

镁钙比对有机废物厌氧消化液中生物矿化产物的制约

严默涵, 陈天虎, 李雅倩, 李静茹, 周跃飞, 谢巧勤

(纳米矿物与污染控制安徽省高校重点实验室, 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 有机废物厌氧消化液通常具有很高的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、磷酸盐、氨氮浓度, 属于难处理高浓度有机废水。为探究有机废物厌氧消化液中镁钙离子对微生物降解 COD、生物矿化产物的影响, 本文构建不同镁钙离子浓度厌氧体系进行生物矿化批式实验研究, 通过向消化液中添加硫酸盐为厌氧微生物硫酸盐还原菌提供电子受体, 在快速降解废水中有机物的同时诱导生物矿化固定碳、氮、磷。结果表明: 总盐度 10 g/L、镁钙摩尔比在 0.5~10 范围内, 随镁离子浓度从 0.12 g/L 增加到 2.4 g/L, 总有机碳(total organic carbon, TOC)降解转化速率呈现先上升后下降的趋势, 在镁钙比为 5、镁离子浓度 1.2 g/L 时 TOC 降解率达到最大值; 镁钙比小于 1 时生物矿化产物为方解石和鸟粪石, 镁钙比大于 1 时生物矿化产物为单水方解石和鸟粪石。钙离子发挥主要的固碳作用, 镁离子主要发挥固氮、磷作用。镁钙比对碳酸盐与磷酸盐物相的种类、碳酸盐与磷酸盐物相比比例具有关键的控制作用。

关键词: 硫酸盐还原菌; 有机废物; 厌氧消化; 固碳; 单水方解石; 鸟粪石

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2026)01-0147-10

The influence of Mg/Ca ratio on biomineralization products in anaerobic digestion liquor of organic waste

YAN Mo-han, CHEN Tian-hu, LI Ya-qian, LI Jing-ru, ZHOU Yue-fei and XIE Qiao-qin

(Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Anaerobic digestate from organic waste typically exhibits high concentrations of chemical oxygen demand (COD), phosphate and ammonia nitrogen, classifying it as recalcitrant high-strength organic wastewater. This study proposes supplementing digestate with sulfate as an electron acceptor for sulfate-reducing bacteria, aiming to rapidly degrade organic matter while inducing biomineralization to fix carbon, nitrogen, and phosphorus. To investigate the influence of magnesium and calcium ions on COD removal, biomineralization products, and carbon fixation in anaerobic digestate, batch biomineralization experiments were conducted using anaerobic systems with varying magnesium and calcium ion concentrations. The results show that under a total salinity of 10 g/L and a Mg^{2+}/Ca^{2+} molar ratio ranging from 0.5 to 10, increasing the Mg^{2+} concentration from 0.12 g/L to 2.4 g/L boosted total organic carbon (TOC) degradation rates initially, but then caused them to decline. The optimal degradation rate was achieved at a Mg^{2+}/Ca^{2+} molar ratio of 5, corresponding to 1.2 g/L of Mg^{2+} . Furthermore, when the Mg^{2+}/Ca^{2+} molar ratio

收稿日期: 2025-04-23; 接受日期: 2025-10-09; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42372050); 合肥市揭榜挂帅项目(GJ2022SH12)

作者简介: 严默涵(2001-), 女, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: 3215116951@qq.com; 通讯作者: 陈天虎, 博士, 教授, E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn。

was less than 1, calcite and struvite were the primary mineralization products, whereas monohydrocalcite and struvite prevailed for ratios above 1. These findings suggest that Ca^{2+} mainly facilitates carbon capture, while Mg^{2+} is crucial for immobilizing nitrogen and phosphorus. Consequently, the $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ molar ratio serves as a key regulator of controlling both the types and proportions of carbonate and phosphate phases.

Key words: sulfate reducing bacteria; organic waste; anaerobic digestion; carbon sequestration; struvite; monohydrocalcite

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42372050); Open Bidding for Selecting the Best Candidates of Hefei (GJ2022SH12)

近年来,在碳达峰碳中和工作推进实施的大背景下,源于畜牧、农林、屠宰与食品加工、环卫等行业的诸如养殖废物、生物质废弃物、餐厨垃圾等(李超等, 2023; 连晋仕等, 2024),越来越多地采用厌氧发酵产甲烷实现有机废物能源转化(Zhang *et al.*, 2017, 2023)。由于厌氧发酵体系中以甲烷菌为主体的微生物群落的生理生化特性,产甲烷之后的消化液通常残留高浓度有机物、磷酸盐和氨氮(李进等, 2019),属于难处理的高浓度有机废水。

硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)作为厌氧环境微生物群落的重要组成部分,广泛分布于海洋沉积物、淡水沉积物、沼泽、地下水及人造厌氧环境中(Barton and Hamilton, 2007),在废水重金属去除、污水中硫酸盐和有机物转化、能源开发及腐蚀等方面表现出重要作用(Chen D *et al.*, 2014; Yue *et al.*, 2015; Dong *et al.*, 2024),是微生物生态学与应用微生物学研究的热点(汪爱河等, 2006; Nagpal *et al.*, 2015; 周天然等, 2024)。研究表明,SRB相对产甲烷菌拥有更为高效的有机物亲和力和转化速率(王洪臣等, 2018),通过向厌氧消化液中投加硫酸盐为SRB提供电子受体(马保国等, 2008; Zhu *et al.*, 2022),形成以SRB为主的微生物群落,可以快速降解厌氧消化液中的有机物,同时利用微生物矿化有效固定厌氧消化液中高浓度碳、氮、磷等元素。研究如何利用SRB的代谢提高厌氧消化液的总有机碳(TOC)降解效率,同时选择合适的硫酸盐固定废液中大量的碳、氮、磷,对高浓度有机废水处理具有重要的理论价值和实践意义(Chen T H *et al.*, 2014; Sengupta *et al.*, 2015)。

有机废物厌氧处理研究中,人们关注较多的是SRB与共存微生物及环境条件对有机物转化的影响。汪琦等(2009)发现产甲烷菌与SRB混合体系可协同促进有机物降解与硫酸盐还原。金鑫等(2010)研究表明铁氧化物可以促进SRB分解硫酸

