

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023051001

CSTR:32061.14.hjhx.2023051001

全爽, 刘健, 张鹏飞, 等. 三种组合基质垂直潜流人工湿地对微污染河水的净化效果[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3698-3706.

QUAN Shuang, LIU Jian, ZHANG Pengfei, et al. Purification effect of three combined substrate vertical subsurface flow constructed wetlands on slightly polluted river water [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3698-3706.

三种组合基质垂直潜流人工湿地对微污染河水的净化效果*

全爽^{1,2} 刘健¹ 张鹏飞² 展巨宏^{2,3}** 张佩¹ 纪兴华¹ 魏炜¹

(1. 中咨海外咨询有限公司, 北京, 100048; 2. 苏州清氧环境科技有限公司, 苏州, 215163;
3. 清华苏州环境创新研究院, 苏州, 215163)

摘要 构建了建筑垃圾、铁碳和火山岩负载纳米氧化铝的3种组合基质填料的垂直潜流人工湿地, 比较了组合填料湿地和单一填料湿地对模拟微污染河水中COD、氨氮和总磷的净化效果, 进一步评估了组合填料湿地对氟化物和12种药品及个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的降解效果. 结果显示, 6个月的实验期内, 在COD、氨氮和总磷进水浓度分别为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 组合填料湿地具有更全面的污染物净化能力, 对COD、氨氮和总磷的平均去除率分别达到82.9%、86.6%、67.4%, 出水均可达到地表Ⅲ类水质标准以上. 此外, 组合填料湿地对氟化物的平均去除率为18.6%, 对12种PPCPs的降解效果差异明显. 微生物群落的宏基因组学分析显示, 变形菌门(Proteobacteria)均是不同填料湿地微生物系统里的优势菌门, 而属水平下的种群丰度在各系统中有明显差异. 组合填料中除了优势菌种外, 还发现了丰度较高的放线菌门(Actinobacteria), 以及细杆菌属(Microbacterium)和噬氢菌属(Hydrogenophaga). 同时, 氮代谢基因丰度和磷代谢基因丰度均在组合填料湿地中最高, 表明组合填料湿地系统中具有更丰富的微生物群落环境, 这也解释了该系统对不同污染物均有较好的净化效果的原因.

关键词 人工湿地, 永定河, 组合填料, 宏基因组学分析.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Purification effect of three combined substrate vertical subsurface flow constructed wetlands on slightly polluted river water

QUAN Shuang^{1,2} LIU Jian¹ ZHANG Pengfei² ZHAN Juhong^{2,3}**
ZHANG Pei¹ JI Xinghua¹ WEI Wei¹

(1. CIECC Overseas Consulting Co., Ltd., Beijing, 100048, China; 2. Suzhou Tsingyang Environmental Technology Co. Ltd. Suzhou, 215163, China; 3. Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou, 215163, China)

Abstract A vertical subsurface flow constructed wetland with construction waste, iron-carbon and volcanic rock loaded nano-alumina was constructed. The purification effects of the combined substrate wetland and the single substrate wetland on COD, ammonia nitrogen and total phosphorus in simulated micro-polluted river water were compared, and the degradation effects of the combined substrate wetland on fluoride and 12 kinds of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) were further evaluated. The results indicated that during the 6 month experimental period, the combined substrate wetland exhibited comprehensive pollutant removal capabilities when the

2023年5月10日收稿(Received: May 10, 2023).

* 北京市科技计划项目(Z191100006919003)资助.

Supported by Beijing Science and Technology Plan Project (Z191100006919003).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: juhong.zhan@tsinghua-riet.com

influent concentrations of COD, ammonia nitrogen, and total phosphorus were $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The average removal efficiencies for COD, ammonia nitrogen, and total phosphorus were found to be 82.9%, 86.6%, and 67.4%, respectively. The effluent quality met or exceeded the Surface Water Quality Class III standard. In addition, the average fluoride removal rate of the combined substrate wetland was 18.6%, and the degradation effect of the 12 kinds of PPCPs was significantly different. Metagenomic analysis of microbial communities has shown that Proteobacteria is the dominant phylum in different substrate wetland microbial systems, and the population abundance at the genus level is significantly different in each system. In addition to dominant bacteria, Actinobacteria, Microbacterium and Hydrogenophaga were found to be abundant in the combined substrate. At the same time, the abundance of nitrogen metabolism genes and phosphorus metabolism genes were the highest in the combined substrate wetland, indicating that the combined substrate wetland system has a richer microbial community environment, which also explains why the system has a better purification effect on different pollutants.

Keywords constructed wetland, Yongding river, combined substrate, metagenomics analysis.

永定河是京津冀区域重要的水源涵养区和生态屏障,更被誉为北京的“母亲河”。永定河综合治理与生态修复工作自 2017 年启动以来,通过大规模生态补水工程的实施,地下水回补效果明显,生物多样性持续增加,全年Ⅲ类水质及以上河长占到评价河长的 67.4%,水质提升明显^[1]。然而永定河流域仍有近 10% 的河长为 V 类水质,下游区域(永定河北京段)由于受官厅水库库区水质的影响,氟化物和 COD 指标超标现象频繁出现,超标率分别达到 21.6% 和 38.8%^[2]。此外,近年来河流痕量新污染物的生态环境风险也引起广泛关注^[3-4]。

