

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估	张玉欣, 安俊琳, 林旭, 王俊秀, 师远哲, 刘静达 (1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布	蒋磊, 汤莉莉, 潘良宝, 刘丹彤, 花艳, 张运江, 周宏仓, 崔玉航 (13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM _{2.5} 浓度变化的影响	贺祥, 林振山 (22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散	李双德, 徐俊波, 莫胜鹏, 李文辉, 高佳佳, 曹亚裙, 陈运法 (33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量	赵佳玉, 张弥, 肖薇, 王伟, 吴红艳, 张圳, 肖启涛, 胡诚, 于洲, 曹正达, 徐敬争, 刘寿东, 李旭辉 (41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH ₄ 与 CO ₂ 浓度日动态	谭立山, 杨平, 何露露, 黄佳芳, 胡智强, 全川 (52)
河南鸡冠洞 CO ₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较	张萍, 杨琰, 孙喆, 梁沙, 张娜, 田宁, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质 (FDOM) 荧光光谱特征	陈俊伊, 王书航, 姜霞, 黄晓峰, 赵丽 (70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析	韩秀秀, 黄晓虎, 余丽燕, 杨浩, 黄昌春, 黄涛, 余艳红, 罗玉 (78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化	张维, 唐翔宇, 鲜青松 (87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应	祁闯, 王国祥, 吴馨婷, 许晓光, 韩睿明, 吴松峻 (95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性: 以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例	杨朝辉, 苏群, 陈志辉, 白俊武, 钱新强, 张志敏 (104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征	陈小华, 李小平, 钱晓雍, 胡双庆 (113)
深水型水库藻形态功能组 (MBFG) 的季节演替特征	杨毓, 卢金锁, 张颖 (121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素	范志伟, 郝庆菊, 黄哲, 柴雪思, 江长胜 (129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征	华玲玲, 李文超, 翟丽梅, 崔超, 刘宏斌, 任天志, 张富林, 雷秋良 (138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析: 以羊圈沟为例	贾珺杰, 高扬, 陈维梁, 郝卓, 汪亚峰, 陈利顶 (147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较	金树权, 周金波, 包薇红, 陈君, 李丹丹, 李洋 (156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估	张芹, 张圣虎, 汪贞, 郭敏, 刘济宁, 石利利, 古文 (162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价	张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 郑煌, 张丽, 占长林, 刘红霞, 肖文胜, 祁士华 (170)
pH 和络合剂对五价砷在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响	王华伟, 李晓月, 李卫华, 孙英杰 (180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制	王文东, 王昌鑫, 刘荟, 韩雨 (188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响	艾扬, 孔东东, 于畅, 沈扬, 李剑 (195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证	高婷婷, 杜鹏, 徐泽琼, 杨军, 张华方, 李喜青 (201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯	赵纯, 张帅, 周宇, 李琨, 周炜, 黎鹏宇, 杨广, 孙志华, 郑怀礼 (212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究	王利颖, 石洁, 王凯伦, 关羽琪, 郭瑾 (220)
曝气生物滤池 (Fe ²⁺) -臭氧组合工艺强化处理石化二级出水	徐敏, 吴昌永, 周岳溪, 郭明昆, 王翼 (229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性	王晗, 方芳, 李凯, 邢晖, 郭劲松, 陈猷鹏, 曾前松 (238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析	张超, 陶华强, 宋圆圆, 逯彩彩, 郭延凯, 廉静, 郭建博 (247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征	刘竹寒, 岳秀, 于广平, 金腊华, 唐嘉丽, 吉世明 (253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制	季民, 刘灵婕, 翟洪艳, 刘京, 苏晓 (260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响	王书永, 钱飞跃, 王建芳, 沈耀良 (269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程	郑莹, 潘杨, 周晓华, 廖炬弘, 孟璇, 夏健伟 (276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制: 基于增强回归树分析	吴雁雯, 张金池, 郭晓平, 刘鑫 (283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响	史广宇, 程媛媛, 施维林 (294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响	石小霞, 赵诣, 张琳, 吴文良, 孟凡乔 (301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸 (PLFAs) 及酶活性的季节变化特征	李南洁, 曾清苹, 何丙辉, 周飞 (309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性	刘晋仙, 李鑫, 景炬辉, 贾彤, 刘兴港, 王小云, 柴宝峰 (318)
安徽省部分城市土壤中全氯化物空间分布及来源解析	李法松, 倪卉, 黄涵宇, 徐志兵, 张倩, 李长霞, 黄文秀, 金陶胜 (327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 刘丹, 王旭东, 张阿凤 (333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响	田桃, 曾敏, 周航, 徐珺, 杨文强, 辜娇峰, 邹佳玲, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (343)
砒、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制	陈欣瑶, 杨惠子, 李敏, 牛晓丛, 苏雨轩, 张园 (352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响	高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 郭光光, 李晚, 胡红青 (361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测	李培中, 吕晓健, 王海见, 杨苏才, 魏文侠, 宋云 (368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力	黄辉, 宁西翠, 郭瞻宇, 郭堤, 张增强, 李荣华, 王力, Ali Amjad (374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集	何明靖, 杨婷, 李琦, 王登祥, 赵佳渊 (382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价	陈志良, 黄玲, 周存宇, 钟松雄, 王欣, 戴玉, 蒋晓璐 (389)
蔬菜镉 (Cd) 富集因子变化特征及其影响因素	杨阳, 李艳玲, 陈卫平, 王美娥, 彭驰 (399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响	余亚伟, 杨雨滢, 张成, 易建婷, 安思危, 王定勇 (405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局	赵辉, 郑有飞, 曹嘉晨, 徐静馨, 黄积庆, 袁月 (412)
《环境科学》征稿简则 (12) 《环境科学》征订启事 (194) 信息 (21, 51)	