盐矿物。也有一些文献报道镁离子可以强化厌氧消化系统中SRB的代谢活性(张伟贤等, 2016; 奚姗姗等, 2021; Chen *et al.*, 2022)。然而,关于有机废物厌氧消化系统中SRB生物矿化产物研究较少。汪华明等(2015)探讨了碳酸盐-硫酸盐矿物强化SRB降解垃圾渗滤液化学需氧量(COD)的作用;孔殿超等(2017a, 2017b)研究了有机物厌氧消化体系中SRB分解硫酸盐矿物的作用和矿物对厌氧体系中SRB协同降解2,4-二氯苯酚的作用;Chen T H等(2014)研究了富有机物厌氧消化体系中铁氧化物、硫酸盐矿物协同增强有机物厌氧转化作用。这些文献报道的厌氧体系中,SRB矿化形成的碳酸盐矿物都为方解石。然而,戴蓝兰等(2025)在垃圾渗滤液厌氧发酵系统管路结垢和沼渣中发现生物矿化形成的碳酸盐产物是单水方解石,磷以鸟粪石形式存在,基本缺失钙磷化合物。刘博威等(2025)认为溶液中碳酸浓度过高时不形成磷灰石,同时镁离子也可能阻碍磷灰石晶体的生长。Liu等(2019)实验研究发现,富钙镁硫酸盐和含有机物溶液中SRB胞外聚合物可以诱导原白云石形成。Braissant等(2007)、Gallagher等(2012)实验探讨了SRB矿化过程对形成碳酸盐的作用,但是未提供碳酸盐物相的信息。虽然有很多文献报道微生物胞外聚合物对钙镁碳酸盐物相和形貌的控制作用(Lin *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2021),但类似沼液等富含复杂有机物厌氧消化体系中,SRB主导的微生物矿化矿物种类、形貌及其对碳氮磷的固定作用仍然值得探讨。本文以酵母膏、乳酸钠替代消化液中有机物作为微生物代谢底物,探究不同镁钙比对厌氧系统中微生物代谢活性、生物矿化产物的制约,为基于钙镁硫酸盐为电子受体的微生物增强有机废物厌氧消化液中碳氮磷固定、加速有机物降解、降低消化液后续处理成本提供理论和技术支撑。

1 实验方法

1.1 实验试剂

所用试剂均为分析纯, MgSO_4 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 KH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 NH_4Cl 、酵母膏、乳酸钠、浓硫酸, 购于国药集团化学试剂有限公司。厌氧污泥取自合肥王小郢污水处理厂厌氧区活性污泥, 浓度约 $3\,000 \text{ mg/L}$ 。

1.2 SRB 富集与培养

SRB 用生活污水处理厂厌氧污泥富集培养。每升 SRB 培养液成分为: KH_2PO_4 0.5 g, NH_4Cl 1.0 g, Na_2SO_4 1.0 g, CaCl_2 0.1 g, MgSO_4 2.0 g, 70% 乳酸钠 5 mL, 抗坏血酸 0.1 g, NaHCO_3 2.5 g。500 mL 盐水瓶作为培养瓶, 加入 350 mL SRB 培养液、150 mL 厌氧污泥, 橡胶塞和铝盖密封, 插入两个注射器针头分别作为氮气进出口, 用氮气鼓泡 5 min 脱氧, 培养瓶放入恒温振荡箱中转速 120 r/min 、 30°C 培养 3 天。从培养瓶中取上部悬浮液重复上述操作富集培养 5 次, 得到乳白色的高丰度菌液作为实验菌种。

1.3 微生物矿化实验和表征

实验设计钙离子浓度 0.4 g/L 、不同镁离子浓度, 构建镁钙离子摩尔比分别为 0、0.5、1、2、3、4、5、8、10 以及仅有镁离子无钙的体系。以 10 个 500 mL 盐水瓶作为 SRB 厌氧反应器, 按照所需的镁钙比加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 和 CaCl_2 , 分别加入 3 mL 乳酸钠、1.5 g 酵母膏和 2 g Na_2SO_4 , 并用 NaCl 配平各个反应瓶盐度至 10 g/L , 分别加入离子水 350 mL、菌液 150 mL。按照 SRB 富集培养相同的方式密封、氮气

鼓泡脱氧、振荡箱中培养, 氮气吹脱各反应瓶中产生的硫化氢。过程中定期取样监测反应瓶内液体中总有机碳 (TOC)、无机碳 (IC)、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 及 pH 值等指标变化, 总厌氧反应时间为 13 天。采用美国戴安离子色谱仪 (IC, ICS-900) 测定溶液中 SO_4^{2-} 浓度; 德国耶拿 Mutil N/C3100 型总有机碳分析仪检测溶液中 TOC、IC 浓度; TN、TP、pH 值等各项指标均采用标准方法。反应结束后取反应瓶中悬浮液离心收集固体, 一部分戊二醛浸泡 12 h、酒精梯度脱水后进行 X 射线衍射仪 (XRD, 丹东浩元 2700 型)、扫描电子显微镜 (SEM, SU-8020)、高分辨透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2010) 表征分析; 部分在 -20°C 冰箱中冷冻保存, 送上海生工生物工程股份有限公司进行微生物群落分析。

2 结果与讨论

2.1 富集 SRB 菌液 16S rDNA 分析

高通量测序对富集的 SRB 菌液群落进行门和属水平分析。结果显示变形菌门 (Proteobacteria)、拟杆菌门 (Bacteroidetes)、厚壁菌门 (Firmicutes) 和互养菌门 (Synergistetes) 是相对丰度最高的微生物 (图 1a)。这些门类不仅是 SRB 中最常见的种类, 也是厌氧环境中微生物多样性的重要代表。变形菌门因其对各类环境条件的适应性而表现出广泛的分布, 拟杆菌门在有机物降解过程中扮演着关键角色; 厚壁菌门也与有机物的降解与能量的转化密切相关 (Zhou *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2023)。在属水平上, 主要的菌属包括脱硫微菌属 (*Desulfomicrobium*)、

