮浓度.最后一次取样,上清液用于三氮测定,沉淀物用于氨氮和有机污染物测定.

1.2.2 沉积物基本理化性质测定 沉积物粒径大小使用马尔文 Mastersizer3000 激光粒度仪测定,pH 和电导率以 5:1 的水土比提取上清液后分别用哈希 pH 计和雷磁电导率仪测定.

1.2.3 氮素测定方法 水体中氨氮、亚硝态氮、硝态氮浓度测定分别采用水杨酸分光光度法(HJ 536-2009)、分子吸收分光光度法(GB 7493-87)和紫外分光光度法(HJ/T 346-2007).沉积物中氨氮测定采用氯化钾提取一分光光度法(HJ 634-2012),硝态氮与亚硝态氮测定与水中测定方法相同.

1.2.4 沉积物中有机污染物测定 根据硝化反应

实验结果,选取硝化实验前和实验后的钻井一的 50~100 cm、250~300 cm 沉积物位点以及钻井二的 150~200 cm 沉积物位点和表层土,用气相色谱-质谱联用仪(GC6890 安捷伦)测定其有机污染物含量.主要过程为先在定量冷冻干燥后的沉积物样品中加入回收率指示物,用二氯甲烷作溶剂,在索氏提取器中抽提 24 h,并用活化的铜片脱硫.之后将沉积物提取液在旋转蒸发仪上浓缩至 2 mL,加入硅胶/氧化铝层析柱净化,用 25 mL 的二氯甲烷/正己烷(2:3, v/v)混合液淋洗柱体.过柱后的液体继续浓缩至 0.5 mL 后,转移至 2 mL 细胞瓶中,用柔和的高纯氮气(99%)吹脱至 0.2 mL,加入 4 μL 内标物待测.采用配有 63Ni 电子捕获检测器的 Agilent HP6890 型气相色谱仪测定样品.待测样品以不分流进样方式进样 2 μL ,内标法定量.回收率指示物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCB209),内标化合物为五氯硝基苯(PCNB).

2 结果

2.1 沉积物基本性质

2.1.1 沉积物岩性 两钻井不同深度沉积物岩性无较大差异,以细粉砂为主,粒径 4~32 μm 沉积物约占总量的 58%,粒径 0~4 μm 的约占 20%,粒径 32~64 μm 的约占 12%,粒径大于 64 μm 的约占 10%.沉积物颜色为灰黑色或黑色,带有强烈刺激性气味.

2.1.2 pH、含水率和电导率 两钻井不同深度沉积物 pH、含水率和电导率变化如图 2 所示:

两钻井沉积物 pH 介于 7.47~8.30 之间,偏弱碱性.随着深度增加,钻井一 pH 逐渐增大,最大值为 8.17;钻井二 pH 先增后减,在 50~100 cm 位点达到最大值 8.3.随着深度增加,两钻井含水率先增后减.钻井一两个深层位点含水率较高,在 150~200 cm 位点达到最大值 71%;钻井二 50~100 cm、150~200 cm 两个位点含水率较高,其中 50~100 cm 位点含水率最大,达到 62%.两钻井电导率随深度的变化趋势与含水率一致.钻井一浅层两个位点电导率较小,在 0.03~0.06 S/m;深层两个位点电导率较大,在 0.10~0.13 S/m.钻井二 0~50 cm 和 250~300 cm 两个位点电导率较小,在 0.03 S/m 左右;50~100 cm 和 150~200 cm 两个位点电导率较大,在 0.1 S/m 左右.