高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制

季民, 刘灵婕, 翟洪艳*, 刘京, 苏晓

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 工业废水厂或含工业废水较多的城市污水处理厂, 在运行过程中可能会意外受到高浓度氨氮废水急性冲击负荷的影响, 造成生物硝化反应受到抑制, 出水不能稳定达标。为了指导实际污水处理厂应对游离氨 (FA) 急性冲击负荷造成的出水不达标问题, 本文探究高浓度氨氮废水对污水生物硝化系统的影响机制。本文利用序批式活性污泥反应器 (SBR) 处理模拟高氨氮废水, 通过监测氨氮最大比降解速率、硝酸盐氮最大比生成速率、亚硝化和硝化比耗氧速率, 硝化菌丰度等指标, 研究高浓度氨氮废水中 FA 对硝化菌活性的影响规律。结果表明, FA 在低浓度范围内, 增加 FA 急性负荷能够促进硝化活性, 而当 FA 急性冲击负荷大于一定值时, 会对硝化作用造成抑制; FA 浓度越大, 受到抑制的硝化生物活性所需要的恢复周期越长。利用荧光原位杂交分析技术, 发现进水 FA 浓度 (以 N 计) 从 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氨氧化菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 菌群数量都略微升高, 而当 FA 浓度大于 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOB 和 NOB 菌群数量明显下降。FA 对 AOB 和 NOB 菌群的临界抑制浓度分别为 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NOB 相对于 AOB 菌群更敏感。

关键词: 高浓度氨氮废水; 硝化; 硝化菌; 抑制; 游离氨

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0260-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201607116

Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification

Ji Min, Liu Ling-jie, Zhai Hong-yan*, Liu Jing, Su Xiao

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Wastewater treatment plants treating industrial wastewater and municipal wastewater may suffer from unexpected shock loads of high ammonia concentrations, which can lead to inhibition of biological nitrification and failure to meet the wastewater discharge standards. In order to solve the problem of failure to meet the standards, the effects of high loadings of free ammonia (FA) on the nitrification process were investigated in this work using a sequencing batch reactor (SBR). For such purpose, maximum specific degradation rates of ammonia, maximum specific formation rates of nitrate, specific oxygen uptake rates and abundances of nitrifying bacteria were monitored. The results showed that FA promoted nitrification activities at low concentrations and inhibited the activities when the FA concentration exceeded a certain value. In addition, high loading concentrations of FA resulted in long recovery times. When the FA concentration increased from $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the abundances of ammonia-oxidizing bacteria (AOB) and nitrite-oxidizing bacteria (NOB) increased slightly, as shown by the fluorescence in situ hybridization tests. However, there were apparent decreases in the abundances of AOB and NOB when the concentration of FA was higher than $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The critical FA inhibitory concentrations for AOB and NOB were $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $6.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. It was found that the NOB flora were more sensitive than AOB to FA inhibition.

Key words: high ammonia-nitrogen wastewater; nitrification; nitrifying bacteria; inhibition; free ammonia

污水处理厂广泛采用生物脱氮技术, 因为硝化细菌对许多环境因素比较敏感 (如 pH、温度、溶解氧浓度等), 所以脱氮过程中的硝化作用被认为是整个脱氮过程的限速步骤^[1]。硝化过程中氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 将氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 转化为亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$), 然后亚硝酸盐氧化细菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 将亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 转化为硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$)^[2, 3]。污水中的氨氮以游离氨 (NH_3) 和铵根离子 (NH_4^+) 的形式存在, 游离氨 (free ammonia, FA) 是 AOB 菌群生长所需要的初始基质, 但是过高的 FA 会对其产生毒害作用^[4, 5], 影响 AOB 和 NOB 菌群的生

长^[6, 7]。王淑莹等^[8]研究了高浓度 FA 对絮状污泥和好氧颗粒污泥的抑制影响, 发现氨氧化菌均匀分布的絮状污泥容易受到 FA 抑制。Chen 等^[9]在富集高效硝化菌的过程中发现当 FA 浓度增加到 $10 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (混合反应器), FA 对反应器的脱氮性能造成明显的抑制。尤永军^[10]在 SBR 反应器中研究 FA 对硝化菌的影响时, 指出随 FA 浓度提高, AOB 活性

收稿日期: 2016-07-18; 修订日期: 2016-08-30

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07203-011); 国家自然科学基金项目 (51178302)

作者简介: 季民 (1957~), 男, 教授, 主要研究方向为污水生物处理原理及技术, E-mail: jimin@tju.edu.cn

* 通信作者, E-mail: zhailhy@tju.edu.cn

逐渐增大而 NOB 活性先增大后被抑制. 彭赵旭等^[11]研究了在活性污泥系统中(序批式活性污泥反应器, SBR), 当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时[混合液悬浮固体浓度(mixed liquid suspended solids, MLSS)为 $2\ 200 \sim 2\ 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$], 反应器硝化效果明显变差, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 冲击负荷对硝化作用造成短期抑制. 目前已有的研究主要集中在 FA 浓度对硝化性能和活性的短期抑制影响方面, 或是以亚硝酸盐积累为目的短程硝化作用影响的研究^[12~14], 例如孙洪伟等^[15]充分利用较高 FA 对 NOB 的抑制, 通过优化 DO、ORP、pH 等参数, 准确实现短程硝化. 但对生物系统反复受到高浓度氨氮废水的急性冲击负荷(以下称“冲击负荷”), 以及完整的生物硝化反应的抑制与活性恢复机制的研究还不够. 在连续运行模式下, 不同 FA 浓度对硝化作用冲击的浓度特点、抑制程度、持续时间、微生物菌群变化等相关信息还缺乏报道.

本文采用 SBR 反应器处理模拟高浓度氨氮废水, 研究高氨氮废水冲击负荷条件下, FA 对生物硝化作用的抑制和细菌活性恢复的影响、硝化菌群(AOB 和 NOB 菌群)结构的变化, 以揭示高浓度 FA 对生物硝化过程的影响机制.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验所采用的 SBR 反应器试验系统如图 1 所示, SBR 反应器有效容积 5 L, 总高 0.85 m. 反应器依靠保温水层维持温度在 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; 底部曝气, 控制反应器内溶解氧(dissolved oxygen, DO) $\geq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. SBR 反应器自动运行, 每个周期 6 h(进水 5 min, 曝气 4 h, 静沉 75 min, 排水 10 min, 静置 30 min), 每周期出水量为 2.5 L. 定期排泥, 控制 MLSS 为 $6\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 污泥龄约为 10 d.

1.2 试验材料

SBR 反应器进水采用模拟生活污水, 利用无水葡萄糖配置进水并控制化学需氧量(COD)为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用氯化铵配置进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7.8 左右, 具体组分为($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 无水葡萄糖 240, NH_4Cl 320, KH_2PO_4 30, NaHCO_3 350, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.5, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.000 05, MoO_3 0.001 5.