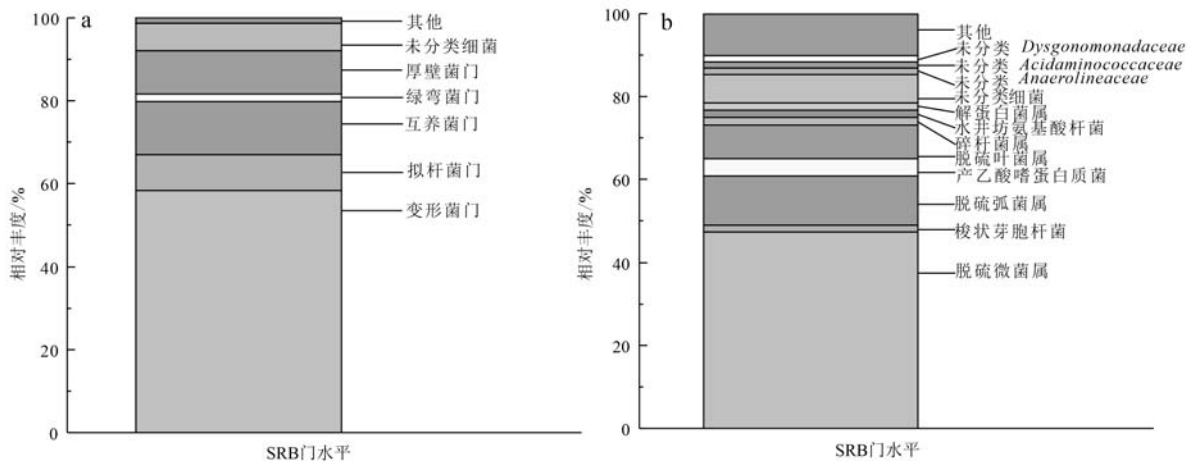


图 1 富集 SRB 菌液微生物群落分析

Fig. 1 Phyla and genus level analysis of microbial communities

脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 和脱硫叶菌属 (*Desulfobulbus*) (Devereux *et al.*, 1989; Hemaalatha *et al.*, 2020), 这 3 个菌属占比分别为 47.28%、11.85%、8.12%, 合计 67.25%, 表明富集培养的菌液中 SRB 占据主导地位(图 1b)。

2.2 反应体系 pH 值、 SO_4^{2-} 、TOC、IC 变化

图 2a 为不同反应瓶中 pH 值的变化曲线。初始 36 h 各瓶中 pH 值都稍微降低, 最低为 6.5。在该阶段 SRB 厌氧菌代谢比较缓慢, 接种菌液中存在嗜蛋白质菌属 (*Proteiniphilum*)、解蛋白质菌属 (*Proteinclasticum*) 等酵母膏水解菌、发酵菌, 呼吸作用产生小分子有机酸及二氧化碳溶解在水中导致初始阶段 pH 值降低。36 h 后 SRB 代谢加快, 瓶内微生物产碱代谢大于水解菌产酸代谢, 各反应瓶中 pH 值逐渐上升, 最终稳定在 8.8 至 9.2 之间。反应瓶中细菌代谢生成的碱性磷酸酶、有机氮的氨化及自身产碱代谢等共同作用提高了溶液 pH 值。

图 2b 为各反应瓶中硫酸根浓度变化, 可以看出

随着 SRB 代谢活动硫酸根浓度逐步降低。但是镁钙摩尔比值不同, 也即随着溶液中镁离子浓度不同, 硫酸根转化率差异显著。与单独钙离子相比, 在镁钙比 0.5 至 5、镁离子浓度 0.12 g/L 到 1.2 g/L 时, 随着镁离子浓度增加硫酸根还原速度逐渐增加, 残余硫酸根浓度逐渐降低, 表现出镁离子对 SRB 代谢活性的增强作用; 在镁钙比 6 至 10、镁离子浓度 1.44 g/L 到 2.4 g/L 时, 随着镁离子浓度增加, 硫酸根还原速度略有降低、残余硫酸根浓度略有增加, 表现出镁离子对 SRB 代谢活性的抑制作用。镁离子是多种生物酶活化剂, 可以激活生物酶参与生化反应, 提高微生物生命活性 (孙彬, 2020)。因此, 适当的镁离子浓度对 SRB 还原硫酸盐活性具有增强作用。高浓度镁离子对 SRB 还原硫酸盐速率具有一定的影响, 但是并不会完全阻止硫酸盐的还原反应。

图 2c 为各反应瓶中 TOC 浓度变化, 可以看出各反应瓶中 TOC 变化规律与硫酸盐变化规律具有很好的同步性。硫酸盐还原速率大的反应瓶中 TOC

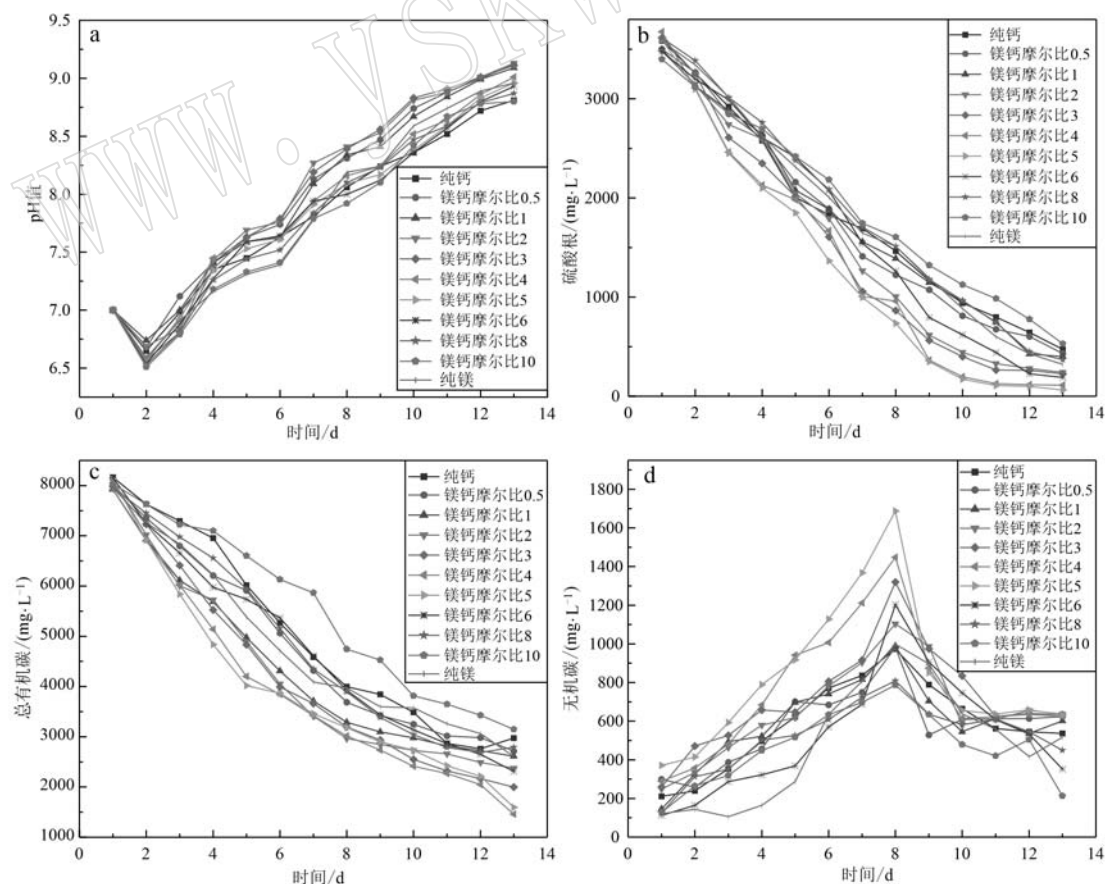


图 2 不同镁钙比反应瓶中 pH 值(a)、硫酸根(b)、TOC(c)、IC(d)变化曲线

Fig. 2 Variation curves of pH (a), sulfate (b), TOC (c), IC (d) in the bottle of different Mg and Ca ratio