针对此类微污染河水的水质净化和提升,人工湿地因其工艺简单,建设价格低廉,除污效能优良,绿色环境友好等特点而被广泛应用^[5-9]。近年来,随着国家新污染物治理行动方案的提出,人工湿地用于新污染物的净化效果也被广泛研究^[10-11]。湿地基质作为人工湿地的重要组成部分,很大程度上决定了出水水质的好坏。它一方面通过过滤、沉淀、吸附等方式直接去除污染物,另一方面它为植物和微生物的生长提供生存的介质,从而间接去除污染物^[12]。越来越多的学者发现,单一的湿地基质难以满足对水质各个指标的同时净化,而对人工湿地基质进行合理的组配可以有效地提高人工湿地的整体处理效果并减少运行成本^[12-15]。人工湿地的构建类型也是影响湿地净化水体的重要因素。表面流人工湿地和水平潜流人工湿地往往受限于占地面积较大和受低温影响较大等原因,并不适用于北京等用地紧张的北方城市,垂直潜流人工湿地则因其污染物去除率高且出水水质稳定的特点被更多人认可^[16-18]。

课题组前期研究发现,建筑垃圾填料、铁碳填料和火山岩负载纳米氧化铝填料(简称“纳米填料”)在实际工程示范中均展示了较好的脱氮除磷效果。基于此,本研究选取这 3 种新型的填料基质,以模拟永定河 V 类水水体为处理对象,构建了垂直潜流人工湿地系统,比较了 3 种基质单一使用和组合使用时对 COD、氨氮、总磷的净化效果,在此基础上,评估了组合填料湿地对氟化物和 12 种 PPCPs(分别为双氯芬酸、酮洛芬、吉非罗齐、卡马西平、吡啶美辛、甲芬那酸、苯扎贝特、布洛芬、美托洛尔、普萘洛尔、咖啡因、对乙酰氨基酚)的净化效果。进一步通过宏基因组学对不同实验组进行了微生物群落和功能基因的分析,以解释系统净化效果与微生物群落之间的关系。研究结果将客观评估 3 种基质作为湿地填料的可行性,同时为修复北方敏感区域微污染河水提供方案对策和技术支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 填料与植物的选择

本研究选取的建筑垃圾填料和铁碳填料由北京清水永续环保科技有限公司提供。其中,建筑垃圾填料是先将大块建筑垃圾经过机械破碎后,采用载体结合法将微生物负载在填料表面而成,其主要成分为硅酸盐、铝酸盐等。铁碳填料是以零价铁、粉末活性炭为主要原材料以一定比例混合后烧制而成。

纳米填料由迈海(苏州)环保科技有限公司提供,其是将纳米级的铝基材料颗粒紧密地附着在火山岩颗粒表面而成.另外选择常用的沸石填料(购买自淘宝平台:灵寿县鑫源矿产品有限公司)作为对照组,四种填料的基本物理指标见表1.考虑到北方冬季温度较低,湿地植物选取了较为耐寒的菖蒲.

表 1 四种填料的物理指标

Table 1 Physical parameters of four substrates

填料种类 Substrate type	孔容积/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) Pore volume	孔隙率/% Porosity	粒径/mm Partical size
沸石	0.052	10.23	6—12
建筑垃圾	0.155	28.20	8—16
火山岩负载纳米氧化铝	0.243	39.03	8—12
铁碳	0.228	47.02	15—25

1.2 垂直潜流人工湿地的构建

整个实验在清华苏州环境创新研究院中试基地内完成.实验装置采用加厚型有机玻璃圆柱,内径 30 cm,壁厚 1 cm,高度 60 cm,有效高度 50 cm,超高 10 cm,有效容积 35 L.在 50 cm 的有效高度内,从下而上分别是 5 cm 的底部支撑层,45 cm 的中间填料层,5 cm 的顶部覆盖层,在覆盖层种植 4 株具有相同株龄、相同植貌特征的菖蒲.其中底部支撑层由粗砾石填充;中间填料层为所选 3 种填料的单一或者组合填充;顶部覆盖层由细砾石填充.另外分别在距底部 5 cm 和 25 cm 的一侧侧壁上设置球阀和管堵装置,球阀处即为取水样口(内径 1 cm),管堵处(内径 5 cm)即为采集基质口.另在超高层 5 cm 处设置溢流口(内径 1 cm).由于实验在室内进行,所以湿地装置上方均布置日光灯模拟光照,每天光照时间 12 h.

实验共设置 5 组垂直潜流人工湿地装置(装置 1:沸石填料(对照组);装置 2:建筑垃圾填料;装置 3:纳米填料;装置 4:铁碳填料;装置 5:组合填料(填料自上而下分别为建筑垃圾填料、纳米填料、铁碳填料,每种填料各 1/3 层).实验用水采用人工配制的污水模拟永定河水水质,根据准 V 类地表水水质标准,用自来水进行配制,所用到的药品为磷酸二氢钾、氯化铵、葡萄糖等.配制好的污水 COD 浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总磷浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.配制好的污水通过蠕动泵(表面水力负荷 $0.25\text{ m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$)进入湿地装置的超高层内进行布水,水体经填料基质后由底部出水口排出,装置示意图见图 1.正式实验自 2022 年 4 月 1 日起,至 2022 年 9 月 30 日结束,共 6 个月时间.