1.3 试验方法

从天津某城市污水厂曝气池取得接种活性污泥, 用 2 mm 孔径的滤网去除污泥中的杂质, 然后放

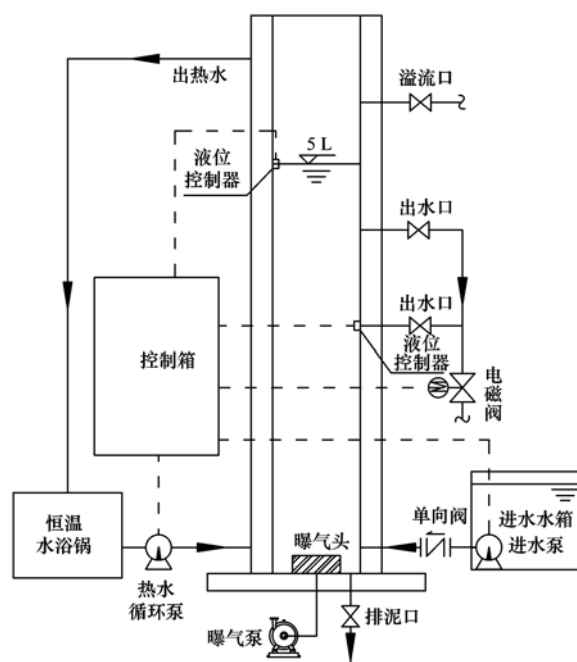


图1 SBR 反应器试验系统示意

Fig. 1 Schematic of SBR experiment system

入 SBR 反应器进行驯化培养. 在进水氨氮浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 运行 SBR 反应器, 待出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 稳定至 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时, 开始进行冲击负荷试验. 冲击负荷试验中, SBR 的进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐渐提高到 150、200、300、400、500、750、1 000、1 250、1 500、2 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每一个冲击负荷运行一个周期, 然后进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 立刻恢复到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行自然恢复过程, 试验中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 稳定至 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下所需的自然恢复时间分别为 2、3、4、5、6、7、9、9、9、12 个周期. 在冲击负荷周期中取曝气 5 min、1 h、2 h、3 h、4 h 时的活性污泥混合样以及静沉后的出水(定义为第 6 h 样品), 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后检测 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 等指标. 在冲击负荷周期曝气 4 h 时取活性污泥混合液进行比耗氧速率(SOUR)和荧光原位杂交(FISH)分析.

1.4 生物活性的表征

AOB、NOB 及异养菌的活性分别用氨氧化比耗氧速率(氨氧化 SOUR)、亚硝酸盐氮氧化比耗氧速率(硝化 SOUR)和碳氧化比耗氧速率(碳氧化 SOUR)来表征. 通过添加不同浓度的抑制选择剂[氯酸钠(NaClO_3)和丙烯基硫脲(ATU)]^[16], 可以测出氨氧化、亚硝酸盐氮氧化和碳氧化比耗氧速率.

1.5 其它分析方法

COD: 密封消解和哈希 COD 测定仪测定;

$\text{NH}_4^+\text{-N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 酚二磺酸分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$: N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法; MLSS: 重量法; DO 和 pH: 仪器测定; SOUR: 参见文献[16]; FISH: 样品固定和杂交方法依据标准杂交培育方法[17], 用两种寡核苷酸探针 NSO1225 和 Ntspa662 分别标记 AOB 菌[18] 和 NOB 菌[19], 并用 OLYMPUS IX71 (Olympus, Japan) 荧光显微镜观察已制备好的玻片, 分析杂交结果。

1.6 游离氨的浓度

由于 NH_3 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之间存在着电离平衡, 因此进水 FA 的浓度与进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、pH 以及温度有着密切的关系[20], 见式(1)和式(2)所示:

$$\text{FA} = \frac{\text{TAN} \times 10^{-\text{pH}}}{K_b/K_w + 10^{-\text{pH}}} \quad (1)$$

$$K_b/K_w = e^{6344/(273+T)} = 2.37 \quad (2)$$

式中, FA 为游离氨浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); TAN 为总氨氮浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_b 为与温度有关的氨电离常数; K_w 为与温度有关的水电离常数。

在冲击负荷试验中, 当进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为: 150、200、300、400、500、750、1 000、1 250、1 500 和 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 pH 分别为 7.72、7.44、7.33、7.32、7.27、7.19、7.15、7.10、7.04 和 6.98 (维持在中性左右), 依上述公式计算得到, 冲击负荷进水 FA 的浓度分别为: 4.5、3.6、4.1、5.0、5.4、6.6、8.1、9.3、10.5 和 11.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.7 抑制率计算

本文采用氨氮的最大比降解速率抑制率 (IP_A) 和硝酸盐氮的最大比生成速率抑制率 (IP_N) [21] 表征 FA 分别对 AOB 和 NOB 的抑制程度, 如公式(3)和(4)所示:

$$\text{IP}_A = (q_{\max 0} - q_{\max i})/q_{\max 0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{IP}_N = (\mu_{\max 0} - \mu_{\max i})/\mu_{\max 0} \times 100\% \quad (4)$$

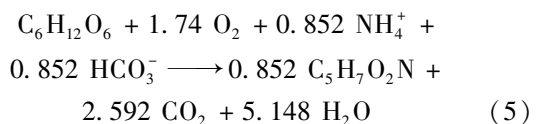
式中, $q_{\max 0}$ 为 FA 冲击负荷试验中最大的氨氮最大比降解速率 (以 N/MLSS 计, 下同), 本试验中, $q_{\max 0} = 12.73 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; $q_{\max i}$ 为 FA 冲击负荷试验中, 不同 FA 对应的氨氮最大比降解速率; $\mu_{\max 0}$ 为 FA 冲击负荷试验中最大的硝酸盐氮最大比生成速率 (以 $\text{NO}_3^-\text{-N}/\text{MLSS}$ 计, 下同), 本试验中, $\mu_{\max 0} = 4.26 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; $\mu_{\max i}$ 为 FA 冲击负荷试验中的硝酸盐氮最大比生成速率。