降解速率大;反之,TOC 降解速率小。镁离子浓度高的反应瓶中,TOC 降解速率较快,同样表明镁离子对有机物降解速率有一定强化作用。镁钙比 4 和 5 的反应瓶中 TOC 浓度从 8 000 mg/L 降至 1 500 mg/L,表明在硫酸盐电子受体充足的条件下,SRB 可以在厌氧条件下快速降解有机物,反应速率远高于产甲烷菌厌氧消化。

图 2d 为各反应瓶中 IC 浓度变化。各反应瓶中 IC 浓度在前 8 天均呈现明显的上升趋势,表明有大量有机碳转化为无机碳保存在溶液中。不同镁钙比下,IC 在第 8 天的净生成量也有所差异,镁钙比 0 至 5 时,IC 的生成量随着镁钙比的升高而升高,随着镁离子浓度进一步升高,IC 含量有所下降;纯镁体系的 IC 生成量比镁钙比为 10 的生成量略高。表明 SRB 代谢速度、硫酸根还原速度越大,TOC 降解消耗速度越大,生成的 IC 越高。各反应瓶中 SO_4^{2-} 、TOC、IC 变化规律具有很好的自洽性。各反应瓶中 IC 浓度在第 8 天后均呈现急剧下降趋势,第 10 天之后基本趋于平稳。这是由于 pH 值上升到 8 以上有利于碳酸盐矿物诱导成核。

2.3 生物矿化产物

2.3.1 XRD 分析结果

从图 3 可以看出镁钙比小于 1 的反应瓶中,生物矿化产物为方解石和鸟粪石;且镁钙比为 0.5 时,方解石的特征衍射峰显著右移,显示其中镁离子对钙离子的明显替代。扫描电镜能谱分析结果显示该方解石晶格中镁摩尔分数为 13.41%。镁钙比 1 至 10 时,SRB 生物矿化产物碳酸盐物相为单水方解石,磷酸盐矿物主要为鸟粪石,且随着镁钙比增加,鸟粪石的衍射峰越来越强。

通过与单水方解石标准卡片(PDF 标准卡片号: 83-1922)进行衍射峰强度相对值比较,发现单水方解石在不同 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 条件下发育晶面不同。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 1 至 2 时,单水方解石(112)和(141)面网衍射峰强度与标准衍射卡片相比显著增强; $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 3 时,(301)面网衍射峰强度显著增强; $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比大于 5 时,(112)和(111)面网衍射峰强度显著增强,并随着镁离子浓度的增加而增加,而(301)(141)和(222)面网的衍射峰则有所降低。(112)晶网衍射峰随着镁离子摩尔比的增加明显向高角度方向偏移(图 3b),且衍射峰半高宽随 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值的增加而增加,表明随着镁离子

浓度增加,硫酸盐还原菌破坏了更多 Mg^{2+} 周围的水合膜,从而促进 Mg^{2+} 在细胞表面的成核作用,镁替代钙离子量增加、晶粒尺寸减小。扫描电镜能谱分析结果显示单水方解石晶格中替代镁摩尔分数可由 2.5%(镁钙比为 1)增加至 13.4%(镁钙比为 8)。

图 3 可以看到镁钙比为 1 到 10 以及只有镁的反应瓶中,都出现了较强的鸟粪石的特征衍射峰(PDF 标准卡片号: 77-2303),衍射峰强且尖锐,指示鸟粪石具有很高的结晶度。XRD 结果还表明在不同镁离子浓度下,鸟粪石发育晶面显著不同。当镁钙同时存在时,(103)晶面衍射峰很弱,表明钙离子对该晶面发育具有一定的抑制作用。相反,随着镁离子浓度的增加,(111)(211)(012)(202)(002)和(022)晶面的衍射强度明显增强,相应的鸟粪石棒体变粗,表明 SRB 生物矿化体系中,镁钙比影响鸟粪石各个晶面发育和晶体取向生长,从而影响鸟粪石的晶体形貌。研究显示,弗氏柠檬酸杆菌 ZW123 诱导的鸟粪石(020)晶面的强度要弱于(011)晶面,凸显了镁离子、钙离子和微生物在生物矿化过程中的调控作用(孙彬, 2020)。利用 Materials Studio 18 中 QPA 模块里特维德精修计算物相组分,结果表明,当镁钙摩尔比为 1 至 3 时,单水方解石在矿化产物中占比与镁离子浓度呈正相关(表 1),表明镁离子浓度在 0.44 g/L 至 1.32 g/L 范围内,SRB 矿化体系有利于单水方解石形成。这是由于镁离子具有很强的水合倾向,从而抑制方解石的生长,而有利于水合矿物的形成,从而形成单水方解石。但随着镁离子浓度进一步升高,单水方解石的热稳定性和结晶度降低,且在生物矿化产物中的占比减少,一方面高浓度镁离子有利于鸟粪石结晶生长,另一方面镁离子浓度过高会抑制单水方解石成核,导致鸟粪石相对比例提高。

2.3.2 鸟粪石形貌表征

图 4 中边界清晰大尺寸颗粒为不同镁钙比条件下生成鸟粪石的形貌表征。可以看出镁离子浓度较低时,沉淀物中针状、长柱状形貌的鸟粪石含量少(图 4a、4b、4c);随着镁离子浓度提高,沉淀物中鸟粪石含量显著增加,且柱体变粗,呈现短柱状(图 4d、4e)、粒状形貌(图 4f)。这是由于镁离子浓度较低时,鸟粪石(022)晶面相对于其他晶面生长快,导致鸟粪石晶体一向延伸生长;随着镁离子浓度增加,(010)和(011)晶面更加发育。当体系中只含镁离子时,鸟粪石晶体呈现三向等长的粒状。另