2.2 沉积物中三氮含量

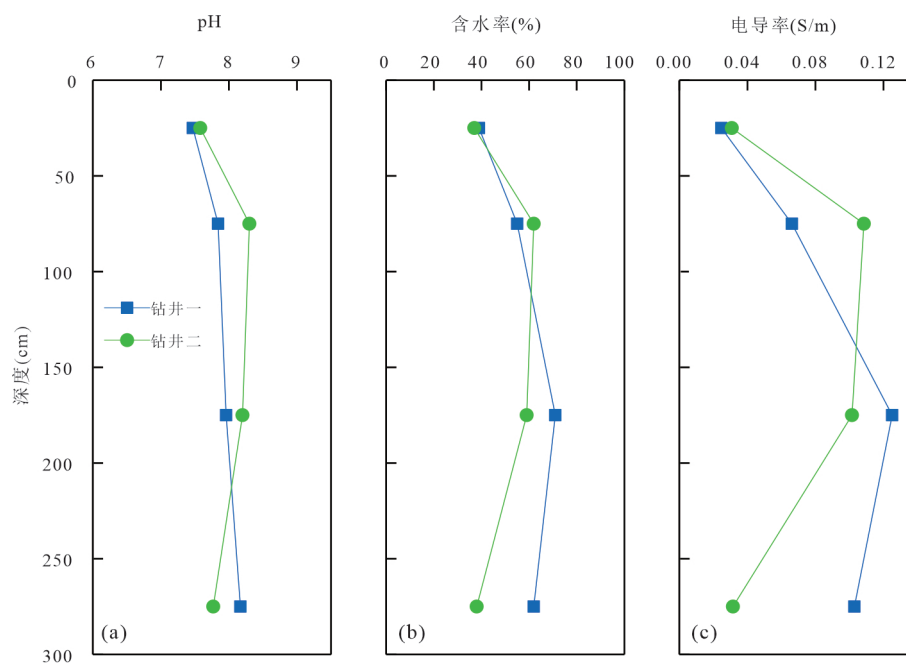


图2 沉积物pH、含水率和电导率

Fig.2 pH, water content and electrical conductivity of sediments

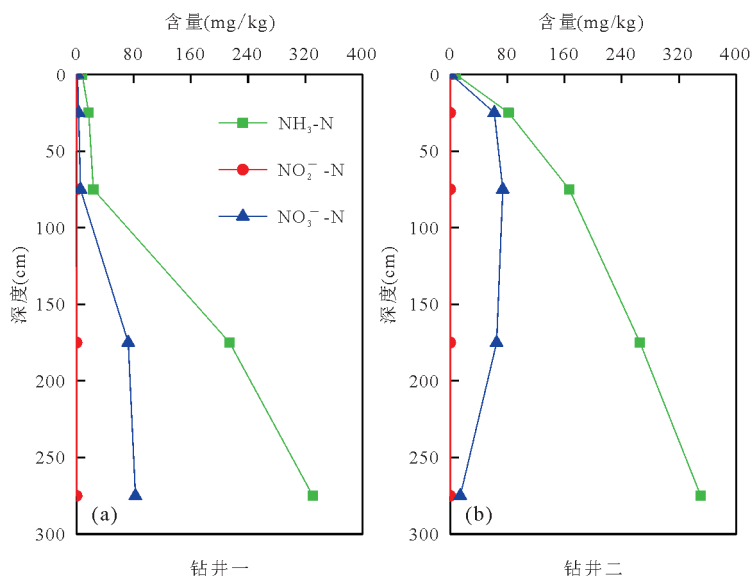


图3 钻井一和钻井二沉积物三氮初始含量

Fig.3 The initial contents of ammonia, nitrite and nitrate in the sediments of well 1 and well 2

1号塘两钻井沉积物中三氮初始含量(以N计)如图3所示。

在钻井一沉积物中0~75 cm深度时氨氮含量较低,小于40 mg/kg,之后随着深度增加氨氮含量迅速增长,在275 cm深度时氨氮含量高达331 mg/kg. 钻井一0~75 cm沉积物中硝态氮含量也低,小于6 mg/kg,随后随着深度增加其含量上升而后趋于稳定. 钻井二沉积物中,随着深度增加,氨氮含量

迅速增大,最高含量高达351 mg/kg;而硝态氮含量先增后减. 两个钻井中,沉积物氨氮含量高于或明显高于硝态氮含量,并且两钻井沉积物中亚硝态氮含量均很低,小于0.15 mg/kg.

2.3 不同深度沉积物硝化反应动力学特征

2.3.1 钻井一不同深度沉积物硝化反应动力学过程 钻井一不同位点沉积物硝化反应动力学过程如图4所示:

