

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM _{2.5} 长期变化影响因素	南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)
我国PCDD/Fs网格化大气排放清单	陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)
成都平原PM _{2.5} 中碳质组分时空分布特征与来源	史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)
南京江北新区冬季PM _{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析	邱晨晨, 于兴娜, 丁铨, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)
南京北郊四季PM _{2.5} 中有机胺的污染特征及来源解析	李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)
长三角背景点夏季大气PM _{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析	薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554)
2017年秋季长春市PM _{2.5} 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价	张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)
京津冀及周边区域PM _{2.5} 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析	朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)
河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析	齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)
河南省气溶胶光学特性的时空变化特征	张瑞芳, 于兴娜 (600)
黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM _{2.5} 中水溶性有机气溶胶	黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)
南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素	杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)
连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势	乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)
挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较	羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)
西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析	丁铨, 于兴娜, 侯思宇 (647)
4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构	沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)
辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析	金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)
国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性	钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)
南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义	郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)
乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价	余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)
温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系	朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)
新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化	宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)
环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估	宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)
洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化	刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)
西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析	杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)
透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响	张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)
微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B	朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)
锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除	周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)
载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能	宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)
复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能	孙婷婷, 高菲, 小莉, 黎睿, 董磊 (784)
磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附	徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)
污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应	汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)
生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析	赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)
磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能	于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)
四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响	阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)
异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N ₂ O产生特性	杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)
包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)
包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用	周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)
厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响	张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)
除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺	李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)
桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价	王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)
青藏高原表土重金属污染评价与来源解析	杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)
黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析	莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)
管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响	宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)
生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响	周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)
水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制	余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)
接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制	刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)
基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较	胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)
超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素	陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)
青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律	余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)
两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制	卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)
可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤	贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)
我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析	穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)
畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系	蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)
4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性	朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)
《环境科学》征订启事	(553)
《环境科学》征稿简则	(655)
信息	(664, 755, 885)

包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析

王晓瞳, 杨宏*, 苏杨, 刘旭妍

(北京工业大学建筑工程学院, 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 针对厌氧氨氧化菌悬浮培养启动慢、易流失、活性易受环境因子抑制等问题, 利用聚乙烯醇-聚丙烯(PVA-PP)制备厌氧氨氧化菌包埋填料, 在实现厌氧氨氧化菌活性提高及反应体系稳定运行的基础上, 采用批次实验明确了 COD 干扰、pH 值变化及摇床转速对包埋填料脱氮特性的影响。并通过高通量测序技术分析了填料内菌群结构和多样性的变化。结果表明, 厌氧氨氧化菌活性可在第 30 d 恢复至 100%, 阶段培养 99 d, 总氮容积负荷(NLR)为 $0.69 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 总氮去除率为 87.7%, 140 d 长期运行, 总氮去除速率(NRR)可达 $1.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 是包埋前悬浮污泥的 9.4 倍。种群多样性在包埋载体内得到保持, 厌氧氨氧化功能菌 *Candidatus Kuenenia* (AF375995.1) 有效富集, 占比由 11.06% 上升至 32.55%。PVA-PP 包埋载体可实现厌氧氨氧化-反硝化耦合脱氮, 有机碳源干扰及 pH 值的变化对厌氧氨氧化菌影响抑制明显减弱, 并且摇床转速的适当提高会促进包埋体系厌氧氨氧化反应的进行。

关键词: 厌氧氨氧化(ANAMMOX); 包埋; 聚乙烯醇-聚丙烯(PVA-PP); 脱氮特性; 微生物群落结构

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0839-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201908157

Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria

WANG Xiao-tong, YANG Hong*, SU Yang, LIU Xu-yan

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To solve the problems of a slow start, easy loss, and easily inhibited activity of the Anammox bacteria suspension culture, polyvinyl alcohol-polypropylene (PVA-PP) was used to prepare the Anammox immobilized filler. To improve the activity of Anammox bacteria and ensure stable operation of the reaction system, the effects of COD interference, change in pH value, and rotating speed on the nitrogen removal characteristics of the immobilized filler were determined in batch tests. Changes in the structure and diversity of the bacteria in the filler were analyzed by a high-throughput sequencing technique. The results showed that the activity of Anammox bacteria could recover to 100% on the 30th day, and the total nitrogen removal rate was 87.7% when the total nitrogen volume load (NLR) was $0.69 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ at the stage of 99 days. After 140 days of long-term operation, the total nitrogen removal rate (NRR) reached $1.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, which was 9.4 times the suspended sludge before immobilization. The diversity of the population was maintained in the inclusion carrier, and the effective enrichment of *Candidatus Kuenenia* (AF375995.1), which performs anaerobic ammonia-oxidization, increased from 11.06% to 32.55%. The influence of COD interference and changes in the pH value of Anammox bacteria was significantly weakened, and the PVA-PP entrapped carrier could achieve the coupling removal of nitrogen by Anammox and denitrification. Appropriate external hydraulic disturbance would promote the Anammox reaction in immobilized systems.