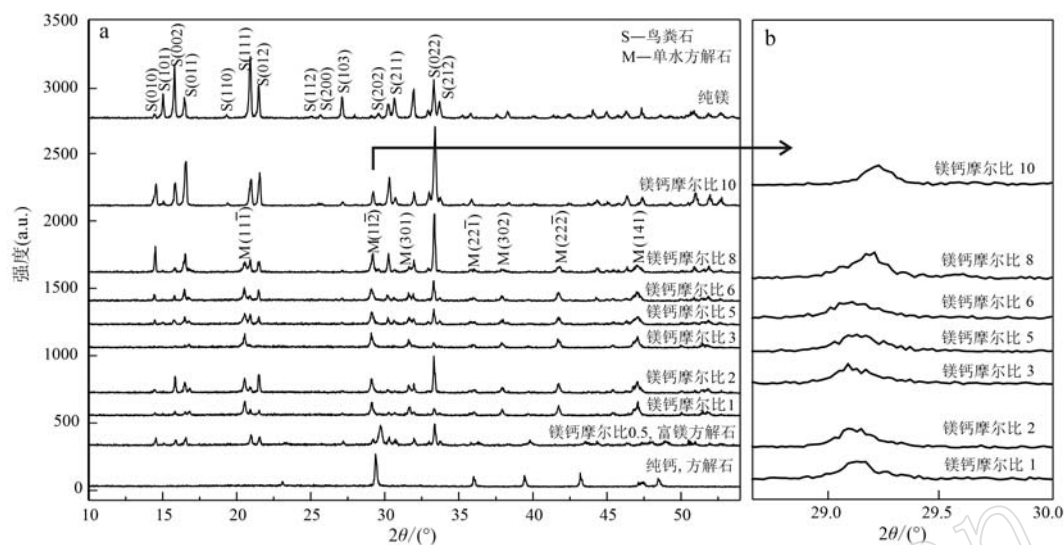


图3 不同反应体系中反应后固体产物的XRD (a)及局部放大(b)图

Fig. 3 XRD (a) and local spectra (b) of solid products after reactions in different reaction systems

表1 不同镁钙比SRB生物矿化产物摩尔分数

 $x_B/\%$

Table 1 The molar proportion of monohydrocalcite and struvite at different magnesium ion concentrations

矿物相	Ca1Mg1	Ca1Mg3	Ca1Mg4	Ca1Mg5	Ca1Mg6	Ca1Mg8	Ca1Mg10
单水方解石	60.8	92.5	54.9	51.6	46.4	37.6	8.6
鸟粪石	39.2	7.5	45.1	48.4	53.6	62.4	91.4

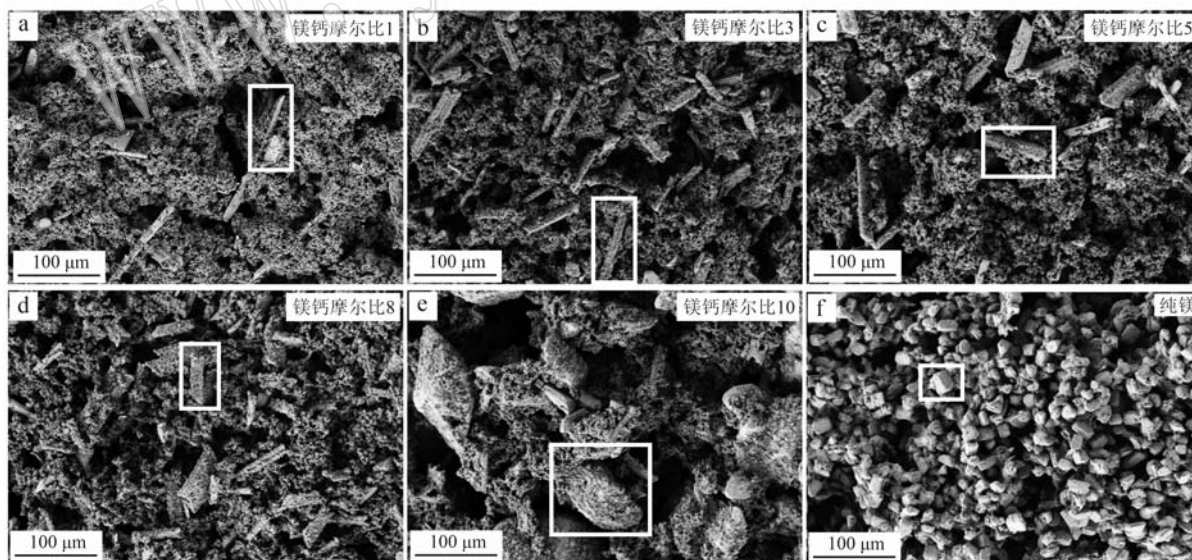


图4 不同钙镁比反应瓶中鸟粪石的SEM图像

Fig. 4 SEM image of struvite in the bottle of different Mg and Ca ratio

外,镁离子不仅影响生物矿化鸟粪石的形貌,也影响鸟粪石的粒径。随着镁离子浓度的增加,鸟粪石的颗粒尺寸呈现增长趋势。镁钙比为3时,鸟粪石晶体长约95 μm ,宽约19 μm ;镁钙比为8时,鸟粪石