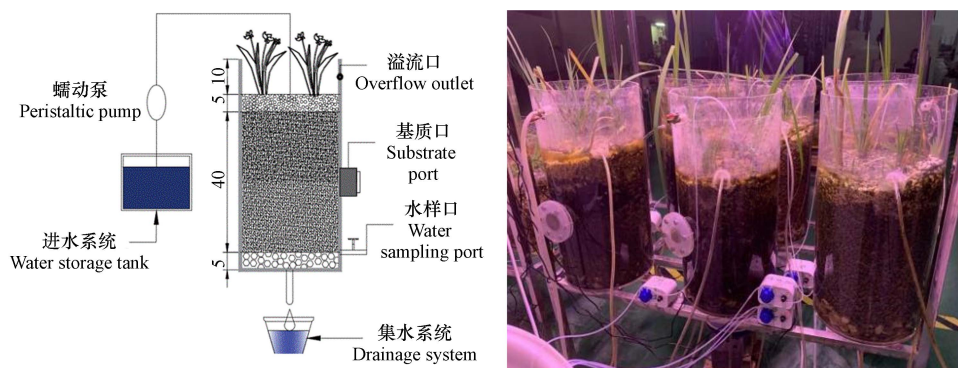


图 1 垂直潜流湿地示意图和实物图

Fig.1 Schematic diagram and real picture of the vertical subsurface flow wetland.

组合填料湿地对氟化物和 PPCPs 的降解实验在上述实验结束 1 个月后进行,为期 3 d,期间湿地系统一直保持正常运行状态.然后在上述模拟污水的基础上,添加了氟化钠和双氯芬酸、酮洛芬、吉非罗齐、卡马西平、吡罗美辛、甲芬那酸、苯扎贝特、布洛芬、美托洛尔、普萘洛尔、咖啡因、对乙酰氨基酚等 12 种 PPCPs.配制好的污水中氟化物浓度为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,12 种 PPCPs 的浓度为 $2.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.实验前两天连续通入上述模拟污水,第 3 天每隔 2 h 取 1 次样品,共取 4 次样品进行检测,并取平均值进行分析.

1.3 检测方法和数据分析

COD、氨氮、总磷和氟化物的测定均采用水和废水监测分析方法(第四版)所述的国标方法进行检

测;孔容积、孔隙率和粒径的测定由全自动压汞仪(麦克 AutoporeV 9620)进行检测;12种 PPCPs的测定由液相色谱质谱联用仪(安捷伦 1260-6470)进行检测^[19].宏基因组测试是将生物样品在干冰保存条件下送至深圳微科盟科技集团有限公司进行检测.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同填料湿地对 COD、氨氮和总磷的净化效果

在6个月的实验周期内,不同填料湿地对COD、氨氮和总磷的净化效果见图2.结果显示,在进水COD浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所测试的3种单一填料或3种组合填料湿地的出水COD浓度均低于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到地表水I类水质标准($\text{COD}\leq 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).对照组沸石填料湿地的COD出水也可降至 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下(见图2a),达到地表水III类水质标准($\text{COD}\leq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).不同填料组对COD的去除率从高到低排列顺序为:组合填料(82.9%)>铁碳填料(81.8%)>纳米填料(79.1%)>建筑垃圾填料(75.4%)>沸石填料(53.6%).

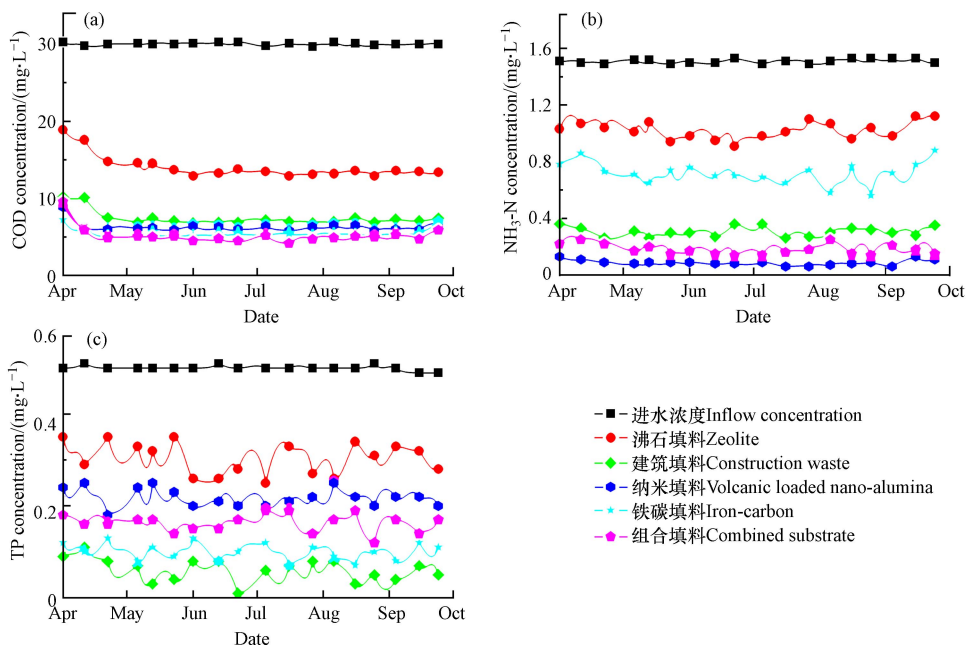


图2 不同填料湿地对各污染物的净化效果

(a)COD, (b) NH₃-N, (c)TP

Fig.2 Purification effect of different substrate wetlands on various pollutants.

由图2b所示,在进水氨氮浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所测试的3种单一填料或3种组合填料湿地的出水氨氮浓度有明显差异.其中,建筑垃圾填料、纳米填料和组合填料湿地的出水氨氮浓度均低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水II类水质标准.铁碳填料湿地出水氨氮浓度低于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水III类水质标准(氨氮 $\leq 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).对照组沸石填料湿地的出水氨氮浓度在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上下浮动,可达到地表水IV类水质标准(氨氮 $\leq 1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).不同填料组对氨氮的去除率从高到低排列顺序为:纳米填料(94.4%)>组合填料(86.6%)>建筑垃圾填料(79.6%)>铁碳填料(52.6%)>沸石填料(31.5%).