Key words: anaerobic ammonia oxidizing (ANAMMOX); immobilization; polyvinyl alcohol-polypropylene (PVA-PP); nitrogen removal characteristics; microbial community structure

厌氧氨氧化(anaerobic ammonia oxidizing, ANAMMOX)作为一种新型生物脱氮工艺,具有节约能源、不需要有机碳源、低成本的优势^[1~3]。在 ANAMMOX 反应中,氨(NH_4^+)被亚硝酸盐(NO_2^-)作为电子受体氧化成气态氮(N_2),并生成少量硝酸盐(NO_3^-)^[4]:



但由于厌氧氨氧化菌生长十分缓慢,倍增时间约为 10~14 d^[4~7],导致 ANAMMOX 工艺启动周期时间较长,并且在厌氧氨氧化菌富集培养过程中易发生

细菌流失。Tang 等^[8]将活性污泥接种到厌氧氨氧化反应器中富集培养长达 100~150 d, Ali 等^[9]开发自由活体细胞培养通常超过 100~200 d,这对 ANAMMOX 技术的启动和运行造成了一定困难。并且,厌氧氨氧化菌对环境条件变化敏感^[10,11],例如分子氧(浓度低于 $0.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)会对其产生抑制^[12],这也成为实际中应用中的一个问题。因此维持反应体系内厌氧氨氧化菌数量的同时提高其抵抗

收稿日期: 2019-08-19; 修订日期: 2019-09-16

基金项目: 中央引导地方科技发展专项(Z161100004516015)

作者简介: 王晓瞳(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理微生物技术, E-mail: 913826141@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhong@bjut.edu.cn

环境因子冲击的能力,保持 ANAMMOX 反应体系的长期有效运行是当下研究的关键。

微生物固定化是一种很有前途的技术,其将细菌细胞固定在特定的载体上,以提供更高的细胞密度和保持更高的生物量稳定性,并且更容易实现固液分离,同时加强了微生物对有毒物质或不利环境条件的抗性^[13~15]。因此,可以富集生长缓慢的微生物,例如厌氧氨氧化细菌。其中,包埋法固定微生物多用于水处理领域。聚丙烯酰胺、海藻酸钠、琼脂和聚乙烯醇等多种天然材料和合成聚合物在微生物包埋方面得到了广泛的应用^[16~18]。由于 PVA 对微生物无毒害,因此非常适合作为载体将微生物细胞包埋在其聚合物基质中。

国内外许多学者对厌氧氨氧化菌包埋固定化方法进行了研究改进,但是目前固定化技术制备的厌氧氨氧化菌包埋小球普遍存在生物活性提高困难、机械强度不足和长期运行稳定性差等缺点。因此,本研究选择了聚乙烯醇-聚丙烯(PVA-PP)作为新型载体,以实验室初具活性的厌氧氨氧化污泥为原料,采用细胞包埋固定化技术,以期通过减少生物量流失,用较少的污泥量启动 ANAMMOX 反应,实现厌氧氨氧化菌的富集增长及活性提高,并通过批次实验,考察 COD 干扰、pH 变化及摇床转速对厌氧氨氧化菌包埋填料脱氮性能的影响。另外,采用高通量测序技术直接了解到包埋填料内微生物种群多样性,通过分析菌群结构变化,以探索 PVA-PP 包埋厌氧氨氧化菌填料的特点及优势,以期为实际工程应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 ANAMMOX 活性填料的制备

ANAMMOX 活性填料所需厌氧氨氧化污泥取自实验室刚启动的序批式生物反应器, (MLSS: 10 035 mg·L⁻¹, VSS/SS: 80%)。总氮去除负荷(NRR)为 0.58 kg·(m³·d)⁻¹, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 去除率均在 90% 以上。取出污泥在 KHCO₃ 缓冲液中(0.1 mol·L⁻¹; pH7.4)清洗 3 次,去除杂质及表面残留基质,离心(3 min, 2 500 r·min⁻¹)后备用。用于制备包埋体的材料有:碳酸钙(CaCO₃);粉末活性炭(小于 120 目);无水硫酸钠(Na₂SO₄);硼酸;聚乙烯醇(PVA;聚合度 2200,醇解度 20%~99%),以上材料均为分析纯。

将 PVA 粉末溶于 95℃ 水中,混合形成 20% 的 PVA 溶液。冷却至 37℃ 后,使 PVA 溶液与浓缩后含水率为 95% 的 ANAMMOX 污泥混合。其中,浓缩污泥量(干重)占全部混合液的 4%。同时,加入碳酸钙

(18.32 g·L⁻¹)和粉末活性炭^[19](38.30 g·L⁻¹)。将包埋液均匀涂在圆柱形网筒上(聚丙烯,长 50 cm,直径 1.0 cm),放入过饱和硼酸溶液中交联 1 h,之后将网筒切割成长度为 1 cm 的小圆柱体置于硼酸溶液中二次交联 4 h。最后,用自来水清洗,得到 ANAMMOX 固定化填料。

1.2 实验原水

实验用水采用人工配制,主要成分组成见表 1。分别以(NH₄)₂SO₄和 NaNO₂的形式提供 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N,浓度按需配置。微量元素补充参照文献[20]制备。

表 1 人工配水成分组成 ¹⁾			
Table 1 Composition of artificial wastewater			
主要成分	质量浓度 /mg·L ⁻¹	主要成分	质量浓度 /mg·L ⁻¹
NH ₄ (SO ₄) ₂	100 ~ 300	NaHCO ₃	600
NaNO ₂	100 ~ 330	CaCl ₂ ·2H ₂ O	150
KH ₂ PO ₄	25	FeCl ₃	8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	300	FeSO ₄ ·7H ₂ O	10