单晶长约150 μm ,宽约45 μm 。

2.3.3 碳酸盐形貌表征

图5为不同镁钙比条件下生物矿化产物碳酸盐的形貌。根据XRD分析结果,体系只有钙离子时,

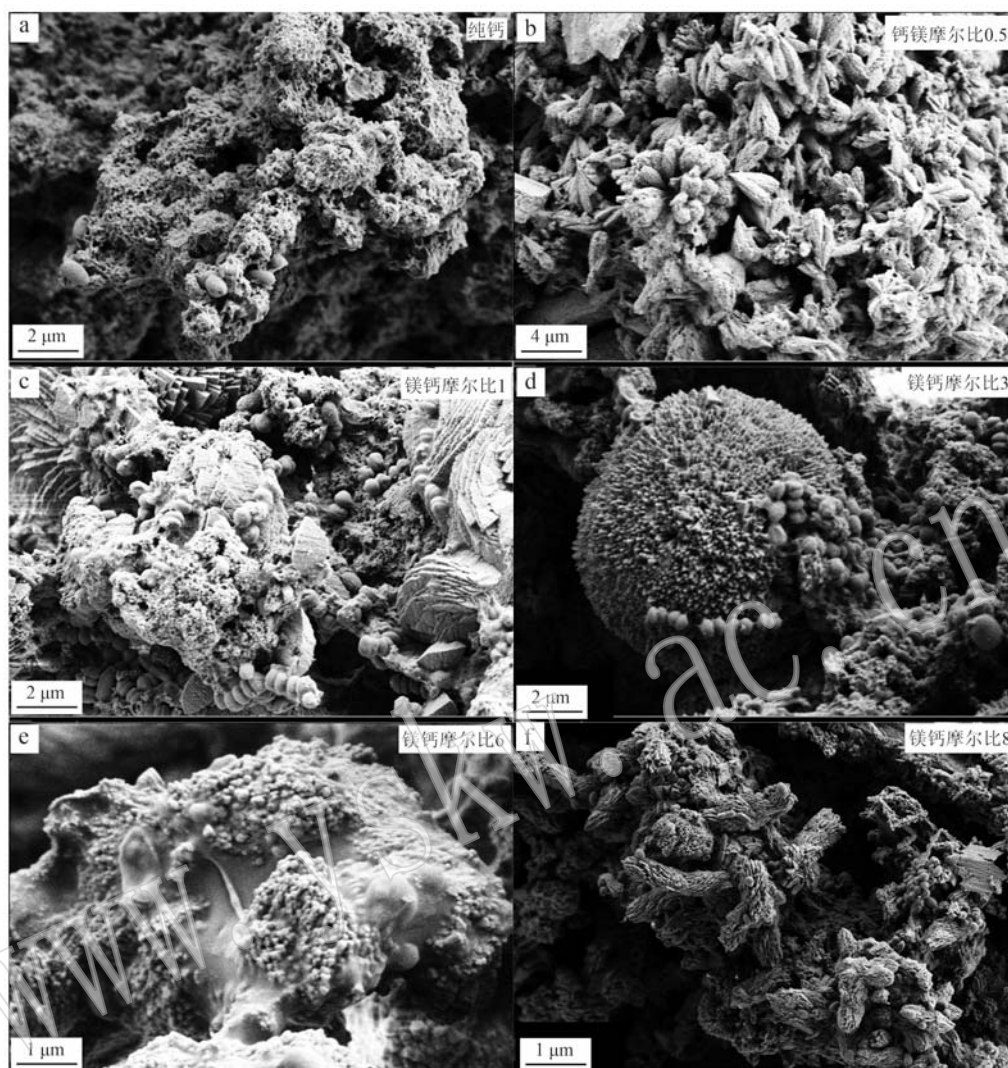


图 5 不同镁钙比碳酸盐矿化产物的 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of carbonate in the bottle of different Mg and Ca ratio

矿化产物只有方解石,其形态呈现低结晶度不规则状形貌(图 5a); 镁钙比为 0.5 时,产物主要为方解石,并含少量鸟粪石,此时方解石形貌为葵花籽状集合体(图 5b); 镁钙比大于 1 时,碳酸盐产物为单水方解石,且其形貌随着镁离子浓度增加有所变化。镁钙摩尔比为 1 时,单水方解石为生长阶梯明显的粒状结晶形态(图 5c); 镁钙比从 3 到 5 时,单水方解石主要呈现表面毛刺状圆球形集合体,圆球直径大约 5~13 μm (图 5d)。镁钙比为 6 时,圆球状单水方解石集合体粒径变小(图 5e)。镁钙比上升至 8 时,单水方解石微小球形集合体附着在短棒状鸟粪石晶体表面(图 5f),说明鸟粪石较单水方解石优先成核。SEM 图像分析表明,镁钙比不仅控制 SRB 矿

化形成碳酸钙的物相,而且控制碳酸盐的形貌。随着镁离子浓度增大,单水方解石的结晶度、集合体粒径均逐渐降低且占比减少。

图 6 为单水方解石的透射电镜图像和元素面分布图。单水方解石呈现亚微米尺度的球形集合体(6a)和不规则状集合体(6b、6c、6d)两种特征形貌。图 6d 的元素面分析表明单水方解石集合体除了 C、O、Ca 之外还含有少量的 Mg、P,结合 XRD 分析结果显示的(112)衍射峰显著规律性右偏移(图 3),推测镁离子以类质同象替代方式进入单水方解石晶格,并随着替代量增加结晶度降低,在有机物的共同影响下最终制约了单水方解石的形貌特征。单水方解石中的磷推测以其吸附态磷酸根或有机磷形式存在。