由图2c所示,在进水总磷浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所测试的3种单一填料或3种组合填料湿地的出水总磷浓度也有明显差异.其中,铁碳填料湿地的出水总磷浓度基本低于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水II类水质标准.组合填料和纳米填料湿地出水总磷浓度低于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水III类水质标准.建筑垃圾填料湿地的出水总磷浓度低于 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水IV类水质标准.对照组沸石填料的出水总磷浓度低于 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达到地表水V类水质标准.不同填料组对总磷的去除率从高到低排列顺序为:建筑垃圾填料(89.2%)>铁碳填料(80.3%)>组合填料(67.4%)>纳米填料(56.9%)>沸石填料(39.6%).

综上所述,3种填料的组合后对COD、氨氮和总磷的净化效果整体性更好,这也与前人的研究结果一致^[12-13,20],即基质的组合可以给微生物提供更加多样性的生长环境,同时基质之间产生的优势互补作用可以进一步提高污水中污染物的去除效果.此外,本研究所选取的3种填料的平均孔体积和孔隙率分别是对照组沸石填料的4.2倍和3.8倍,因此这更有利于微生物在其表面的生长和附着,从而达到更好的水质净化效果.同时,更高的孔隙率可改善湿地透水性能,减少堵塞发生.值得注意的是,在4月到9月的实验周期内,不同填料的湿地均不同程度的表现出在5月至8月期间对各污染物的净化效果更好,这应该归因于在此期间,水温和气温都相对较高,湿地系统内微生物和植物的活性更高,而在4月到5月期间,湿地系统处于初期运行阶段,植物正在适应新的环境,系统内还未有效挂膜,因此对各污染物去除效果相对较差.

2.2 组合填料湿地对氟化物和 PPCPs 的净化效果

在“2.1”节模拟废水的基础上,增加了氟化物和12种PPCPs,单独评估了组合填料湿地对氟化物和PPCPs的净化效果,见图3.结果显示,在进水氟化物浓度为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,组合填料湿地对氟化物的去除率为18.6%,出水浓度接近 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,基本达到地表水Ⅲ类水质标准,去除率相比文献中报道的结果略低.Yao等^[21]研究了钙基的填料湿地对氟化物的去除效果和影响因素,在进水氟化物浓度 $3.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,钙基填料湿地可达到33%的去除率.但值得注意的是,随着湿地处理时间的延长,出水中氟化物浓度有逐渐升高的趋势,并在约50d的实验后,出水中氟化物浓度开始高于进水浓度,这主要归因于基质填料中累积的氟化物向水体中释放的作用.因此,本研究仅在短期内对组合填料湿地对氟化物的净化效果进行了测试,而填料长期对氟化物的净化效果仍需进一步进行研究和评估.

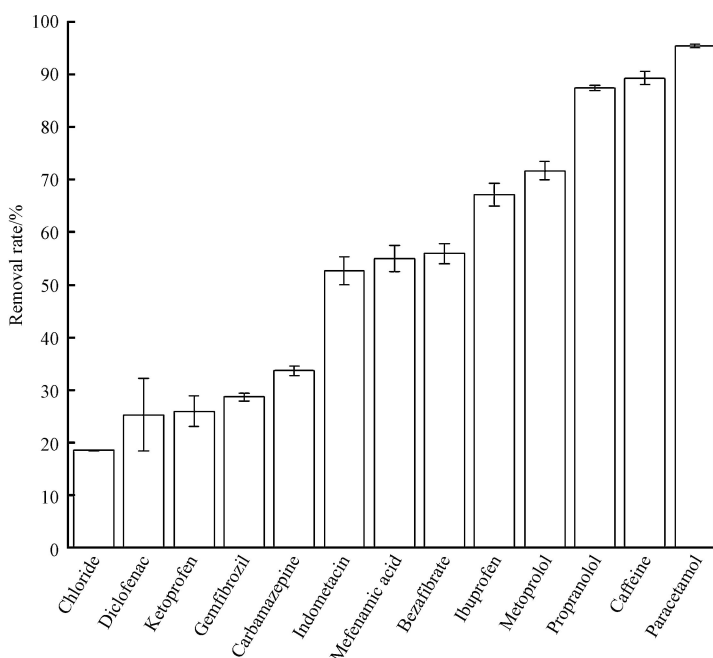


图3 组合填料湿地对氟化物和12种PPCPs的净化效果

Fig.3 Purification effect of combined substrate wetland on fluoride and 12 kinds of PPCPs.

组合填料湿地对12种PPCPs的去除率有明显差异.双氯芬酸、酮洛芬、吉非罗齐和卡马西平4种PPCPs的去除率在25%—35%之间,去除效果相对较差.吲哚美辛、甲芬那酸、苯扎贝特、布洛芬和美托洛尔5种PPCPs的去除率在50%—75%之间,去除效果中等.普萘洛尔、咖啡因和对乙酰氨基酚3种PPCPs的去除率在85%—95%之间,去除效果最好.该结果与Matamoros等^[22-23]的部分研究结果一致,即垂直潜流人工湿地对多种PPCPs均有较好的去除效果,除了卡马西平、氯贝酸和双氯芬酸去除率相对较低外,咖啡因、布洛芬等PPCPs的去除率均能达到80%以上.此外,不同物质的去除率随季节的变化影响较大^[11,24],如Reyes-Contreras等^[25]研究发现湿地在夏季时对咖啡因、酮洛芬、三氯生等的去除率为70%—85%,而在冬季时咖啡因的去除率可保持在80%以上,但其他几种PPCPs的去除