1) 微量元素 I: 1 mL·L⁻¹; 微量元素 II: 1 mL·L⁻¹

1.3 实验方法

1.3.1 包埋填料活性增长实验

培养装置采用反应体积为 0.5 L 的三角烧瓶。厌氧氨氧化菌包埋填料放入反应器中,加入约 420 mL 无机合成废水,使填充率为 20%,如图 1 所示。反应器外部用遮光布遮盖,避免光照对厌氧氨氧化菌活性的抑制。置于 32℃ 恒温摇床中,控制转速 80 r·min⁻¹,以确保物料均匀。

本实验采用间歇式方法运行,分为 3 个阶段。以 3 d 为周期进行培养液更换,NH₄⁺-N 及 NO₂⁻-N 随 HRT 变化进行补加。第 I 阶段(0~99 d)反应周期为 22 h,利用梯度提高 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度的方式进行厌氧

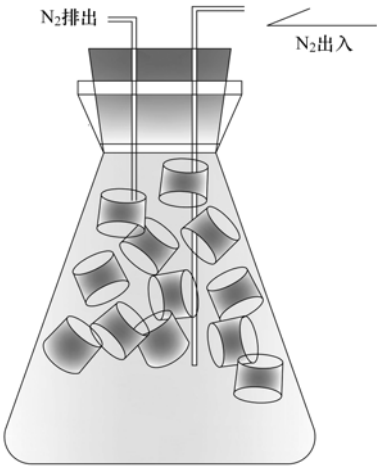


图 1 厌氧氨氧化包埋填料培养装置示意
Fig. 1 ANAMMOX bacteria immobilized filler culture device

氨氧化包埋填料活性恢复和增长;为避免高底物浓度对厌氧氨氧化活性的抑制,第Ⅱ和Ⅲ阶段保持进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别缩短HRT为11 h和5 h继续培养.

1.3.2 批次实验

为了研究包埋填料在COD干扰条件下的脱氮特性及pH变化、摇床转速对其影响,富集培养后

(140 d)取部分包埋填料,在有效容积为500 mL的带塞三角烧瓶中进行分批实验.反应体系填充率为20% ($3\ 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以SS计),放入 32°C 恒温摇床,各阶段具体运行策略见表2,每隔一定时间取样进行化学分析.每次实验前均用高纯度 N_2 (99.99%)通气排出溶解氧(DO).所有实验数据均为平均值,采用3次重复测定法.

表2 批次实验控制参数¹⁾
Table 2 Control parameters for batch tests

项目	<i>t</i> /d	HRT/h	pH	$\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$
A	141 ~ 160	11	7.5 ~ 8.3	250	330	80
B	141 ~ 160	22	6.0 ~ 9.0	300	330	80
C	141 ~ 150	11	7.5 ~ 8.3	250	330	0 ~ 160

1) A:有机物影响; B:pH作用; C:振动频率影响

1.4 分析项目及测试方法

1.4.1 水质分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$:纳氏试剂光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$:*N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$:紫外分光光度法^[21]; pH:PHS-3C 便携式pH计;溶解氧采用便携式溶解氧仪测定(哈希,美国).由于自配水中有有机氮含量极低,因此以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之和表征总氮(TN).

1.4.2 分子生物学分析

样本S1取自包埋固定化实验所用的厌氧氨氧化污泥,Ea、Eb和Ec分别为包埋填料I阶段培养前期(30 d)、I阶段培养末期(99d)和COD作用后(160 d)的样本.

利用高通量Illumina MiSeq 测序平台(Illumina, San Diego, USA)研究了反应系统细菌的群落结构.针对细菌16S rRNA的V3-V4区扩增及测序的引物(341F: CCTACGGGNGGCWGCAG 和 805R: GACTACHVGGGTATCTAATCC),采用Illumina Hi Seq 2500 PE250 进行测序.细菌16S rRNA基因序列与国家生物技术信息中心(NCBI)数据库进行比对.测序数据使用MEGAN 软件进行环境微生物的16S分析,将得到的序列按照一定的阈值进行归类,得到多个序列聚类操作分类单元(OTUs),根据OTUs结果进行多样性的计算分析,最后对分析结果进行可视化,使信息更容易解释.

2 结果与讨论

2.1 包埋填料活性增长

厌氧氨氧化包埋填料活性恢复和增长过程脱氮效果如图2(a)所示.第1~30 d为恢复阶段,在第30 d以后体系TN去除容积负荷全部高于包埋所用悬浮污泥(即达到恢复至100%).第31~140 d为

活性提高阶段,先后采用梯度提高底物浓度和缩短水力停留时间(HRT)来增加进水总氮容积负荷(NLR).在此阶段总氮去除速率(NRR)大幅提高,在HRT为11 h时,最大值为 $1.02\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,平均去除率稳定在80%以上.继续缩短HRT为5 h, NRR达到 $1.89\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,为接种前的9.4倍.由此表明,本实验固定化过程对厌氧氨氧化菌伤害较小,包埋体内形成的稳定微环境促进了厌氧氨氧化菌的增长,其可以在较短时间内(30 d)恢复活性,并快速提高活性.