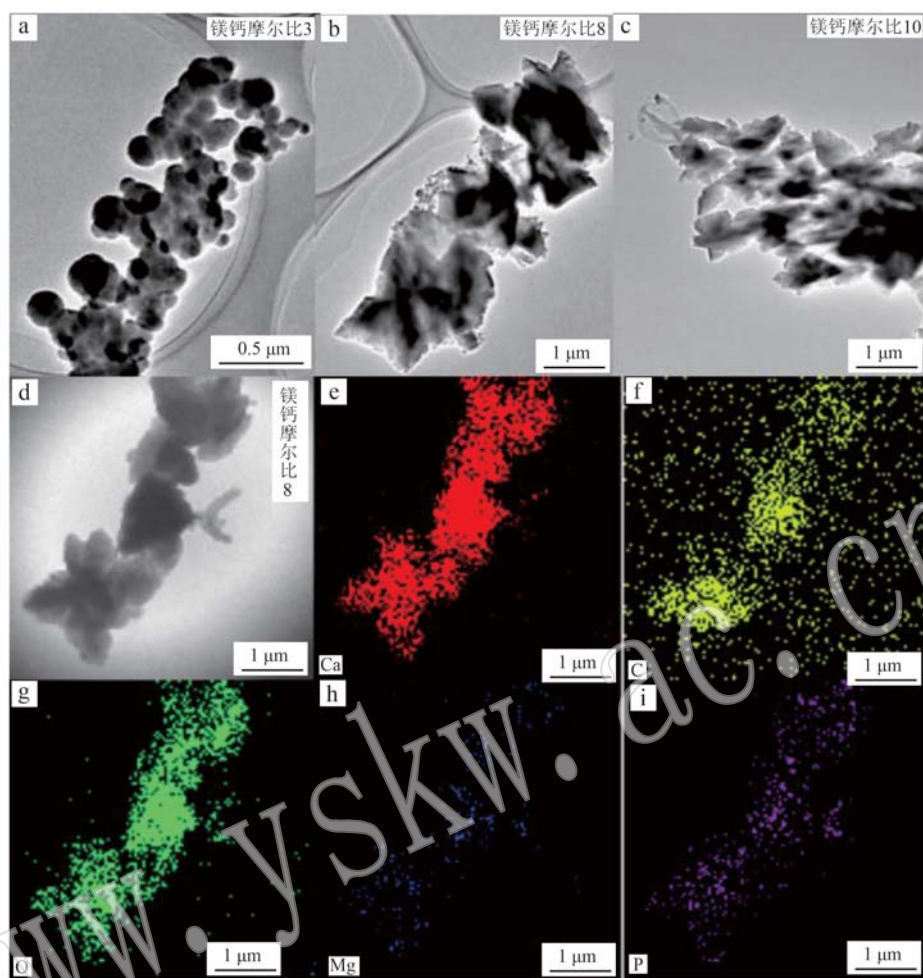


图 6 矿化产物单水方解石的 TEM 图像

Fig. 6 TEM image and energy spectrum image of monohydrocalcite in the bottle of different Mg and Ca ratio

3 结论

(1) 在富有机物、硫酸盐厌氧消化体系中, 镁钙离子浓度对生物矿化产物具有重要制约。镁钙比小于 1 时, 生物矿化产物为方解石和鸟粪石, 镁钙比 1 至 10 时, 产物为单水方解石和鸟粪石。镁离子促进体系中鸟粪石生成, 发挥重要的固定氮磷作用, 抑制磷灰石形成, 制约碳酸盐物相, 还可以增强生物矿化固碳作用。镁离子对生物矿化产物方解石、单水方解石、鸟粪石结晶度和形貌都有重要影响。

(2) 镁离子浓度 0.12 ~ 1.2 g/L 范围内, 随着镁离子浓度增加, 硫酸根还原速率、TOC 降解率、IC 生成速率升高, 表现出镁离子对 SRB 代谢活性的增强作用。镁离子浓度 1.2 g/L 时, 微生物对 TOC 降解率达到最大值。通过在有机废物厌氧消化液中适当

添加镁离子, 可以提升 SRB 转化有机碳为无机碳酸盐矿物的速率, 增强消化液中碳氮磷固定。

References

- Barton L L and Hamilton W A. 2007. Sulfate-reducing Bacteria: Environmental and Engineered Systems[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1~523.
- Braissant O, Decho A W, Dupraz C, *et al.* 2007. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals[J]. *Geobiology*, 5(4): 401~411.
- Chen D, Li S L, Liu H B, *et al.* 2014. Rapid determination of sulfide sulfur in anaerobic reaction system by gas-phase molecular absorption spectrometry[J]. *Analytical Methods (Royal Society of Chemistry)*,

- 6(22): 9 085~9 092.
- Chen S, Huang W, Li T, *et al.* 2022. Enhanced anaerobic digestion of high-solids organic waste by magnesium supplementation: Performance and microbial community analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 316: 115287.
- Chen T H, Wang J, Zhou Y F, *et al.* 2014. Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance[J]. *Bioresource Technology*, 151: 1~5.
- Dai Lanlan, Liu Xiaogi, Huang Zhi, *et al.* 2025. Characteristics and formation mechanism of pipeline scaling minerals in the UASB anaerobic fermentation system of leachate from waste-to-energy plants[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 44(2): 463~472 (in Chinese with English abstract).
- Devereux R, Delaney M, Widdel F, *et al.* 1989. Natural relationships among sulfate-reducing eubacteria[J]. *Journal of Bacteriology*, 171(12): 6 689~6 695.
- Dong Y R, Gao Z Q, Di J Z, *et al.* 2024. Study on the effectiveness of sulfate-reducing bacteria to remove Pb(II) and Zn(II) in tailings and acid mine drainage[J]. *Frontiers in Microbiology*, 15: 2~16.
- Gallagher K L, Kading T J, Braissant O, *et al.* 2012. Inside the alkalinity engine: The role of electron donors in the organomineralization potential of sulfate-reducing bacteria[J]. *Geobiology*, 10: 518~530.
- Hemaalatha M, Shanthhis J and Venkaata M S. 2020. Self-induced bioelectro-potential influence on sulfate removal and desalination in microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 309: 123326.
- Jin Xin, Wang Jin, Chen Tianhu, *et al.* 2010. The synergistic influence of iron oxide on the dissolution of sulfate mineral[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(3): 343~348 (in Chinese with English abstract).
- Kong Dianchao, Xu Yihan, Wang Jin, *et al.* 2017a. Effect of adhered sulfate-reducing bacteria on decomposition of anhydrite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(4): 411~416 (in Chinese with English abstract).
- Kong Dianchao, Xu Yihan, Wang Jin, *et al.* 2017b. Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the anaerobic degradation of 2, 4-Dichlorophenol[J]. *Environmental Science*, 38(7): 2 875~2 882 (in Chinese with English abstract).
- Li Chao, Liu Danchan and Huang Jia. 2023. A project example of food processing wastewater treatment by O+A/O-MBBR integrated device [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 54(2): 79~82 (in Chinese with English abstract).
- Li Jin, Liu Zongkuan and He Yanling. 2019. Methane production potential of the leachate from municipal solid waste incineration plants[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 13(2): 457~464 (in Chinese with English abstract).
- Lian Jinshi, Wang Ru, Deng Liangwei, *et al.* 2024. A practical project on treatment of food wastewater anaerobic digestate using a full-scale highly efficient single-stage nitrogen removal process [J]. *Environmental Engineering*, 42(10): 17~25 (in Chinese with English abstract).
- Liang Q, Zhang J, Ning D, *et al.* 2023. Niche modification by sulfate-reducing bacteria drives microbial community assembly in anoxic marine sediments [J]. *American Society for Microbiology*, 14(2): e0353522.
- Lin C Y, Turchyn A V, Steiner Z, *et al.* 2018. The role of microbial sulfate reduction in calcium carbonate polymorph selection [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237: 184~204.
- Liu Bowei, Wang Xiangli and Liu Congqiang. 2025. Formation process and controlling factors of sedimentary phosphorite deposit [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 44(2): 378~399 (in Chinese with English abstract).
- Liu D, Fan Q G, Papineau D, *et al.* 2019. Precipitation of protodolomite facilitated by sulfate-reducing bacteria: The role of capsule extracellular polymeric substances[J]. *Chemical Geology*, 533: 119415.
- Ma Baoguo, Hu Zhenqi, Zhang Mingliang, *et al.* 2008. Isolation and identification of high efficient sulfate-reducing bacteria and its characteristics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 27(2): 608~611 (in Chinese with English abstract).
- Nagpal S, Chuichulcherm S, Livingston A, *et al.* 2015. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 70(5): 533~543.
- Sengupta S, Nawaz T and Beaudry J. 2015. Nitrogen and phosphorus recovery from wastewater[J]. *Current Pollution Reports*, 1(3): 155~166.
- Sun Bin. 2020. Research on the Mechanism of Magnesium Ion Affecting Mineralization Products under the Action of Microorganisms [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Wang Aihe, Hu Kaiguang, Liao Jianjun, *et al.* 2006. Study progress on disposal of waste water containing heavy metals by sulfate reducing bacteria[J]. *Hydrometallurgy of China*, 25(4): 172~174 (in Chinese with English abstract).
- Wang Hongchen, Wang Junyan, Liu Xiuhong, *et al.* 2018. Competition and regulation of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea in sewers [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 12