2 结果与讨论

2.1 驯化污泥的活性表征

驯化阶段进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度范围为 49.5 ~ 55.1

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 均低于 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率可达 99.7% 以上, 说明反应器中硝化细菌活性很高。进水 COD 为 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 驯化期间出水 COD 可降至 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, COD 去除率在 91.6% 以上。出水 pH 稳定在 7.2 ~ 7.5 的范围内。图 2 显示一个曝气周期中氮的形态转化, 从中可知, 在曝气的前 4 h, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度逐渐降低到 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度逐渐增加, 最后稳定在 $32.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 氨氮最大比降解速率为 $1.38 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 从曝气开始浓度逐渐增加, 在 1 h 左右达到最大值 $16.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随后逐渐降低, 曝气 4 h 后 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 低于检出限。通过氮平衡的计算, 88.6% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化成了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 其它部分的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可能是通过细菌的合成代谢被转化为有机氮[22]。因为 SBR 系统的活性污泥中存在大量的异养菌, 异养菌会利用一部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行自身合成代谢, 因此进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除是由异养菌和硝化细菌共同来完成的。在一定的 DO 和碱度条件下, 异养菌能够利用有机物和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行合成代谢 [根据合成代谢公式(5)], 本试验驯化过程中进水葡萄糖浓度约为 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水 COD 为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 则理论上异养菌合成代谢消耗的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量为 $15.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 接近实际进水和出水中总无机氮浓度之差, 即 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 剩余误差可能是由于 SBR 中存在反硝化等反应造成的[23]。



2.2 氨氮冲击负荷对硝化作用的影响

在冲击负荷试验中, SBR 反应器的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$

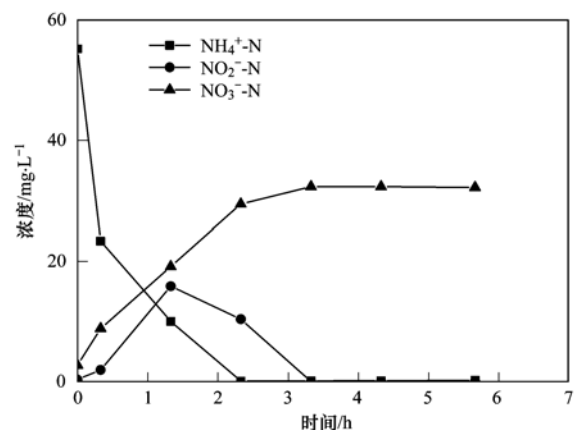


图 2 SBR 典型曝气周期中氮的形态转化

Fig. 2 Transformation of the nitrogen forms in a typical aeration circle

浓度逐渐升高[图 3(a)],每一个冲击负荷运行一个周期,然后进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 立刻恢复到 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行自然恢复过程[图 3(a)].当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 冲击负荷为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{FA}=4.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,在第一个周期运

行结束时,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $26.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 3(b)],说明在这个 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下系统内的 AOB 菌群已经不能对进水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行全部去除,经过 2 个恢复周期,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 才降至 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下水

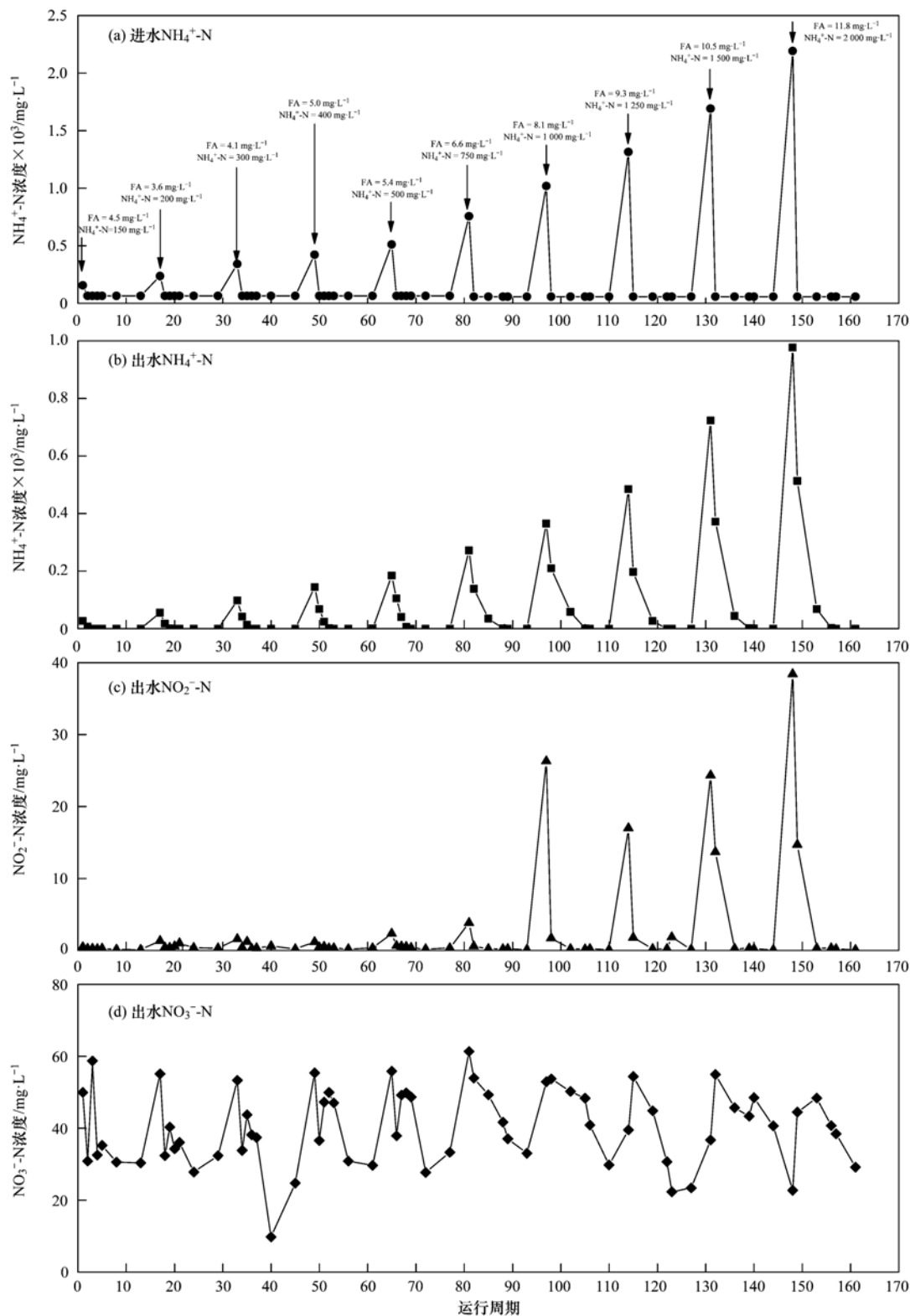


图 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 抑制及其恢复阶段的运行效果

Fig. 3 Performance of the SBR in the stages of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ inhibition and recovery

平. 随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的增加,短时出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也逐渐增加,且出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 恢复至 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下所需的周期逐渐增加,当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 冲击负荷为 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{FA}=3.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,需要12个周期才能完全恢复[图3(b)]. 可见进水氨氮浓度越大,其短时去除率越低,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降至 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的恢复时间越长. 虽然恢复时间增加了,但是FA对AOB和NOB的抑制作用在试验浓度下是可恢复的^[24],且硝化菌的活性并不能被完全抑制^[25]. 张亮等^[26]指出FA对硝化菌的抑制都是可逆的,硝化菌受FA抑制解除后,可逐渐恢复正常活性,且硝化菌对游离氨的抑制存在适应性,长期高游离氨环境下的硝化菌活性也可能逐渐恢复. 相比于重金属类污染物(反应器相同)对活性污泥系统的毒性抑制作用^[27],FA冲击负荷对活性污泥的恢复速度相对较快.