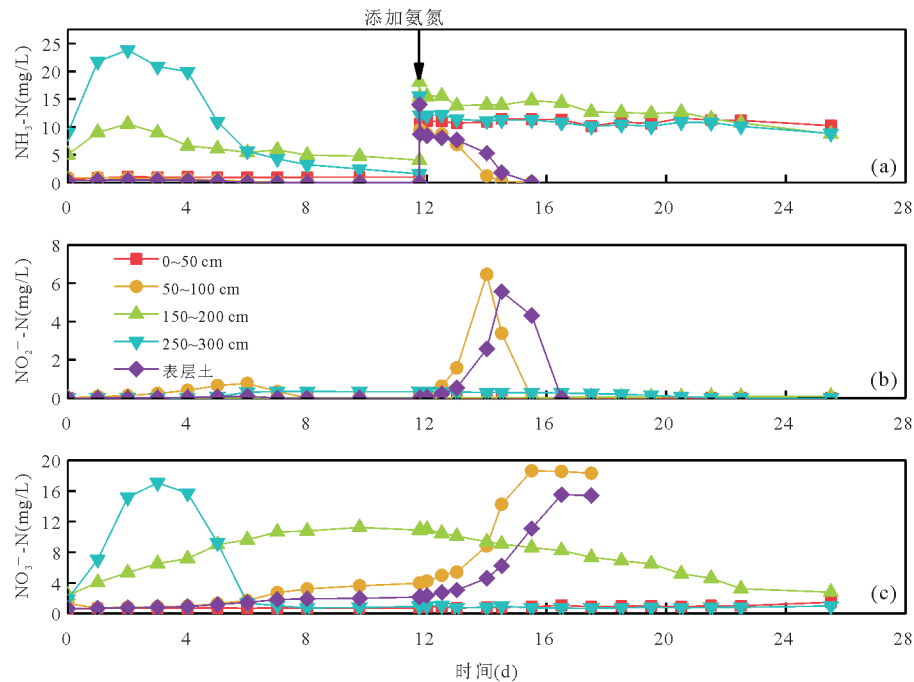


图 4 钻井一不同位点硝化动力学过程

Fig. 4 Nitrification kinetics at different sediments of well 1

表层土中,外加氨氮前,硝态氮、氨氮与亚硝态氮浓度小于 2.00 mg/kg,且均无明显变化.外加氨氮后,氨氮含量随时间增长逐渐下降,亚硝态氮浓度先升后降,硝态氮浓度迅速上升后稳定,证明发生了硝化反应,且反应速度较快.

外加氨氮前,0~50 cm 沉积物硝态氮、氨氮与亚硝态氮浓度小于 1.00 mg/kg,且均无明显变化.外加氨氮 30 min 后,水中的氨氮浓度迅速下降(氨氮吸附过程)然后趋于稳定,且没有硝态氮与亚硝态氮浓度的变化.证明观察到了显著的氨氮吸附反应,但是没有观测到明显的硝化反应.

50~100 cm 沉积物中,外加氨氮前,氨氮浓度一直很低,接近检出下限;硝态氮浓度上升约 2.00 mg/kg;亚硝态氮浓度先升后降,波动小于 1.00 mg/kg;整体上三氮浓度变化不大.外加氨氮后,氨氮浓度迅速下降至几乎全部被消耗完,亚硝态氮先升后降,硝态氮浓度迅速上升后保持稳定,三氮浓度变化明显,与表层土硝化反应曲线类似,证明发生了硝化反应,且反应速率比表层土更快.

150~200 cm 与 250~300 cm 沉积物中,三氮浓度变化趋势类似.外加氨氮前,氨氮与硝态氮浓度先升后降.外加氨氮后,氨氮浓度迅速下降后保持相对稳定,硝态氮浓度没有上升,整个实验过程中没有亚硝态氮的积累.证明体系中无明显硝化反应

发生,前期氨氮与硝态氮浓度上升是由于沉积物中氨氮与硝态氮溶解进入水中,氨氮与硝态氮浓度下降是作为氮源被微生物消耗.

2.3.2 钻井二不同深度沉积物硝化反应动力学过程
钻井二不同位点沉积物硝化反应动力学过程如图 5 所示:

0~50 cm 沉积物中,外加氨氮前,氨氮与硝态氮浓度先升后降,没有亚硝态氮的积累.外加氨氮后,氨氮浓度在平衡稳定后逐渐降低,亚硝态氮浓度缓慢上升后下降,硝态氮浓度逐渐上升.证明有硝化反应发生但速率较慢.

50~100 cm 和 150~200 cm 沉积物在反应过程中整体变化趋势与钻井一的 150~200 cm、250~300 cm 类似.外加氨氮前,氨氮和硝态氮浓度先上升后下降,没有亚硝态氮的积累.外加氨氮后,氨氮浓度迅速下降至接近检出下限,无亚硝态氮生成.说明体系中也无明显硝化反应发生,氨氮与硝态氮浓度变化原因与钻井一 150~200 cm、250~300 cm 类似.

250~300 cm 沉积物中,外加氨氮前,氨氮浓度稳定平衡后迅速下降,同时亚硝态氮浓度逐渐上升,没有硝态氮的积累.外加氨氮后,氨氮浓度迅速下降,亚硝态氮浓度逐渐下降,硝态氮浓度逐渐上升.证明有硝化反应发生,且反应速率较快.