图2(b)所示分别为启动过程中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 消耗量/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消耗量和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 产生量/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消耗量的变化情况.从中可知,在填料恢复活性阶段初期(1~10 d), $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的比值规律性均较差,并不呈现典型的厌氧氨氧化反应比例,说明在这段时间内,厌氧氨氧化菌正处于对反应体系和包埋载体内微环境的适应调整阶段.在填料的活性恢复阶段后期(11~30 d),比值逐渐稳定, $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在1.2附近、 $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 趋于0.18.之后,在填料活性提高阶段(31~140 d), $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的波动幅度更小,平均值为1.17,接近理论值1.32.而 $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比值稳定在0.21附近,并且在培养后期更接近理论值.可以发现,体系内氮转化比例均比ANAMMOX反应理论值偏低,这说明包埋填料内是一个复杂的反应体系,在以ANAMMOX为主反应的前提下,硝化、反硝化等多种参与氮循环的菌属协同脱氮.这在前人研究中也有说明,例如陶慕翔等^[22]用局部包埋ANAMMOX活性填料启动生物滤池的研究中发现, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 消耗量/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消耗量的比值平均值为1.45,而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 产生量/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消耗量的平均值为0.21;陈光辉^[23]在研究厌氧氨氧化包埋小球基质动

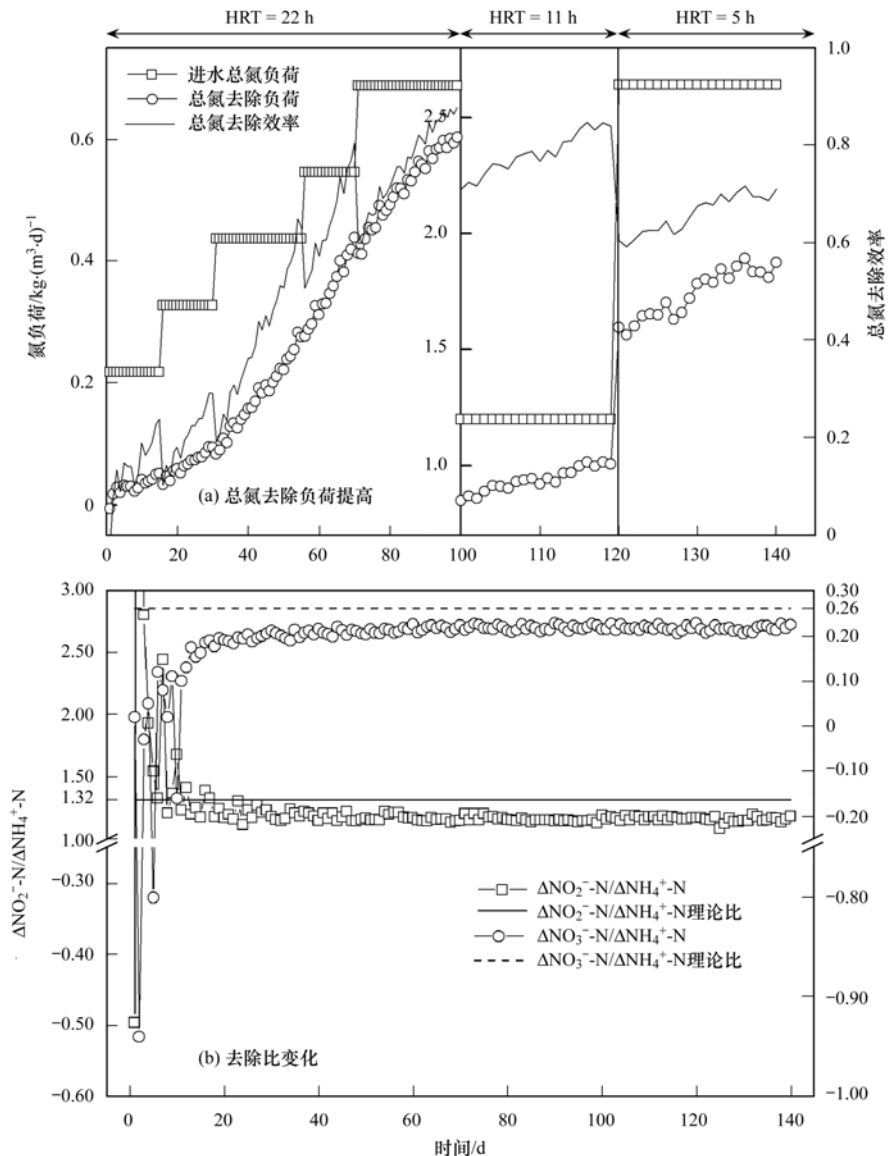


图2 厌氧氨氧化菌包埋填料活性的增长

Fig. 2 Growth of ANAMMOX bacteria immobilized filler activity

力学时得到反应过程计量比 $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N} : \Delta\text{NO}_2^- - \text{N} : \Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 1:1.11:0.28, 与厌氧氨氧化反应的理论比 1:1.32:0.26 存在一定偏差, 分析是由于包埋菌种及培养条件不同造成的差异. 由于厌氧氨氧化菌无法分离纯培养, PVA-PP 包埋载体较好地保持了 ANAMMOX 混培物菌群多样性, 有助于维持包埋体内微环境平衡.

2.2 微生物群落丰富度及菌群变化

利用高通量测序研究恢复增长过程及 COD 干扰条件下 ANAMMOX 包埋填料的菌群结构变化, 表 3 列出了各样本 OTUs 的数量及多样性指数. 4 个 DNA 样本共产生 255 480 个有效序列, 被分为 20156 OTUs (序列聚类操作分类单元). 所有样本的 α 多样性估计函数覆盖值都超过 97%, 表明测序深度已经基本覆盖到样本中所有的物种.