在 $150\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 冲击负荷试验中(即进水FA浓度为 $3.6\sim 5.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),出水中几乎没有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累[图3(c)],而当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 投加浓度大于 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即FA浓度大于 $5.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 出现明显的积累,最大积累量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 大于 $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即FA浓度大于 $6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的冲击负荷结束时,出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别为 3.9 、 26.3 、 17.0 、 24.3 和 $38.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 冲击浓度大于等于 $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (FA浓度 $6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,NOB开始受到FA的抑制. 并且,从图3可以明显看出,NOB相对于AOB较易受FA冲击负荷的影响.

2.3 FA冲击负荷对硝化速率的影响

根据各个冲击负荷曝气阶段的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化,得到不同FA冲击负荷下氨氮去除量[图4(a)]和氨氮最大比降解速率[图4(b)]. 随着进水FA浓度的增加,SBR反应器对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量以及氨氮最大比降解速率呈现先升高后降低的趋势,当FA浓度为 $9.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量最大为 $156.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是驯化阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量的3.4倍;FA浓度增加至 $11.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量又下降至 $113.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明 $3.6\sim 9.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的FA促进AOB菌群对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除,而FA浓度大于 $9.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时抑制AOB菌群对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除.

出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的浓度也随着FA的增加逐渐增大.FA浓度低于 $6.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,系统中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度

较低,最高浓度为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;当FA增加至 $11.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,系统中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 发生明显积累,出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度达到 $38.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明NOB菌群受到FA的严重抑制, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累量增加了96.5%,与Chen等^[9]在活性污泥反应器(CSTR)的试验得到的FA在 $11.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累量增加了93.8%相近. 试验出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度以及硝酸盐氮最大比生成速率呈现先升高后降低的变化趋势,与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量的变化趋势相一致,且硝酸盐氮最大比生成速率的最大值出现在FA浓度为 $10.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,为 $4.26\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$. 当FA为 $11.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐氮最大比生成速率降至 $1.73\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量的降低反映了FA对NOB菌群的抑制作用. Chung等^[28]发现在FA逐渐升高到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时氨氮比降解速率逐渐增至最大,大于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时氨氮比降解速率开始降低;FA为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时亚硝酸氧化作用的速率达到最大,随后降低,该研究的峰值与本文的研究结论相似.

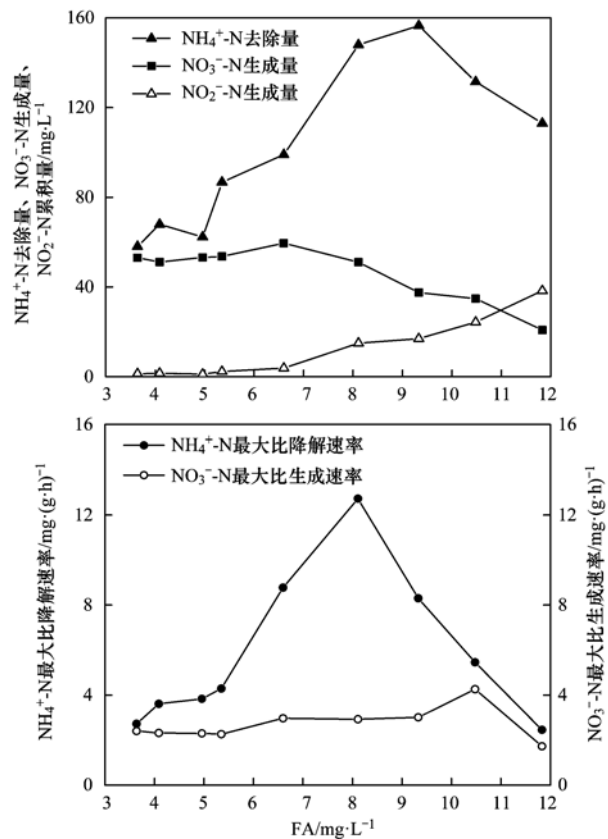


图4 SBR系统不同FA冲击负荷下氨氮去除与硝酸盐氮生成速率

Fig. 4 Consumption rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and formation rates of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ under different FA loading concentrations in SBR system

随着 FA 浓度的增大, 氨氮的最大比降解速率的抑制率 $IP_A = 80.70\%$, 硝酸盐氮的最大比生成速率的抑制率 $IP_N = 59.46\%$, IP_A 大于 IP_N , 说明 NOB 比 AOB 菌群更敏感, 更易受到高浓度 FA 的抑制作用。

2.4 FA 冲击负荷对 SOUR 的影响

图 5 显示了 FA 冲击周期内曝气阶段的亚硝化 SOUR(表征 AOB 菌群的活性)、硝化 SOUR(表征 NOB 菌群的活性)和碳氧化 SOUR(表征异养菌的活性)。随着进水 FA 浓度从 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硝化 SOUR 呈现增加的趋势。FA 浓度为 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 亚硝化 SOUR 达到最大, 即 $0.20 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ (以 O_2/MLSS 计, 下同), 之后随着 FA 浓度的继续升高 (大于 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 亚硝化 SOUR 急剧下降至 $0.06 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$, FA 对亚硝化 SOUR 的抑制率为 70% 。此抑制结果与前述最大比降解速率的峰值结果一致 (图 4)。硝化 SOUR 的变化趋势与亚硝化 SOUR 的变化趋势相同, 当 FA 浓度为 $6.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝化 SOUR 达到最大值 $0.40 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ (以 O_2/MLSS 计, 下同), 随后硝化 SOUR 急剧降低至 $0.10 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$, FA 对硝化 SOUR 的抑制率达到 75% 。亚硝化 SOUR 比硝化 SOUR 达到峰值时的 FA 浓度高, 说明 AOB 比 NOB 菌群抗 FA 抑制的能力更强。此外, FA 对异养菌的 SOUR 基本没有太明显的影响, 表明 FA 冲击负荷对异养菌的活性没有明显的抑制作用。