2.3.3 硝化实验结束后沉积物中氨氮含量变化

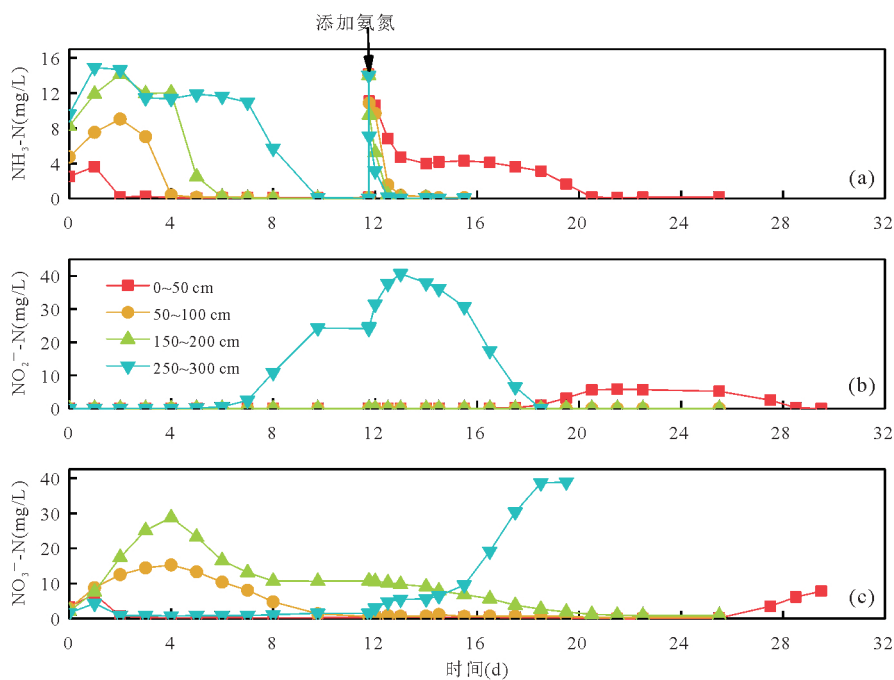


图 5 钻井二不同位点沉积物硝化动力学过程

Fig.5 Nitrification kinetics at different sediments of well 2

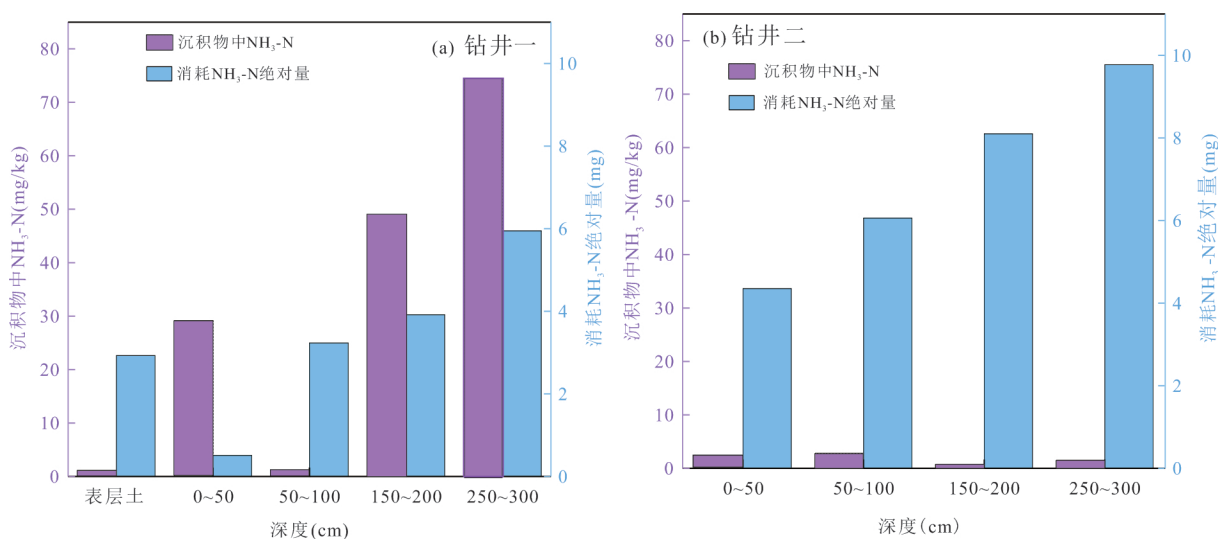


图 6 硝化实验结束后沉积物中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量及硝化实验消耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 绝对量

Fig.6 The content of $\text{NH}_3\text{-N}$ in sediments after the nitrification and the absolute amount of $\text{NH}_3\text{-N}$ consumed by the nitrification

硝化实验结束后沉积物中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量及硝化实验消耗 $\text{NH}_3\text{-N}$ 绝对量如图 6 所示:

氨氮除了被微生物氧化发生硝化反应外,还存在氨氮吸附和解吸附以及作为氮源被微生物利用等过程.实验结束时,表层土和钻井一 50~100 cm 深度沉积物中氨氮含量为 0.99 mg/kg 和 1.44 mg/kg,氨氮消耗量为 2.93 mg/kg 和 3.23 mg/kg,与硝化反应氮质量基本平衡,说明外源氨氮主要发生硝化反应;0~50 cm 深度沉积物氨氮含量高达 29.12

mg/kg,且消耗的只有 0.51 mg/kg,表明微生物代谢活动弱,既无硝化反应发生,氨氮也没有作为氮源被利用;150~200 cm 和 250~300 cm 沉积物氨氮含量高且氨氮消耗高,表明部分氨氮作为氮源被利用.钻井二水土反应体系中,沉积物起始氨氮和添加外源氨氮几乎全部被微生物氧化或吸收利用.其次,实验结束后,钻井一沉积物中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量整体上比钻井二高,多大于 20 mg/kg,但消耗的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 绝对量比钻井二低.除钻井一 0~50 cm 位点外,钻