率仅约 30%—50%。这主要是由于微生物利用有机污染物进行代谢的效率在较高温度下会更高。本研究的实验是在江苏苏州 11 月份进行, 因此温度也是导致双氯芬酸、酮洛芬、吉非罗齐和卡马西平 4 种 PPCPs 去除率较低的主要原因。

2.3 微生物群落分析

2.3.1 门和属水平下不同填料湿地的微生物群落结构

由图 4a 所示, 变形菌门(Proteobacteria)是各微生物系统里的优势菌门, 分别占沸石填料、建筑垃圾填料、纳米填料、铁碳填料和组合填料微生物系统总丰度的 85.6%、80.9%、80.9%、91.6% 和 66.1%, 其次是放线菌门(Actinobacteria)以及拟杆菌门(Bacteroidetes), 研究结果与多位学者的结果一致^[26-27]。变形菌门包含许多与有机物和无机物代谢相关的菌属, 在污染物的降解以及污水脱氮方面起到重要的作用, 且大多数聚磷菌都属于变形菌门, 在厌氧缺氧条件下, 可利用葡萄糖等小分子物质进行脱氮除磷^[28]。同时, 变形菌门中包含硝化菌属和绝大多数的反硝化菌属, 如在本研究中检测出的多种反硝化菌属: 假单胞菌属(*Pseudomonas*)、陶厄氏菌属(*Thauera*)、食酸菌属(*Acidovorax*)、根瘤菌属(*Rhizobium*)、噬氢菌属(*Hydrogenophaga*)等, 见图 4b。值得注意的是, 组合填料中除了优势的变形菌门外, 还有丰度为 17.5% 和 13.5% 的放线菌门和未命名的菌门, 反映出组合填料中具有更丰富的微生物群落环境。

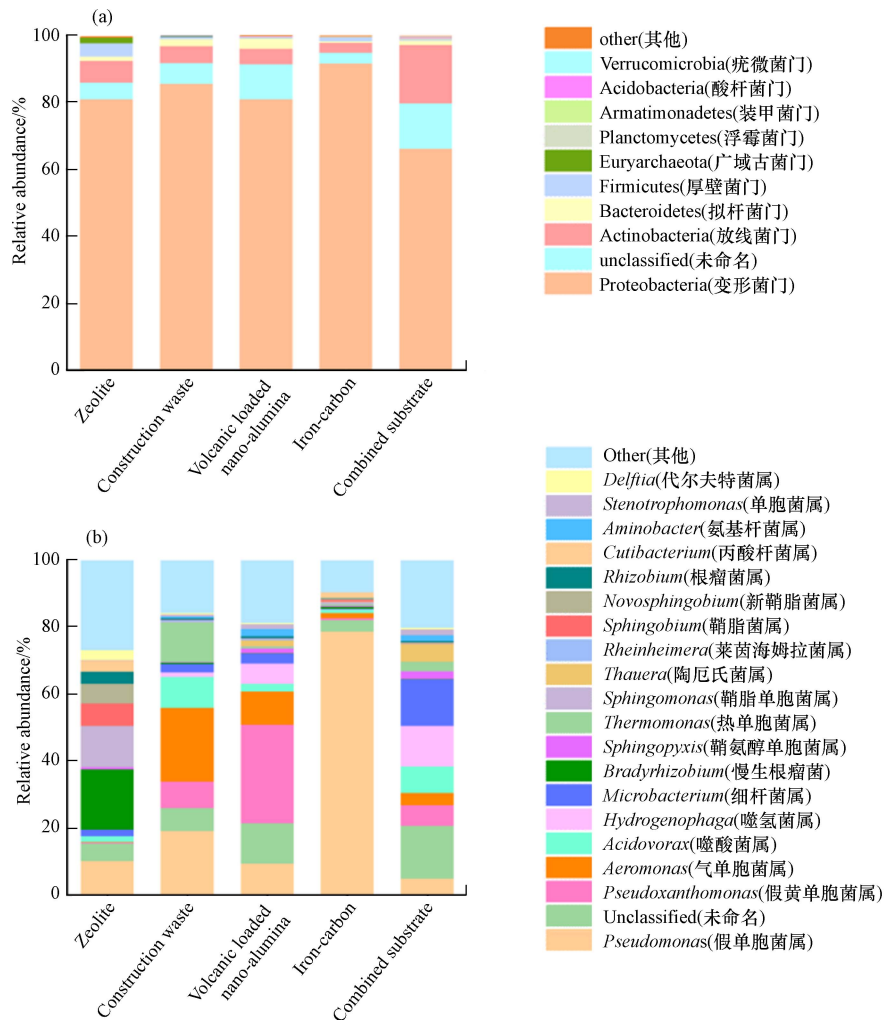


图 4 门(a)和属(b)水平下不同填料湿地的细菌群落结构

Fig.4 Composition of bacterial community collected from the different substrate wetland at the phylum(a) and genus(b) levels

与门水平下的微生物群落结构相对单一相比, 属水平下的种群丰度在各样本中有明显差异。沸石填料湿地的优势菌属为假单胞菌属(*Pseudomonas*, 10.2%)、慢生根瘤菌属(*Bradyrhizobium*, 18.0%)、鞘