氨氮既是作为基质被微生物利用, 也是作为去除标准来评价冲击负荷对硝化作用的影响, 随着进水 FA 浓度从 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮的去除率虽然降低并且恢复时间增加 [图 3(b)], 但亚硝化 SOUR 呈现上升的趋势 (图 5), 即 AOB 菌群的活性不断升高。系统受该浓度范围的 FA 冲击

负荷后, 出水氨氮出现积累, 可见进水氨氮并不能完全被微生物代谢利用, 说明氨氮投加量大于硝化菌自身代谢的量, 才会出现出水氨氮的积累。当进水氨氮浓度继续提高时才会对硝化菌活性造成活性抑制作用 (图 5)。尤永军^[10]在 SBR 反应器中研究 FA 浓度 (0.5 、 5 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对硝化菌的影响时, 指出随 FA 浓度提高, AOB 活性逐渐增大, NOB 活性先增大后被抑制 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。由此可见, FA 抑制条件下, 系统氨氮去除率的下降并不一定表示菌群活性的降低。

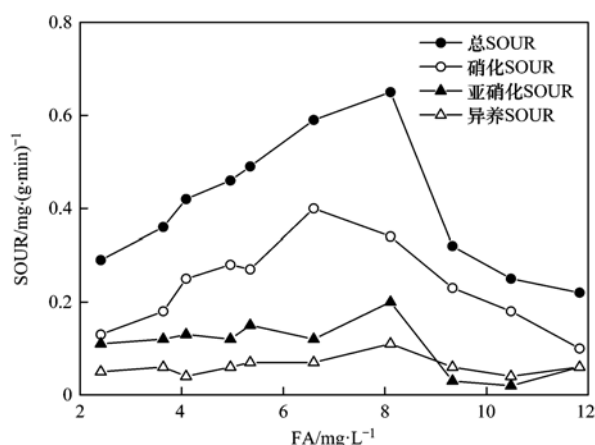
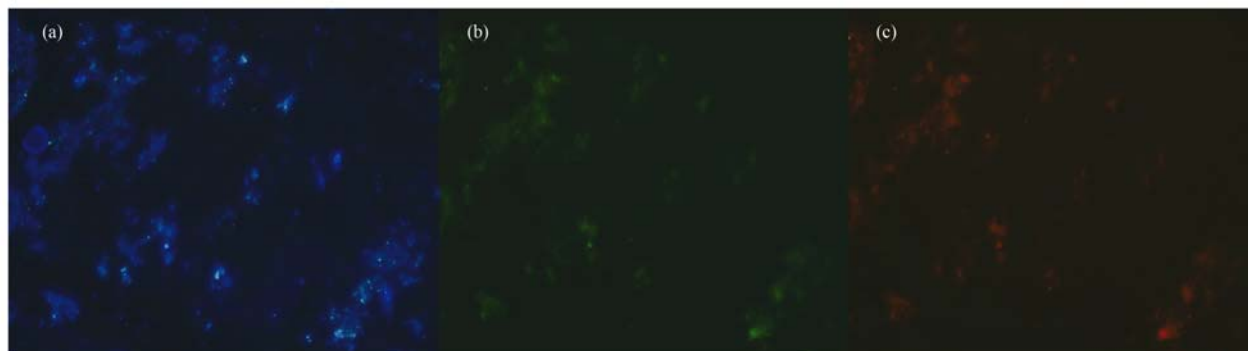


图 5 不同 FA 冲击负荷下系统微生物活性的变化

Fig. 5 Microbial activities under different FA loading concentrations

2.5 FISH 结果分析

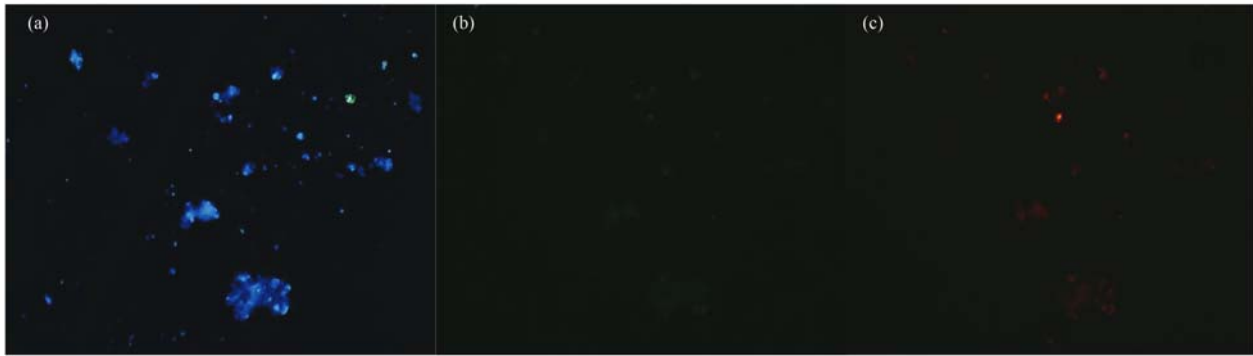
本试验在同一个反应器中经过连续的不同负荷的冲击及其恢复过程的运行 (161 周期), 活性污泥中的硝化菌群有足够时间发生变化。因此, 对驯化后以及冲击负荷曝气 4 h 的活性污泥混合液进行 FISH 分析观察菌群分布的变化特征, 用荧光显微镜观察已制备好的玻片, 得到泥样中总细菌、AOB 和 NOB 细菌的分布比例 (图 6 和图 7)。观察发现, 驯化后的原污泥样中 AOB 和 NOB 菌群所占比例分别



原泥中: (a) 原泥总细菌; (b) 原泥 AOB 细菌; (c) 原泥 NOB 细菌

图 6 原泥样中硝化菌群 FISH 图片

Fig. 6 FISH assay pictures of bacteria flora in original sample



FA = 3.6 mg·L⁻¹ 冲击负荷下; (a) 总细菌; (b) AOB 细菌; (c) NOB 细菌

图 7 FA 冲击负荷下(3.6 mg·L⁻¹) 硝化菌群 FISH 图片

Fig. 7 FISH assay pictures of bacteria flora in the sample after the shock loading of FA (3.6 mg·L⁻¹)