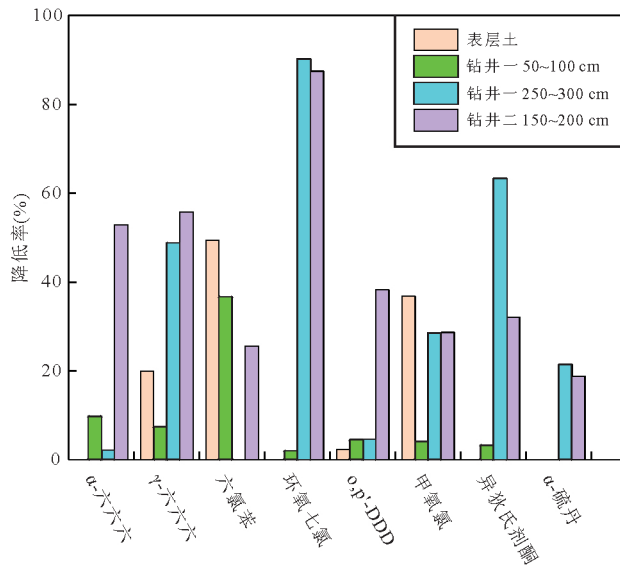


图7 硝化反应结束后有机污染物含量变化

Fig.7 Changes of organic pollutant content after the nitrification

井一和钻井二其余位点随着深度增加,消耗的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 绝对量逐渐增大,钻井一达到5.95 mg,钻井二达到9.78 mg.

2.4 有机污染物含量变化

硝化实验结束后沉积物中有机污染物含量变化如图7所示.

实验结束后,所有沉积物样品有机污染物含量均有所降低,但降低程度不同.表层土中 γ -六六六、六氯苯、甲氧氯有机污染物含量分别下降19.9%、49.4%、36.8%; α -六六六、环氧七氯、o,p'-DDD、异狄氏剂酮、 α -硫丹等有机污染物含量下降小于2%;整体下降幅度较低.钻井一50~100 cm位点六氯苯含量下降36.6%,其余有机污染物含量下降程度均小于10%.钻井一250~300 cm位点 γ -六六六、环氧七氯、甲氧氯、异狄氏剂酮、 α -硫丹有机污染物含量分别下降48.8%、90.2%、28.5%、63.3%、21.4%,其余有机污染物含量下降程度小于10%,整体下降幅度较高.钻井二150~200 cm位点除 α -硫丹含量下降程度为18.8%外,其余有机污染物含量下降程度均大于25%,环氧七氯达到87.45%,整体下降程度为四个位点中最高.深层位点的钻井一250~300 cm与钻井二150~200 cm位点有机污染物含量下降程度比浅层的表层土、钻井一50~100 cm高,除六氯苯外,表层土和钻井一50~100 cm位点其余有机污染物含量的降低率均小于钻井一250~300 cm与钻井二150~200 cm位点.

3 讨论

钻井一50~100 cm位点和钻井二0~50 cm、250~300 cm位点发生硝化反应,且电导率较低,大小在0.03~0.06 S/m;而未发生硝化反应位点中,除钻井一0~50 cm位点外,电导率均较大,超过0.1 S/m(图2、图4,图5),硝化反应在垂向上的分布与电导率呈一定的相关性.有机污染物由于毒性大,对硝化反应具有抑制作用(Gwak *et al.*, 2020; Huiliner *et al.*, 2020).对比图4,图5和附图1知,钻井一50~100 cm位点有机污染物含量相对较低,且有硝化反应发生;钻井一250~300 cm和钻井二150~200 cm位点有机污染物含量较高,且无硝化反应发生,因此推测有机污染物含量是影响硝化反应垂向分布差异的重要因素.此外,有机污染物含量与电导率存在一定的关系,有机污染物含量越高电导率越大(图2),因此推测电导率与硝化反应的相关性是由有机污染物引起.