(7): 1 853~1 864 (in Chinese with English abstract).

- Wang Huaming, Chen Tianhu, Zhou Yuefei, *et al.* 2015. Research on the carbonate-sulfate mineral enhanced anaerobic treatment of landfill leachate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(11): 3 750~3 754 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qi, Liu Bo, Yan Dongdong, *et al.* 2009. Effect of ethanol on sulfate reduction and methanogenesis [J]. *Environmental Science*, 30(3): 924~929 (in Chinese with English abstract).
- Xi Shanshan, Liu Hailin, Huang Jian, *et al.* 2021. Effects of calcium and magnesium ions on degradation of organic matter by microorganisms during the treatment of landfill leachate[J]. *Environmental Science & Technology*, 44(7): 189~196 (in Chinese with English abstract).
- Yue Z B, Li Q, Li C C, *et al.* 2015. Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 194: 399~402.
- Zhang C H, Yin L, Ou Y F, *et al.* 2021. Contribution of selective bacterial extracellular polymeric substances to the polymorphism and morphologies of formed Ca/Mg carbonates[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 160: 105213.
- Zhang H Y, Fu Z and Guan D Z. 2023. A comprehensive review on food waste anaerobic co-digestion: Current situation and research prospect [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 179: 546~558.
- Zhang L, Lee Y and Jahng D. 2017. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the synergistic effect and microbial community shift[J]. *Bioresource Technology*, 244: 944~953.
- Zhang Weixian, Zhao Qingliang, Zhang Yunshu, *et al.* 2016. Enhancement of electricity generation performance of microbial fuel cell anode microorganism by magnesium ion [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 48(8): 42~47 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Tianran and Di Junzhen. 2024. Growth factor analysis and desulfurization performance of sulfate-reducing bacteria[J]. *Industrial Water Treatment*, 44(3): 120~126 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Z C, Liu Y, Pan J, *et al.* 2020. Gammaproteobacteria mediating utilization of methyl-, sulfur- and petroleum organic compounds in deep ocean hydrothermal plumes[J]. *ISME Journal*, 14(12): 3 136~3 148.
- Zhu X B, Chen L Y, Pan H Z, *et al.* 2022. Diversity and biogenesis contribution of sulfate-reducing bacteria in arsenic-contaminated soils from realgar deposits [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29: 31 110~31 120.

附中文参考文献

- 戴蓝兰, 刘晓吉, 黄智, 等. 2025. 垃圾发电厂渗滤液 UASB 系统管路结垢特征及生成机制[J]. *岩石矿物学杂志*, 44(2): 463~472.
- 金鑫, 王进, 陈天虎, 等. 2010. 铁氧化物对硫酸盐还原菌分解硫酸盐矿物的协同作用[J]. *矿物学报*, 30(3): 343~348.
- 孔殿超, 徐亦寒, 王进, 等. 2017a. 硫酸盐还原菌粘附作用对硬石膏分解的影响[J]. *矿物学报*, 37(4): 411~416.
- 孔殿超, 徐亦寒, 王进, 等. 2017b. 铁氧化物、硫酸盐矿物对 2, 4-二氯苯酚厌氧降解的影响[J]. *环境科学*, 38(7): 2 875~2 882.
- 李超, 刘丹婵, 黄佳. 2023. O+A/O-MBBR 一体化装置处理食品加工废水工程实例[J]. *工业用水与废水*, 54(2): 79~82.
- 李进, 刘宗宽, 贺延龄. 2019. 城市生活垃圾焚烧厂渗滤液产甲烷潜力[J]. *环境工程学报*, 13(2): 457~464.
- 连晋仕, 王茹, 邓良伟, 等. 2024. 新型高效同步脱氮工艺处理餐厨废水厌氧消化液的工程试验[J]. *环境工程*, 42(10): 17~25.
- 刘博威, 王相力, 刘丛强. 2025. 沉积型磷块岩的形成过程及其控制因素[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 44(2): 378~399.
- 马保国, 胡振琪, 张明亮, 等. 2008. 高效硫酸盐还原菌的分离鉴定及其特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 27(2): 608~611.
- 孙彬. 2020. 微生物作用下镁离子影响矿化产物机制研究[D]. 青岛: 山东科技大学.
- 汪琦, 刘波, 闫懂懂, 等. 2009. 乙醇对硫酸盐还原-甲烷发酵效率影响的研究[J]. *环境科学*, 30(3): 924~929.
- 汪爱河, 胡凯光, 廖建军, 等. 2006. 硫酸盐还原菌处理重金属废水研究进展[J]. *湿法冶金*, 25(4): 172~174.
- 汪华明, 陈天虎, 周跃飞, 等. 2015. 碳酸盐-硫酸盐矿物强化垃圾渗滤液厌氧处理研究[J]. *环境科学学报*, 35(11): 3 750~3 754.
- 王洪臣, 汪俊妍, 刘秀红, 等. 2018. 排水管道中硫酸盐还原菌与产甲烷菌的竞争与调控[J]. *环境工程学报*, 12(7): 1 853~1 864.
- 奚姗姗, 刘海林, 黄健, 等. 2021. 钙镁离子对垃圾渗滤液处理中微生物降解有机物的作用[J]. *环境科学与技术*, 44(7): 189~196.
- 张伟贤, 赵庆良, 张云澍, 等. 2016. 镁离子对微生物燃料电池阳极微生物产电性能的促进[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 48(8): 42~47.
- 周天然, 狄军贞. 2024. 硫酸盐还原菌的生长因子分析及脱硫性能研究[J]. *工业水处理*, 44(3): 120~126.