经过固定化培养, 包埋体 Simpson 指数 (反映样本中微生物多样性的指数) 由 0.05 上升到 0.07 和 0.12, 说明在运行过程中细菌群落多样性不断减小, 逐渐演化为结构稳定、功能专一菌群. 这与之前的研究一致, ANAMMOX 富集颗粒系统经过长期运行 (330 d) 后生物多样性下降^[24]. 而 Chao1 (估计群落中含 OTU 数目的指数) 和 ACE 指数 (菌群丰富度指数, 估计群落中含 OTU 数目的指数) 从 S1 到 Ea 和 Eb 先出现小幅度上升再下降, 这表明原始污泥样本在包埋后存在一个过渡期. 作者认为, 包埋体可以认为是一个小型生态系统, 固定化实验使细菌所处生态位发生变化, 部分细菌获得更利于生长的空间环境, 使能够被检测出的物种总数增大. 接着, 在特定的运行条件下, 菌群被选择性筛选、富集, 一些具有选择优势的细菌在竞争中胜过其他细菌, 从而

表 3 不同时期样本的多样性指数变化
Table 3 Diversity index changes of samples in different periods

样品	序列数	OUTs	ACE 指数	Chao1 指数	Simpson 指数
S1(0 d)	62752	28 66	44 075. 09	20 105. 93	0. 05
Ea(30 d)	83621	3 347	54 022. 82	25 011. 78	0. 07
Eb(99 d)	60612	1 938	25 220. 11	11 434. 53	0. 12
Ec(+ COD)	48495	12 005	1 172 800. 55	321 026. 56	0. 03

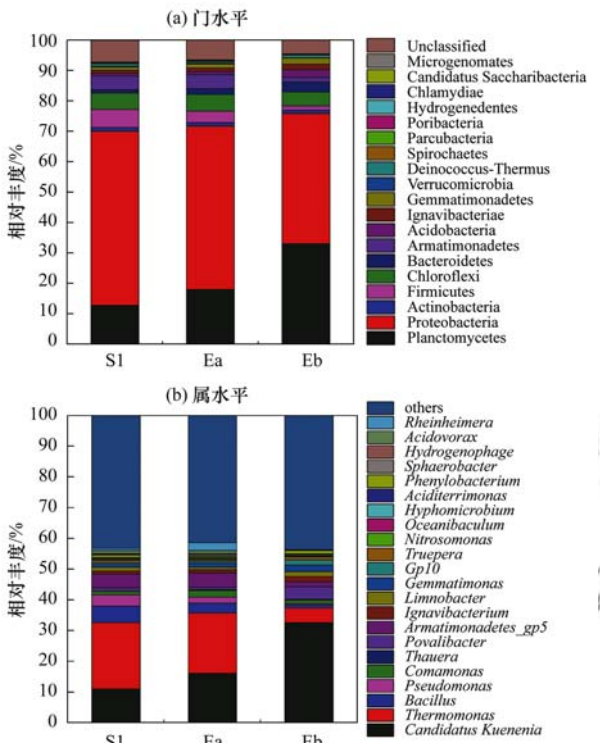
导致了被检测出物种总数的下降.

PVA-PP 网筒型填料对微生物群落组成多样性保持较好(图 3). 包埋前后,悬浮污泥及包埋体内微生物群落所测得相对丰度 $\geq 1\%$ 的门都隶属于:变形菌门(Proteobacteria)、浮霉菌门(Planctomycetes)、厚壁菌门(Firmicutes)、绿弯菌门(Chloroflexi)、装甲菌门(Armatimonadetes)、放线菌门(Actinobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、酸杆菌门(Acidobacteria)、绿菌门(Ignavibacteriae)和芽单胞菌门(Gemmatimonadetes)这 10 个门. 但运行前后,各门所占比例均有较大变化,例如,变形菌门由 57. 18% 下降到 42. 71%,但占整个微生物体系比例依然最大,这与多数厌氧氨氧化反应器细菌群落分布情况相一致^[25]. 其次是浮霉菌门,比例由 12. 8% 增长到 33. 13%,增长近 3 倍. 反应器中的脱氮功能菌厌氧氨氧化菌属于浮霉菌门,这一结果充分说明本实验所用包埋材料适合厌氧氨氧化菌的生长,厌氧氨氧化菌在包埋体内成功富集.

如图 3(b) 所示,在属的分类水平上,最显著性类群由 S1 的 *Thermomonas* (21. 56%) 变化为 E2b 的 *Candidatus Kuenenia* (32. 55%). *Thermomonas* 具有反硝化功能,*Candidatus Kuenenia* 为本实验厌氧氨氧化反应的功能菌,其比例的变化反映出厌氧氨氧化菌在竞争中处于优势. 同时,已被证实^[26]具有同步硝化-反硝化能力异养硝化菌属的 *Bacillus*、*Pseudomonas* 减少,而严格厌氧的异养硝化菌属 *Igvanivibacterium* 略有增加,说明包埋体内部保持了良好的厌氧环境,这些异养细菌在包埋体中处于动态稳定,保护 *Candidatus Kuenenia* 免受 DO 和有机物的抑制,同时也被作为絮状微生物的骨架支撑^[27~29]. 此外,可以看出 S1、Ea 和 Eb 中均存在少量亚硝化单胞菌属 *Nitrosomonas* (0. 26; 0. 31; 0. 23),其将铵氧化成亚硝酸,这可能是反应体系 $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N} / \Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化比例小于厌氧氨氧化反应理论比 1. 32 的原因.