为 13.7% 和 9.0% (图 6), 进水受到 3.6 mg·L⁻¹ 的 FA 冲击负荷后, AOB 和 NOB 菌群所占比例分别为 14.5% 和 9.7% (图 7). 对不同冲击负荷结束后的 FISH 图进行数据化分析(图 8), 结果表明, 在 FA 的浓度小于 8.1 mg·L⁻¹ 时, 随着进水 FA 浓度不断升高, 冲击负荷结束后 AOB 菌群的数量相对于前一个冲击负荷有略微升高的趋势, 在 FA 的浓度大于 8.1 mg·L⁻¹ 时, 冲击负荷结束后 AOB 菌群的数量相对于前一个冲击负荷有略微下降的趋势, 在 11.8 mg·L⁻¹ 冲击负荷结束时, AOB 菌群数量降至最低. NOB 菌群的数量也有相同趋势 (FA 浓度在 3.6 ~ 5.4 mg·L⁻¹ 阶段增加, 大于 5.4 mg·L⁻¹ 开始降低, 图 8). 当 FA 冲击负荷的浓度小于 5.4 mg·L⁻¹ 时, 不同冲击负荷结束后, AOB 菌群的丰度基本保持不变, 但是 AOB 菌群的活性升高 (图 5 中硝化 SOUR), NH₄⁺-N 的去除量也在不断增加, 说明这个范围内的 FA 浓度提高了 AOB 菌群的活性, 而对 AOB 菌群的丰度并没有太大影响; 在 FA 冲击负荷为 5.4 ~ 8.1 mg·L⁻¹ 的范围时, AOB 菌群的丰度和活性均有上升趋势, 说明这个浓度范围的 FA 不仅增强 AOB 菌群的活性, 而且可以促进 AOB 菌群的繁殖; 当 FA 浓度大于 8.1 mg·L⁻¹ 时, AOB 菌群受到了明显的抑制, 丰度逐渐下降, 且 NH₄⁺-N 的去除量明显下降, 表明了高浓度 FA 对 AOB 菌群造成了毒害作用. Villaverde 等^[29] 的研究中, 在生物过滤装置中, 利用较低的不同浓度的 FA 对硝化菌进行驯化, 发现硝化菌对不同浓度的 FA 有很好的适应性, 可能是由于硝化菌的逐渐增殖或者是硝化菌本身的活性增加. 在整个 FA 冲击负荷过程中, AOB 菌群始终是优势菌群 (图 8), 且 AOB 和 NOB 菌群的比例基本不变, 这与彭赵旭等^[11] 提出的氨氮冲击负荷对硝化作用的短期影响中, AOB 和 NOB 菌群比例

不变的发现相一致.

本试验中将生物硝化过程 (氨氧化过程和亚硝酸盐氮氧化过程) 开始受 FA 抑制的浓度定义为临界抑制浓度, 用来表征 AOB 和 NOB 菌群等硝化菌群对不同进水条件下的高浓度 FA 的耐受性. 临界抑制浓度由菌群丰度变化 (FISH) 以及活性变化 (SOUR) 共同决定. 当 FA 小于等于临界抑制浓度时, FA 对硝化细菌的硝化能力有一定促进作用; 反之, 当 FA 大于临界抑制浓度时, FA 开始对硝化细菌活性和丰度造成抑制作用. 在试验的冲击负荷条件下, AOB 菌群的 FA 临界抑制浓度为 8.1 mg·L⁻¹, 而 NOB 菌群的 FA 临界抑制浓度为 6.6 mg·L⁻¹, 说明 NOB 比 AOB 菌群对 FA 冲击负荷影响更敏感, 更易受到抑制作用.

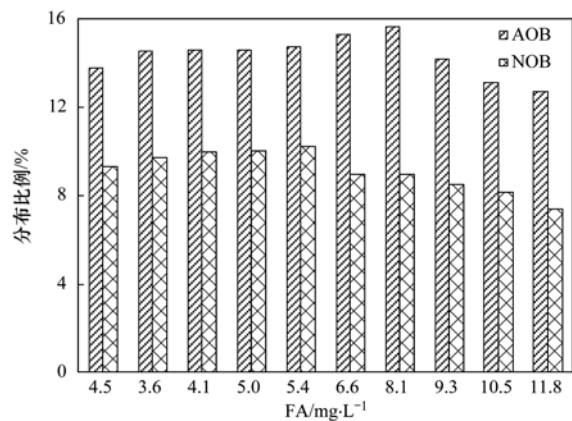


图 8 不同 FA 冲击负荷下 AOB 和 NOB 菌群分布比例

Fig. 8 Relative proportions of AOB and NOB population under different FA loading concentrations

3 结论

(1) 本试验表明 FA 冲击负荷在小于 8.1 mg·L⁻¹ 的范围内时, 增加 FA 负荷能够促进硝化活性, 而当 FA 冲击负荷大于 8.1 mg·L⁻¹ 时, 会对硝化

作用造成抑制。AOB 和 NOB 菌群活性的增强,体现在菌群数量增加和比耗氧速率 SOUR 增加; AOB 和 NOB 菌群活性减弱,体现在菌群数量减少和比耗氧速率 SOUR 降低。

(2)FA 的冲击负荷不改变 AOB 和 NOB 菌群的菌群比例,AOB 和 NOB 菌群的丰度在进水 FA 浓度为 $3.6 \sim 8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时都略微升高,当 FA 浓度大于 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时都会受到抑制,菌群丰度明显降低。

(3)FA 对硝化作用的抑制体现在对 AOB 和 NOB 菌群的丰度和活性(SOUR)的共同抑制,且菌群丰度和活性受抑制的变化趋势基本一致;氨氮去除率的变化与菌群的活性变化情况并不一致,当基质远远过量时,活性的提高仍然不能避免基质去除率的降低。

(4)FA 冲击负荷对硝化作用的抑制作用是可恢复的,硝化菌活性恢复时间随着 FA 浓度的升高而延长。较低浓度时($\text{FA} = 3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),2 个周期即可恢复,较高浓度时($\text{FA} = 11.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),则需要 12 个周期才能恢复。

参考文献:

- [1] Hu Z Q, Chandran K, Grasso D, *et al.* Effect of nickel and cadmium speciation on nitrification inhibition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(14): 3074-3078.
- [2] Leyva-Díaz J C, González-Martínez A, González-López J, *et al.* Kinetic modeling and microbiological study of two-step nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 692-702.
- [3] Cho K, Shin S G, Lee J, *et al.* Nitrification resilience and community dynamics of ammonia-oxidizing bacteria with respect to ammonia loading shock in a nitrification reactor treating steel wastewater[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2016, **122**(2): 196-202.
- [4] Puigagut J, Salvadó H, García J. Short-term harmful effects of ammonia nitrogen on activated sludge microfauna [J]. *Water Research*, 2005, **39**(18): 4397-4404.
- [5] 刘宏波, 杨昌柱, 濮文虹, 等. 进水氨氮浓度对好氧颗粒污泥的影响研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 2030-2034.
- [5] Liu H B, Yang C Z, Pu W H, *et al.* Effect of ammonia concentration on the characteristic of aerobic granular sludge[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(7): 2030-2034.
- [6] Kim J H, Guo X J, Park H S. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation[J]. *Process Biochemistry*, 2008, **43**(2): 154-160.
- [7] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z. Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* [J]. *Water Science and Technology*, 2007, **56**(7): 89-97.
- [8] 王淑莹, 刘旭, 吴蕾. 温度和游离氨对颗粒与絮状污泥硝化性能影响的对比研究[J]. *北京工业大学学报*, 2013, **39**(2): 297-303.
- [8] Wang S Y, Liu X, Wu L. Effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification between the aerobic granular and the floccular sludges [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, **39**(2): 297-303.
- [9] Chen J W, Zheng P, Yu Y, *et al.* Enrichment of high activity nitrifiers to enhance partial nitrification process[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(19): 7293-7298.
- [10] 尤永军. 游离氨(FA)对硝化菌活性的抑制影响试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015. 25-29.
- [10] You Y J. Study on the effect of free ammonia (FA) on the inhibition of nitrifying bacteria activity[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2015. 25-29.
- [11] 彭赵旭, 彭永臻, 桂丽娟, 等. 氨氮冲击负荷对硝化过程的短期影响[J]. *中国给水排水*, 2010, **26**(11): 9-12.
- [11] Peng Z X, Peng Y Z, Gui L J, *et al.* Short-term influence of ammonia nitrogen impact load on nitrification process[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, **26**(11): 9-12.
- [12] 吴莉娜, 彭永臻, 王淑莹, 等. 游离氨对城市生活垃圾渗滤液短程硝化的影响[J]. *环境科学*, 2008, **29**(12): 3428-3432.
- [12] Wu L N, Peng Y Z, Wang S Y, *et al.* Effect of free ammonia on the short-cut nitrification of the municipal landfill leachate [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(12): 3428-3432.
- [13] 孙洪伟, 尤永军, 白宝霞, 等. 游离氨对硝化菌活性的短期抑制影响试验研究[J]. *中国给水排水*, 2015, **31**(3): 19-23.
- [13] Sun H W, You Y J, Bai B X, *et al.* Study on short-term inhibition of free ammonia on activity of nitrifying bacteria [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(3): 19-23.
- [14] 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 等. 游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1075-1081.
- [14] Sun H W, Lü X T, Wei X F, *et al.* Synergetic inhibitory effect of free ammonia and aeration phase length control on the activity of nitrifying bacteria[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1075-1081.
- [15] 孙洪伟, 杨庆, 董国日, 等. 游离氨抑制协同过程控制实现渗滤液短程硝化[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(8): 1156-1162.
- [15] Sun H W, Yang Q, Dong G R, *et al.* Achieving the nitrite pathway using FA inhibition and process control in UASB-SBR removing nitrogen from landfill leachate [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, **40**(8): 1156-1162.
- [16] 王建龙, 吴立波, 齐星, 等. 用氧吸收速率(OUR)表征活性污泥硝化活性的研究[J]. *环境科学学报*, 1999, **19**(3): 225-229.
- [16] Wang J L, Wu L B, Qi X, *et al.* Characterization of nitrification activity of activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, **19**(3): 225-229.
- [17] Yusof N, Hassan M A, Yee P L, *et al.* Nitrification of high-strength ammonium landfill leachate with microbial community analysis using fluorescence in situ hybridization (FISH) [J]. *Waste Management & Research*, 2011, **29**(6): 602-611.
- [18] Degrange V, Bardin R. Detection and counting of *Nitrobacter* populations in soil by PCR [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, **61**(6): 2093-2098.

- [19] Han D W, Chang J S, Kim D J. Nitrifying microbial community analysis of nitrite accumulating biofilm reactor by fluorescence in situ hybridization[J]. *Water Science and Technology*, 2003, **47**(1): 97-104.
- [20] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1976, **48**(5): 835-852.
- [21] Park S, Bae W. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid[J]. *Process Biochemistry*, 2009, **44**(6): 631-640.
- [22] Bruce E R, Perry L M C. *Environmental biotechnology: principles and applications* [M]. New York: McGraw Hill Publishing Co, 2001. 470-490.
- [23] 许德超, 陈洪波, 李小明, 等. 静置/好氧/缺氧序批式反应器(SBR)脱氮除磷效果研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(1): 152-159.
- Xu D C, Chen H B, Li X M, *et al.* Biological phosphorus and nitrogen removal in a sequencing batch reactor (SBR) operated in static/aerobic/anoxic regime [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(1): 152-159.
- [24] 孙洪伟, 尤永军, 赵华南, 等. 游离氨对硝化菌活性的抑制及可逆性影响[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(1): 95-100.
- Sun H W, You Y J, Zhao H N, *et al.* Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(1): 95-100.
- [25] 魏琛, 罗固源. 游离氨对稳定生物亚硝化的影响分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, **25**(12): 50-52.
- Wei C, Luo G Y. The influence of free ammonium on stable short-cut nitrifying system [J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, **25**(12): 50-52.
- [26] 张亮, 张树军, 彭永臻. 污水处理中游离氨对硝化作用抑制影响研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, **44**(2): 75-79.
- Zhang L, Zhang S J, Peng Y Z. Review of study on the effects of free ammonia inhibitions on nitrifying bacteria in wastewater treatment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, **44**(2): 75-79.
- [27] 王越, 翟洪艳, 季民, 等. Cr(VI)对活性污泥硝化活性的抑制及在污泥中的分布特点[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(5): 1435-1443.
- Wang Y, Zhai H Y, Ji M, *et al.* Inhibitory effects of Cr(VI) on nitrification activity and Cr(VI) distribution in activated sludge [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(5): 1435-1443.
- [28] Chung J, Shim H, Park S J, *et al.* Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2006, **28**(4): 275-282.
- [29] Villaverde S, Fdz-Polanco F, García P A. Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence[J]. *Water Research*, 2000, **34**(2): 602-610.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibaohe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Jun-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301