硝化反应是氨氮转化为硝态氮的过程,整个硝化过程中三氮的变化趋势应为氨氮平衡稳定后逐渐降低,亚硝态氮先升后降,硝态氮逐渐上升后稳定.对比图3、图6可知,实验结束后钻井一0~50 cm沉积物氨氮含量上升12.19 mg/kg,上升比例72.1%;钻井一其他深度沉积物氨氮含量均下降,下降比例约80.0%.其中50~100 cm深度沉积物氨氮含量接近检测下限,水土反应体系溶液中氨氮浓度也接近检测下限(图4),而硝态氮浓度上升到最大值后稳定,说明沉积物中固态氨氮和外加氨氮被微生物利用,其中约86.4%发生硝化反应,约13.6%作为氮源被微生物利用(质量守恒计算);同时 α -六六六、 γ -六六六和六氯苯含量分别下降了9.8%、7.4%和36.6%,这说明硝化反应和氮源至少对六氯苯降解有促进作用(考虑有机污染物挥发影响),因此可以考虑从钻井一50~100 cm深度沉积物中筛选硝化反应和六氯苯共代谢微生物.表层土也观察到显著硝化反应,同时六氯苯、甲氧氯有机污染物含量分别下降了49.4%、36.8%.因此可以考虑从表层土中筛选硝化反应和六氯苯、甲氧氯共代谢微生物.

无机氮除了进行硝化、反硝化、异化还原成铵等反应产生能量外,还能够被微生物作为氮源利用(Larose *et al.*, 2013).实验结束时钻井一的150~200 cm和250~300 cm位点沉积物氨氮含量仍然较

高,大于45 mg/kg,反应溶液中氨氮达到解吸附平衡后浓度大致稳定在9 mg/L(图4),硝态氮浓度下降,说明外加氨氮后硝化反应较弱或未发生,氨氮和硝态氮主要作为氮源被微生物利用。Perrin-Ganier *et al.* (2001)研究发现添加氮磷能够促进土壤中异丙隆降解转化为其他产物。Chen *et al.* (2018)通过对被十溴二苯醚污染沉积物中固氮细菌和氨氧化菌丰度和群落组成变化的研究发现,经过一定时间后,被十溴二苯醚污染的土壤中,氮含量显著减少,并且固氮微生物数量显著增加,而AOA、AOB的潜在硝化速率和丰度均显著降低。王鸿显(2013)研究结果也表明施加新型氮肥能够促进有机污染物的降解。本实验结束后,钻井一250~300 cm位点 γ -六六六、环氧七氯、甲氧氯、异狄氏剂酮、 α -硫丹有机污染物分别下降了48.8%、90.2%、28.5%、63.3%、21.4%。这些结果说明外加氮源可以刺激 γ -六六六、环氧七氯、甲氧氯、异狄氏剂酮、 α -硫丹等有机污染物的降解,但是与硝化反应无关。

有研究称脱氯是氯代有机物降解的重要过程(Middeldorp *et al.*, 2005),依据脱氯反应的电子得失情况,可分成氧化脱氯和还原脱氯。许多细菌被发现能够在厌氧条件下通过脱氯来协同代谢OCPs(Baczynski *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2014)。高氯代有机物在有氧情况不易被微生物降解(Bashir *et al.*, 2013),因为 Cl^- 会抑制双加氧酶对苯环的破坏,使微生物对高氯代有机物的降解作用和速率小于低氯代有机物。对比实验前后有机污染物含量变化,发现硝化作用可能对六氯苯和甲氧氯含量下降有促进作用,对其他有机氯污染物降解作用不明显,与前人的研究结果较为一致。推测表层土和钻井一50~100 cm对六氯苯及甲氧氯的降解作用可能是由于沉积物中存在少量能同时发生硝化反应和六氯苯及甲氧氯降解的微生物,同时外加氨氮的投加在一定程度上可能也刺激了六氯苯和甲氧氯的降解。

实验结束时(反应30 d)钻井二其他深度沉积物中氨氮含量均在3 mg/kg以下,与起始值相比下降十分明显,并且反应体系的溶液氨氮浓度接近检测下限(图5),说明沉积物原有氨氮通过解吸附进入溶液中继而微生物利用,而外加氨氮同样被微生物作为氮源消耗。钻井二150~200 cm深度沉积物未观察到硝化反应发生但是氨氮作为氮源被消耗(图5和图6),而有机污染物 γ -六六六、环氧七氯、甲

氧氯、异狄氏剂酮、 α -硫丹分别下降了55.8%、87.4%、28.7%、32.1%、18.8%,与钻井一250~300 cm有机污染物降低程度相当。这些结果说明外加氮源可以促进 γ -六六六、环氧七氯、甲氧氯、异狄氏剂酮、 α -硫丹等有机污染物的降解。