氨醇单胞菌属(*Sphingomonas*, 12.3%)、鞘酯菌属(*sphingobium*, 12.4%), 但其中慢生根瘤菌和鞘氨醇单胞菌属与系统中氮磷代谢无关, 因此也体现在其对氮磷的净化效果明显低于其他填料组. 建筑垃圾填料湿地的优势菌属为气单胞菌属(*Aeromonas*, 21.9%)、假单胞菌属(19.1%)、热单胞菌属(*Thermomonas*, 12.0%)、食酸菌属(*Acidovorax*, 9.3%), 四种菌属均与污水系统中生物脱氮除磷有关. 纳米填料湿地的优势菌属为假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas*, 29.4%)、气单胞菌属(9.9%)、假单胞菌属(9.5%), 其中假黄单胞菌属被推测可能参与氨基酸的转运和代谢、细胞壁/膜生物合成、能力产生和转化以及糖类代谢和转化等^[29]. 铁碳填料湿地的优势菌属为假单胞菌属(78.7%), 其他菌属丰度较小. 组合填料湿地的微生物总体丰度比较平均, 优势菌属为细杆菌属(*Microbacterium*, 13.8%)、噬氢菌属(*Hydrogenophaga*, 12.8%), 其中细杆菌属被认为可以显著促进体系内土著脱氮除磷功能菌株的生长, 进而促进脱氮除磷的效果^[30]. 噬氢菌属是兼性自养微生物, 与反硝化过程有关, 其可以有效地进行深度脱氮^[31].

2.3.2 氮磷代谢功能基因分析

根据 KEGG 数据库氮代谢通路基因集分析, 不同基质填料湿地中丰度排名前十的氮代谢基因见图 5a. 结果显示, 氮代谢基因丰度在组合填料中最高, 其次分别是建筑垃圾填料、纳米填料、铁碳填料和沸石填料. 其中谷氨酰胺合成酶(GULU、*glnA*)在 5 个样品中丰度最高, 其作用主要是参与谷氨酰胺的合成, 它是氮代谢的关键酶^[32], 其次分别为同化型硝酸还原酶催化亚基(*nasA*)、谷氨酸合成酶(*gltB*)、氮酸酯单加氧酶(*npd*、*ncd2*)、碳酸酐酶(*cynT*、*can*)、硝酸盐/亚硝酸盐转运蛋白(NRT、*nark*). 此外, 各个样本的硝化过程中发现少量参与氨氮转化为羟胺过程的编码氨单加氧酶的 *amoA* 和 *amoC* 基因, 以及参与亚硝酸盐氧化的 *nrxA* 和 *nrxB* 功能基因. 而样本中发现多个反硝化功能基因, 分别是编码硝酸盐还原酶(*nar*)的功能基因: *narG*、*narH*、*narI*、*narK* 以及 *narV*; 编码周质异化硝酸盐还原酶(*nap*)的功能基因: *napA* 和 *napB*; 编码亚硝酸盐还原酶的功能基因: *nirK*、*nirS*; 编码一氧化氮还原酶的功能基因 *norB* 和 *norC* 以及编码氧化亚氮还原酶的 *norZ*. 经过分析, 5 个样本中反硝化过程涉及到的功能基因明显多于硝化过程, 且基因丰度也明显高于硝化过程. 参与反硝化过程的基因丰度在 5 个样本中的排序为: 组合填料>纳米填料>建筑垃圾填料>沸石填料>铁碳填料, 参与同化硝酸盐还原过程的基因丰度在 5 个样本中排序为: 纳米填料>建筑垃圾填料>组合填料>铁碳填料>沸石填料. 这也解释了纳米填料、组合填料和建筑垃圾填料具有更好脱氮效果的原因.

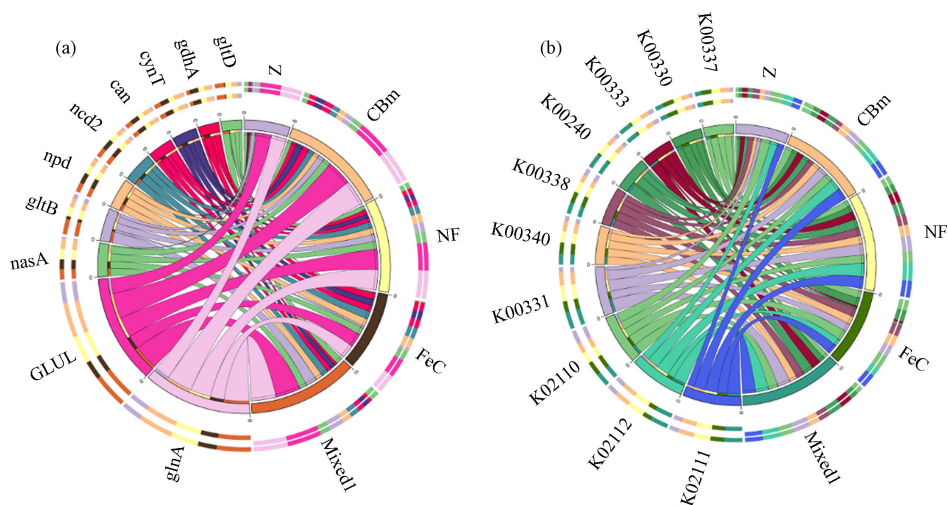


图 5 不同填料湿地中(a)氮代谢和(b)磷代谢相关功能基因

Fig.5 Functional genes related to nitrogen (a) and phosphorus (b) metabolism in different substrate wetland.