2.3 有机碳源干扰下的运行效果

有研究表明乙酸盐是可被厌氧氨氧化菌利用的有机物^[30],在一定范围内可使厌氧氨氧化菌与反硝化菌互生促进,协同脱氮. 考察有机物对包埋体菌群



S1 包埋所用悬浮污泥;Ea 第 30 d 的包埋填料样本;
Eb 第 99 d 的包埋填料样本

图 3 细菌分类的群落组成相对百分比

Fig. 3 Relative percentage of community composition of bacterial classification

组成的影响及厌氧氨氧化-反硝化协同脱氮效果时,采用人工投加乙酸钠的方式控制 COD 浓度,以 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为起始点,梯度增加进水 COD 浓度到 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 每个 COD 浓度梯度运行 5d,具体运行策略见表 2.

初始阶段,添加 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 COD 对反硝化反应产生了促进作用(图 4),而对于 ANAMMOX 反应基本无影响. 此时,厌氧氨氧化与反硝化反应协同脱氮,消除了 ANAMMOX 的副产物硝态氮,从而 TN 去除率出现上升,这与周少奇^[31]的研究一致. 由此看出,ANAMMOX 包埋体对低浓度有机废水处理效果较好,本实验周期内,COD 浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,TN 去除率最高,为 86. 3%. 随着添加 COD 浓度升高,第 10 d 的 $\text{NO}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率出现下降, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率下降更为显著,最终降至 40% 左右. Güven 等^[32]也发现了类似的现象:COD 浓度低于

180 mg·L⁻¹ 对 ANAMMOX 反应没有明显影响, 当 COD 浓度高于 360 mg·L⁻¹ 时会对其产生明显的抑制. 出水 NO₃⁻-N 由于被反硝化利用, 逐渐趋于 0, 反应体系氮转化比例与 ANAMMOX 反应理论比例差

距加大. 显然, 此时高浓度 COD 对厌氧氨氧化菌产生了不利影响. 相反, 反硝化细菌利用体系 COD 进行代谢, 生化活性明显增强, COD 去除率上升至 64%.

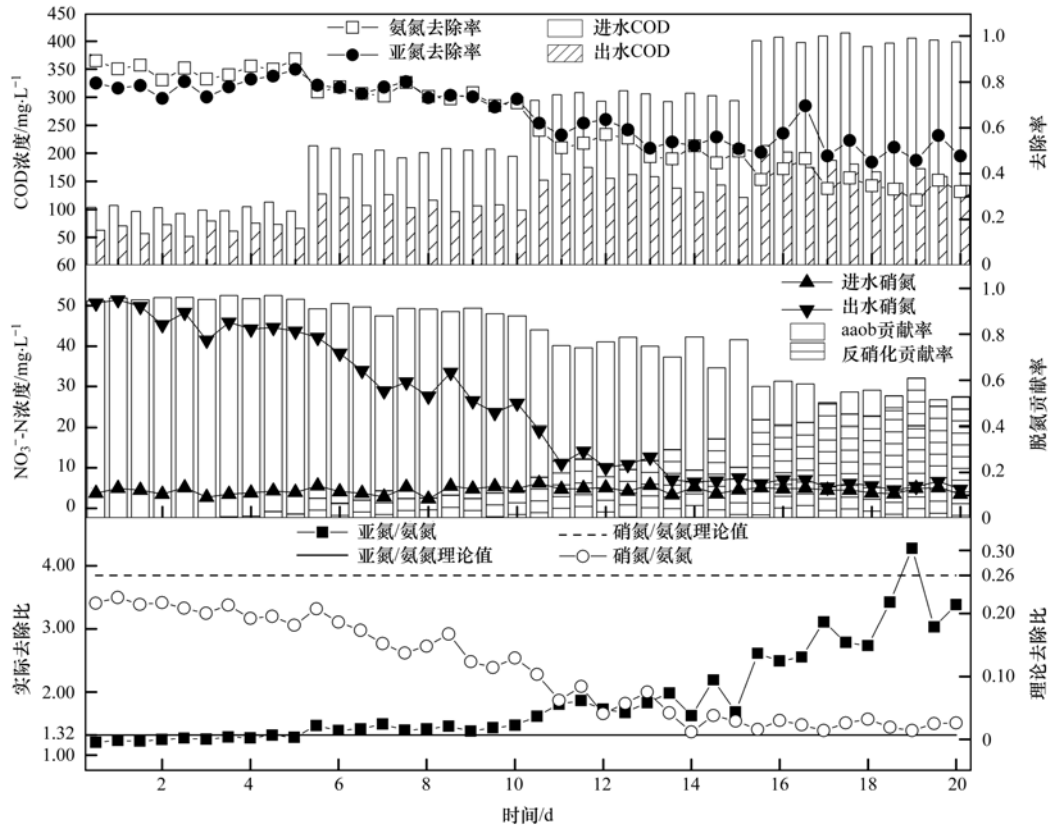


图 4 COD 干扰下包埋填料的脱氮性能

Fig. 4 Nitrogen removal performance of immobilized filler with COD interference

有研究表明^[33], 在有机碳源存在的 ANAMMOX 反应器中, COD 与 NH₄⁺-N 比值范围为 0 ~ 1.57 时, 厌氧氨氧化菌和反硝化菌可同时存在. 杨洋等^[34]得出结论: 少量 (20 mg·L⁻¹) 有机物的加入对厌氧氨氧化污泥活性影响不大, 而大量 (200 mg·L⁻¹) 有机物的加入在明显抑制其活性的同时, 会使污泥表现出较高的反硝化活性. 本实验在 COD 浓度为 400 mg·L⁻¹ 时, 厌氧氨氧化反应对体系 TN 去除贡献率仍能保持在 58%, 则说明包埋载体的结构保持了相对温和的内部环境, 在一定程度上减弱了 COD 对厌氧氨氧化菌的干扰.