4 结论

(1) 受污染湖泊不同钻井不同深度沉积物中硝化反应动力学过程差异大,受污染湖泊沉积物中硝化反应存在明显的非均质性特征。

(2) 外加氮源明显促进了沉积物中有机污染物含量下降,部分沉积物中可能存在硝化反应和有机污染物共代谢途径。

致谢:本研究由“江汉平原典型湖区复合污染物通量变化和迁移转化特征与修复机理(No. CUGCJ1702)”项目资助。

附件见本刊官网(www.earth-science.net)。

References

- Baczynski, T. P., Pleissner, D., Grotenhuis, T., 2010. Anaerobic Biodegradation of Organochlorine Pesticides in Contaminated Soil: Significance of Temperature and Availability. *Chemosphere*, 78(1): 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.058>
- Bashir, S., Fischer, A., Nijenhuis, I., et al., 2013. Enantioselective Carbon Stable Isotope Fractionation of Hexachlorocyclohexane during Aerobic Biodegradation by *Sphingobium* Spp. *Environmental Science & Technology*, 47(20): 11432–11439. <https://doi.org/10.1021/es402197s>
- Chen, J., Wang, P. F., Wang, C., et al., 2018. Effects of Decabromodiphenyl Ether and Planting on the Abundance and Community Composition of Nitrogen-Fixing Bacteria and Ammonia Oxidizers in Mangrove Sediments: a Laboratory Microcosm Study. *Science of the Total Environment*, 616/617: 1045–1055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.214>
- Chen, Y., Lei, K., Du, Y., et al., 2021. Identification of Degradation Process of Chenhu Wetland in the Past 50 Years. *Earth Science*, 46(2): 661–670 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, N., Liu, L. S., Hou, Z. L., et al., 2021. Pollution Characteristics and Risk Assessment of Surface Sediments in the Urban Lakes. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(17): 22022–22037. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11831-8>

- Du, L., Li, W. B., Yang, X., et al., 2020. Differences in Vertical Variation Characteristics of Planktonic Bacterial Communities in the Water Body of Dalinuoer Lake in Summer. *Earth Science*, 45(5): 1818–1829 (in Chinese with English abstract).
- Gelda, R. K., Brooks, C. M., Effler, S. W., et al., 2000. Interannual Variations in Nitrification in a Hypereutrophic Urban Lake: Occurrences and Implications. *Water Research*, 34(4): 1107–1118. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00265-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00265-1)
- Gwak, J. H., Jung, M. Y., Hong, H., et al., 2020. Archaeal Nitrification is Constrained by Copper Complexation with Organic Matter in Municipal Wastewater Treatment Plants. *The ISME Journal*, 14(2): 335–346. <https://doi.org/10.1038/s41396-019-0538-1>
- Huang, X. F., Feng, Y., Hu, C., et al., 2016. Mechanistic Model for Interpreting the Toxic Effects of Sulfonamides on Nitrification. *Journal of Hazardous Materials*, 305: 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.037>
- Huilinir, C., Fuentes, V., Esposito, G., et al., 2020. Nitrification in the Presence of Sulfide and Organic Matter in a Sequencing Moving Bed Biofilm Reactor (SMBBR) with Zeolite as Biomass Carrier. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(1): 173–182. <https://doi.org/10.1002/jctb.6219>
- Keener, W. K., Arp, D. J., 1993. Kinetic Studies of Ammonia Monooxygenase Inhibition in *Nitrosomonas Europaea* by Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in an Optimized Whole-Cell Assay. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(8): 2501–2510. <https://doi.org/10.1128/aem.59.8.2501-2510.1993>
- Keener, W. K., Arp, D. J., 1994. Transformations of Aromatic Compounds by *Nitrosomonas Europaea*. *Appl Environ Microbiol*, 60(6): 1914–1920. <https://doi.org/10.1128/aem.60.6.1914-1920.1994>
- Kim, Y. M., Park, D., Lee, D. S., et al., 2008. Inhibitory Effects of Toxic Compounds on Nitrification Process for Cokes Wastewater Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3): 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.065>
- Larose, C., Dommergue, A., Vogel, T. M., 2013. Microbial Nitrogen Cycling in Arctic Snowpacks. *Environmental Research Letters*, 8(3): 035004. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/035004>
- Lauchnor, E. G., Semprini, L., 2013. Inhibition of Phenol on the Rates of Ammonia Oxidation by *Nitrosomonas Europaea* Grown under Batch, Continuous Fed, and Biofilm Conditions. *Water Research*, 47(13): 4692–4700. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.052>
- Li, G., Han, Z. W., Shen, C. H., et al., 2019. Distribution Characteristics and Causes of Nitrate in Water Bodies of a Typical Karst Small Watershed: a Case Study of the HouZhai River Basin in Puding. *Earth Science*, 44(9): 2899–2908 (in Chinese with English abstract).
- Li, X., Kapoor, V., Impelliteri, C., et al., 2016. Measuring Nitrification Inhibition by Metals in Wastewater Treatment Systems: Current State of Science and Fundamental Research Needs. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(3): 249–289. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1085234>
- Middeldorp, P. J. M., Doesburg, W., Schraa, G., et al., 2005. Reductive Dechlorination of Hexachlorocyclohexane (HCH) Isomers in Soil under Anaerobic Conditions. *Biodegradation*, 16(3): 283–290. <https://doi.org/10.1007/s10532-004-1573-8>
- Niu, Y., Jiang, X., Wang, K., et al., 2020. Meta Analysis of Heavy Metal Pollution and Sources in Surface Sediments of Lake Taihu, China. *Science of the Total Environment*, 700: 134509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134509>
- Perrin-Ganier, C., Schiavon, F., Morel, J. L., et al., 2001. Effect of Sludge-Amendment or Nutrient Addition on the Biodegradation of the Herbicide Isoproturon in Soil. *Chemosphere*, 44(4): 887–892. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00283-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00283-6)
- Skotnicka-Pitak, J., Khunjar, W. O., Love, N. G., et al., 2009. Characterization of Metabolites Formed during the Biotransformation of 17 α -Ethinylestradiol by *Nitrosomonas Europaea* in Batch and Continuous Flow Bioreactors. *Environmental Science & Technology*, 43(10): 3549–3555. <https://doi.org/10.1021/es8026659>
- Sun, M. M., Ye, M., Kengara, F. O., et al., 2014. Response Surface Methodology to Understand the Anaerobic Biodegradation of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Contaminated Soil-Significance of Nitrate Concentration and Bioaccessibility. *Journal of Soils and Sediments*, 14(9): 1537–1548. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0912-6>
- Sverdrup, L. E., Ekelund, F., Krogh, P. H., et al., 2002. Soil Microbial Toxicity of Eight Polycyclic Aromatic Compounds: Effects on Nitrification, the Genetic Diversity of Bacteria, and the Total Number of Protozoans. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(8): 1644–1650. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210815>
- Tran, N. H., Hu, J. Y., Ong, S. L., 2013a. Simultaneous Determination of PPCPS, EDCs, and Artificial Sweeteners in Environmental Water Samples Using a Single-Step