根据 KEGG 数据库磷代谢通路基因集分析, 不同基质填料湿地中丰度排名前十的磷代谢基因见图 5b. 结果显示, 磷代谢基因丰度在组合填料中最高, 其次分别是纳米填料、建筑垃圾填料、铁碳填料和沸石填料. 其中 K00330、K00331、K00333、K00337、K00338、K00340 是编码 NADH-醌氧化还原酶的基因, K00240 是编码琥珀酸脱氢酶的基因. 这两种功能基因都位于电子传递链上, 与 ATP 的合成有关, 而 ATP 的合成需要磷酸盐作原料, 是系统中磷酸盐消耗的重要途径^[33]. 值得注意的是, K02110、

K02111、K02112 是编码 F 型 ATP 酶的功能基因,且丰度最高,F 型 ATP 酶分布于细菌细胞质膜、线粒体内膜和叶绿体类囊体膜上,顺浓度梯度转运 H⁺,并在此过程中释放能量用于 ATP 的合成.铁碳填料和建筑垃圾填料也是具有最高的 F 型 ATP 酶的功能基因,这也解释了此两种填料对总磷去除效果最好的原因.

3 结论(Conclusion)

(1)本研究构建的建筑垃圾/纳米/铁碳组合填料的垂直潜流湿地对 COD、氨氮、总磷、氟化物的综合净化效果最佳,在模拟准 V 类水为进水的条件下,去除率分别为 82.9%、86.6%、67.4% 和 18.6%,出水均能达到地表 III 类水质标准以上.同时,组合填料湿地对 12 种 PPCPs 也有不同程度的净化效果,双氯芬酸、酮洛芬、吉非罗齐和卡马西平的去除效果相对较差,去除率在 25%—35% 之间.吡啶美辛、甲芬那酸、苯扎贝特、布洛芬和美托洛尔的去除效果中等,去除率在 50%—75% 之间.普萘洛尔、咖啡因、对乙酰氨基酚的去除效果最好,去除率在 85%—95% 之间.

(2)变形菌门均是不同填料湿地微生物系统里的优势菌门,而属水平下的种群丰度在系统中有明显差异.组合填料中除了优势菌种外,还发现了丰度较高的放线菌门,以及细杆菌属和噬氢菌属,表明组合填料湿地系统中具有更丰富的微生物群落环境.

(3)氮代谢基因丰度和磷代谢基因丰度均在组合填料湿地中最高,解释了组合填料湿地对脱氮除磷的效果优于单一填料湿地的原因.

参考文献 (References)

- [1] 贾金生,李文超,湛正刚,等.水库大坝智慧化建设与高质量发展 [M].北京:中国建筑工程出版社,2022.
JIA J S, LI W C, ZHAN Z G, et al. Intelligent construction and high-quality development of reservoir dams [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2022(in Chinese).
- [2] 高园园,郭悦,段茂庆,等.永定河“引黄济京”生态补水对流域地表水环境的影响 [J].江西科学,2022,40(6):1102-1107.
GAO Y Y, GUO Y, DUAN M Q, et al. Influence of ecological water supplement from the Yellow River to Beijing on surface water environment in Yongding River Basin [J]. Jiangxi Science, 2022, 40(6): 1102-1107 (in Chinese).
- [3] WANG Y Z, ZHANG S L, CUI W Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River Basin, China: Seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 419-429.
- [4] ZHANG J W, GE H, SHI J H, et al. A tiered probabilistic approach to assess antibiotic ecological and resistance development risks in the fresh surface waters of China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 243: 114018.
- [5] SAEED T, PAUL B, AFRIN R, et al. Floating constructed wetland for the treatment of polluted river water: A pilot scale study on seasonal variation and shock load [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 62-73.
- [6] ZHU L Q, ZHANG H K, LI Y P, et al. Long-term variation characteristics of nutrients in the water and sediments of a surface flow constructed wetland with micro-polluted water sources [J]. *Ecological Engineering*, 2023, 187: 106848.
- [7] 田景宏,黄柄彬.人工湿地处理永定河微污染河水试验研究 [J].水处理技术,2009,35(6):82-86.
TIAN J H, HUANG B B. Study on the efficiency of different constructed wetland process for micro-polluted river water treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(6): 82-86 (in Chinese).
- [8] 高志永,汤双宇,宋洪涛,等.北方多级复合人工湿地对微污染河水的净化效率:以廊坊龙河湿地为例 [J].*湿地科学与管理*, 2022, 18(3): 4-10.
GAO Z Y, TANG S Y, SONG H T, et al. The efficiency of purifying slightly polluted river water by multi-stage composite constructed wetland in North China: A case study of Longhe wetland in Langfang [J]. *Wetland Science & Management*, 2022, 18(3): 4-10 (in Chinese).
- [9] WU H M, ZHANG J, LI P Z, et al. Nutrient removal in constructed microcosm wetlands for treating polluted river water in Northern China [J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(4): 560-568.
- [10] 徐媛媛,石路路,张琴,等.四环素类抗生素在焦炭填料人工湿地中的去除性能研究 [J].水处理技术,2022,48(12):119-124.
XU M M, SHI L L, ZHANG Q, et al. Study on the removal performance of tetracycline antibiotics in coke-packed constructed wetland [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(12): 119-124 (in Chinese).
- [11] 李超予,杨怡潇,张宁,等.两种典型 PPCPs 在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物 [J].环境科学,2021,42(2):842-849.
LI C Y, YANG Y X, ZHANG N, et al. Seasonal removal efficiency and degradation products of two typical PPCPs in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 842-849 (in Chinese).
- [12] 张毓媛,曹晨亮,任丽君,等.不同基质组合及水力停留时间下垂直流人工湿地的除污效果 [J].生态环境学报,2016,25(2):