高通量测序从菌群结构变化解释了这一原因 (图 5). COD 的添加促进了异养菌繁殖, Ec 中变形菌门比例增大, 成为绝对优势菌门, 浮霉菌门比例由 33.06% 下降为 4.04%. 反硝化功能菌 *Pseudomonas* (25.66%) 比例上升, 厌氧氨氧化功能菌 *Candidatus Kuenenia* 占比由 33.13% 降为 3.72%. 群落多样性指数同样说明问题 (表 3), Ec 的 Chao1 和 ACE 指数均高于 Eb, 证明添加 COD 后, 包埋体中菌群丰富度

增加. 而且, Ec 的 Simpson 指数由 0.12 减小为 0.03, 则表明细菌多样性增大. 厌氧氨氧化菌已经在包埋体内富集, 尽管有机物添加使填料表面异养菌增多, 细菌总数上升, 厌氧氨氧化菌占比减小, 但推测由于厌氧氨氧化菌绝对数量得到保持, 因此包埋填料仍能显示出一定的厌氧氨氧化活性.

从菌群结构变化和脱氮效果上看, 包埋固定化减弱了 COD 对厌氧氨氧化菌的抑制影响作用. 在 300 mg·L⁻¹ 以下可降解有机碳源存在时, 厌氧氨氧化反应为主导, 与反硝化协同脱氮. 但是高浓度 COD 添加为反硝化菌等异养菌提供了充足营养源, 在世代周期远小于 ANAMMOX 的优势下, 异养菌迅速繁殖, 对 ANAMMOX 种群构成竞争. 并且, 由于 COD 对厌氧氨氧化菌的毒害作用, 厌氧氨氧化菌处于不利条件, 在菌群相互作用中处于劣势, 生长繁殖受到抑制.

由此可见, 在 ANAMMOX 包埋填料内同样存在厌氧氨氧化-反硝化耦合脱氮, 适当的 COD 存在有助于体系平衡, COD 可以作为 ANAMMOX 反应体系稳定的监控指标中的重要控制参数.

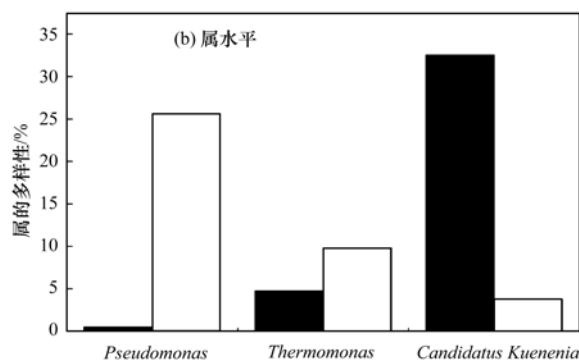
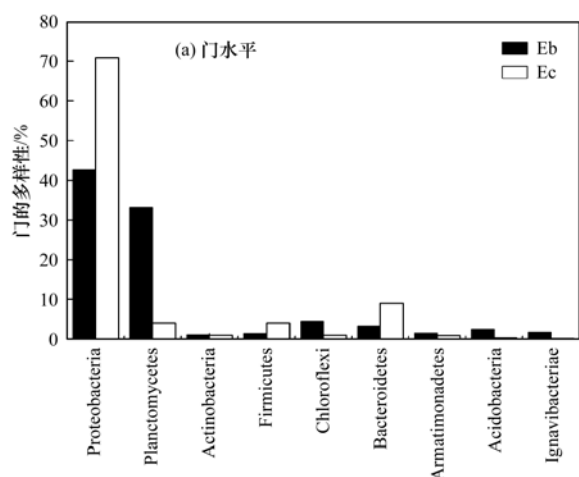


图5 COD作用前后包埋填料菌群丰度变化

Fig. 5 Variation in bacteria abundance of immobilized filler before and after COD interference

2.4 pH 值的影响

厌氧氨氧化反应的最佳 pH 值范围在 7.7~8.2 之间^[20]. 为进一步研究 ANAMMOX 包埋填料对 pH 值变化的响应,本实验考察了厌氧氨氧化菌包埋填料在 7 个不同的 pH 值(6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0)条件下对底物基质的降解情况,以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果表征厌氧氨氧化菌活性.

pH 对 ANAMMOX 反应的影响主要通过改变底物在溶液中的存在形式,影响微生物对底物的利用,即 NH_3 和 NH_4^+ 及 HNO_2^- 和 NO_2^- 之间的平衡^[35]. 游离氨(FA)和游离亚硝酸(FNA)超过各自的抑制阈值后将对厌氧氨氧化反应产生抑制. FA 对微生物的合成代谢和分解代谢过程具有毒性^[36]. FNA 可影响多种代谢过程,例如基质的跨膜运输、能量产生,也对氨氧化作用及酶活性产生抑制^[37]. 具体溶液中 FA 与 FNA 的浓度可以根据 Anthonisen 等^[38]推导的与底物浓度、pH 及温度有关的公式计算得出. 图 6 显示了温度为 32℃ 条件下,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同 pH 值对应的溶液中的 FA、FNA 浓度及体系脱氮效果.