- SPE Coupled with HPLC-MS/MS and Isotope Dilution. *Talanta*, 113: 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.072>
- Tran, N. H., Urase, T., Ngo, H. H., et al., 2013b. Insight into Metabolic and Cometabolic Activities of Autotrophic and Heterotrophic Microorganisms in the Biodegradation of Emerging Trace Organic Contaminants. *Bioresource Technology*, 146: 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>
- Wang, H. X., Cao, W., Zhu, X. E., 2013. Effect of new nitrogen fertilizer on the degradation of organic pollutants in soil. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 41(10): 292–294 (in Chinese)
- Xu, Y. F., Yuan, Z. G., Ni, B. J., 2016. Biotransformation of Pharmaceuticals by Ammonia Oxidizing Bacteria in Wastewater Treatment Processes. *Science of the Total Environment*, 566/567: 796–805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.118>
- Yan, F., Liu, C. L., Wei, B. W., 2019. Evaluation of Heavy Metal Pollution in the Sediment of Poyang Lake Based on Stochastic Geo-Accumulation Model (SGM). *Science of the Total Environment*, 659: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.311>
- Zhang, H. C., Yan, Z. S., Jiang, H. L., et al., 2016. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments and Its Influencing Factors. *Environmental Science and Technology*, 39(01): :53–59+100 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, P., Pan, X. M., Wang, Q. Y., et al., 2020. Toxic Effects of Heavy Metals on the Freshwater Benthic Organisms in Sediments and Research on Quality Guidelines in Poyang Lake, China. *Journal of Soils and Sediments*, 20(10): 3779–3792. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02700-5>
- Zhu, A. X., Liu, P. Y., Gong, Y. C., et al., 2020a. Residual Levels and Risk Assessment of Tetrabromobisphenol a in Baiyang Lake and Fuhe River, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 200: 110770. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110770>
- Zhu, T. T., Wang, X. P., Lin, H., et al., 2020b. Accumulation of Pollutants in Proglacial Lake Sediments: Impacts of Glacial Meltwater and Anthropogenic Activities. *Environmental Science & Technology*, 54(13): 7901–7910. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01849>

附中文参考文献

- 陈钰, 雷琨, 杜尧, 等, 2021. 沉湖湿地近50年退化过程识别. *地球科学*, 46(2): 661–670.
- 杜蕾, 李文宝, 杨旭, 等, 2019. 达里诺尔湖夏季水体浮游细菌群落垂向变化特征差异. *地球科学*, 45(5): 1818–1829.
- 李耕, 韩志伟, 申春华, 等, 2019. 典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因:以普定后寨河流域为例. *地球科学*, 44(9): 2899–2908.
- 王鸿显, 曹文, 朱星儿, 2013. 新型氮肥对土壤中有机污染物降解的影响. *江苏农业科学*, 41(10): 292–294.
- 张海晨, 晏再生, 江和龙, 等, 2016. 湖泊沉积物中多环芳烃生物降解及其影响因素. *环境科学与技术*, 39(1): 53–59+100.