- 292-299.
- ZHANG Y Y, CAO C L, REN L J, et al. Research on pollutants removal effect of different combined substrate under different hydraulic retention time in vertical flow constructed wetlands[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(2): 292-299 (in Chinese).
- [13] 肖其亮,熊丽萍,彭华,等.不同基质组合对氮磷吸附能力的研究[J].*环境科学研究*,2022,35(5):1277-1287.
- XIAO Q L, XIONG L P, PENG H, et al. Nitrogen and phosphorus adsorption capacity of different substrate combinations[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(5): 1277-1287 (in Chinese).
- [14] 祝志超,缪恒锋,崔健,等.组合人工湿地系统对污水处理厂二级出水的深度处理效果[J].*环境科学研究*,2018,31(12):2028-2036.
- ZHU Z C, MIAO H F, CUI J, et al. Advanced treatment performance of combined constructed wetland system on secondary effluent from wastewater treatment plant[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(12): 2028-2036 (in Chinese).
- [15] CUI E P, ZHOU Z C, GAO F, et al. Roles of substrates in removing antibiotics and antibiotic resistance genes in constructed wetlands: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160257.
- [16] 孙井梅,李阳,李志杰,等.垂直潜流人工湿地净化北方微污染水体试验研究[J].*生态环境学报*,2012,21(10):1711-1716.
- SUN J M, LI Y, LI Z J, et al. Experimental study on purification of micro-polluted water in northern area by vertical flow constructed wetland[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(10): 1711-1716 (in Chinese).
- [17] 廖雪珂,严晗璐,王智源,等.低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试[J].*环境科学*,2020,41(12):5509-5517.
- LIAO X K, YAN H L, WANG Z Y, et al. Advanced treatment of tail water using pilot-scale horizontal and vertical subsurface flow constructed wetlands in low-temperature seasons[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(12): 5509-5517 (in Chinese).
- [18] ÁVILA C, GARCÍA-GALÁN M J, BORREGO C M, et al. New insights on the combined removal of antibiotics and ARGs in urban wastewater through the use of two configurations of vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142554.
- [19] DU R J, ZHANG Q X, LERESCHE F, et al. The determination and prediction of the apparent reaction rates between excited triplet-state DOM and selected PPCPs[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 881: 163117.
- [20] GUAN W, YIN M, HE T, et al. Influence of substrate type on microbial community structure in vertical-flow constructed wetland treating polluted river water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(20): 16202-16209.
- [21] YAO D D, HU X J, SHEN X T, et al. Can calcium-based constructed wetlands improve fluoride removal performance?[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138314.
- [22] MATAMOROS V, ARIAS C, BRIX H, et al. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 55-62.
- [23] MATAMOROS V, BAYONA J M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5811-5816.
- [24] REYES-CONTRERAS C, MATAMOROS V, RUIZ I, et al. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1200-1207.
- [25] LÓPEZ D, SEPÚLVEDA-MARDONES M, RUIZ-TAGLE N, et al. Potential methane production and molecular characterization of bacterial and archaeal communities in a horizontal subsurface flow constructed wetland under cold and warm seasons[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 1042-1051.
- [26] 彭广生,陆燕青,曾鸿鹄,等.人工湿地β-六六六去除效果及细菌群落特征分析[J].*水处理技术*,2020,46(8):34-38.
- PENG G S, LU Y Q, ZENG H H, et al. Purification effect of β-HCH by vertical flow constructed wetlands with different plant[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(8): 34-38 (in Chinese).
- [27] 李振灵,丁彦礼,白少元,等.潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性[J].*环境科学*,2017,38(9):3713-3720.
- LI Z L, DING Y L, BAI S Y, et al. Correlations between substrate structure and microbial community in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9): 3713-3720 (in Chinese).
- [28] ARIESYADY H D, ITO T, OKABE S. Functional bacterial and archaeal community structures of major trophic groups in a full-scale anaerobic sludge digester[J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1554-1568.
- [29] 侯丽媛,江经纬,蒋建东,等.假黄单胞菌株J1的筛选及木质纤维素降解基因的生物信息学分析[J].*南京农业大学学报*,2016,39(4):573-581.
- HOU L Y, JIANG J W, JIANG J D, et al. Isolation of *Pseudoxanthomonas* sp. J1 and bioinformatics analysis of lignocellulose-degrading genes[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2016, 39(4): 573-581 (in Chinese).
- [30] 李刚,陈秀珠,尤新新,等.一株猪场粪污水高效除污功能菌株的筛选鉴定、除污特性及机理研究[J].*科技通报*,2020,36(10):82-87.
- LI G, CHEN X Z, YOU X X, et al. Exploration on isolation, identification, characteristics, and mechanism of A strain with efficiently decontamination ability of swine manure wastewater[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2020, 36(10): 82-87 (in Chinese).
- [31] XING W, LI J L, LI P, et al. Effects of residual organics in municipal wastewater on hydrogenotrophic denitrifying microbial communities[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 262-270.
- [32] 徐洪超,商靖,刘铭荟,等.氮代谢相关酶的研究进展[J].*安徽农业科学*,2022,50(4):17-20.
- XU H C, SHANG J, LIU M H, et al. Research progress of enzymes related to nitrogen metabolism[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2022, 50(4): 17-20 (in Chinese).
- [33] 张利娟.敲除克雷伯氏肺炎杆菌中NADH:醌氧化还原酶对菌体生长和代谢的影响[D].上海:华东理工大学,2018.
- ZHANG L J. Effect of knocking out NADH: Quinone oxidoreductase in *Klebsiella pneumoniae* on cell growth and metabolism[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018 (in Chinese).