可以发现,在 pH 值为 8.0 时包埋填料的活性最高, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率可达 98% 以上. pH 在 7.0 至

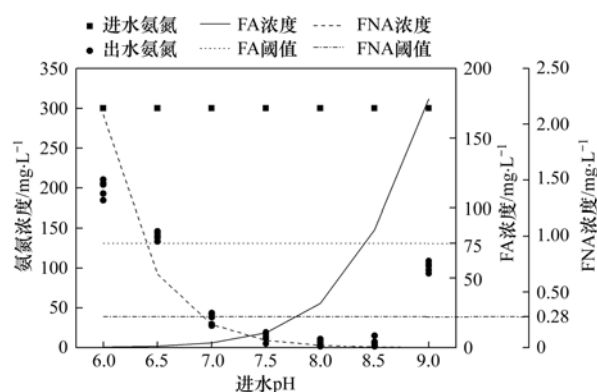


图6 pH 值对固定化 ANAMMOX 系统的影响

Fig. 6 Effect of pH value in immobilized ANAMMOX system

8.5 之间活性差异不大,但当 pH 值上升到 9.0 和下降到 6.5 以下时,脱氮效果显著下降. Strous 等^[20]的研究表明, pH 为 9.0 时 ANAMMOX 特异性活性仅为 pH 为 8.0 时的 1/5. 这主要是因为氨和亚硝酸盐的存在形式受 pH 的影响很大,高 pH 值伴随着高游离氨(FA)浓度^[39]. Tang 等^[39]的研究得出,抑制厌氧氨氧化反应的 FA 和 FNA 浓度分别为 $75.77\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $28.69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 由图 6 可知,当进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,体系 pH 值为 8.5 时,会使 FA 浓度超过阈值,但从实际脱氮效果看,较高的 FA 浓度并未对 ANAMMOX 填料活性产生抑制. 同时,在 pH 为 7.0 环境下,体系 $330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 使 FNA 浓度达到 0.21,也未对体系去除效果产生明显影响,这归因于包埋介质对 pH 变化的缓冲能力的增强. 而在 pH 为 9.0 时,体系 FA 浓度高达 $178.13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;在 pH 值为 6.0 时, FNA 浓度达到 $2.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别为各自抑制浓度的 2.4 和 72.8 倍,是引起反应器脱氮性能下降的原因.

显然,由于 PVA 凝胶载体的“保护”作用,固定化 ANAMMOX 体系在一定程度上提高了对 pH 的耐受值. 这种保护作用已经由不同的研究者在不同的生态系统和微生物中分别得到报道^[40, 41],分析原因是包埋载体改变了基质在填料表面的扩散情况.

2.5 摇床转速的影响

有研究表明^[42],在 ANAMMOX 生物膜反应器中,振动是影响其性能的重要因素,振动水平在合理范围内,会促进生物质载体上厌氧氨氧化菌的生长. 然而振动与包埋 ANAMMOX 体系的相关关系尚不明确. 因此,本实验通过调节摇床转速,分析振动对 ANAMMOX 包埋填料脱氮效果的影响,具体运行策略见表 3. 以反应体系 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除表征 ANAMMOX 填料活性,实验结果如图 7 所示.

由图 7 可以看出,静态培养条件下填料去除效果最差,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 40

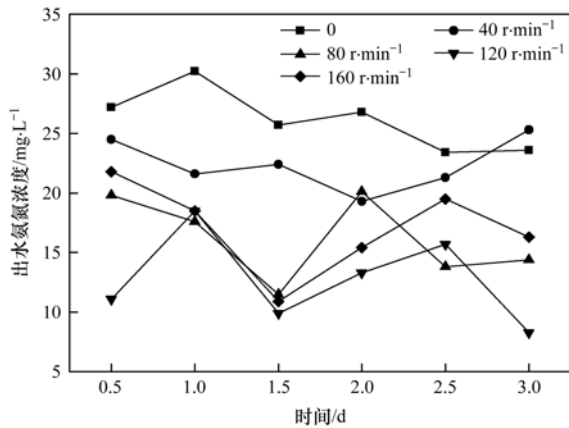


图7 转速对去除效果的影响

Fig. 7 Effect of rotational speed on removal efficiency

$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的低转速使去除效果有所提高,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度平均降低 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 而在 80、120 和 160 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 几乎保持同一水平,平均值降低到 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 可见,填料处理效果与转速在一定范围内正相关,最优转速为 80 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$. 之前研究表明,厌氧氨氧化反应产生的 N_2 气泡可能会导致厌氧氨氧化菌细胞的漂浮. Zhu 等^[43]在用聚乙烯醇-海藻酸钠固定化厌氧氨氧化包埋小球的培养过程中观察到了固定化小球的上浮,这与本实验现象相同. 如图 8 所示,在反应过程中,填料表面出现大量气泡积累,同时填料上浮至反应器顶部. 据此分析, N_2 作为与厌氧氨氧化反应的产物,易在填料表面积累,使填料上浮. 转速的适当提高,加强了振动作用,通过改变填料外部水力条件,促进了内部气体的释放,从而使包埋体的比表面积增加,加速了产物的转移与底物的吸收,更利于菌体的富集.



图8 填料表面的产气与上浮

Fig. 8 Gas generation and upwelling of filler surface

此外,在 160 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高转速运行下,包埋填料结构保持完好,未见菌体溶出,验证了 PVA-PP 载体具有较高的结构稳定性,通过缓解水力冲击、减少摩擦,为载体内部厌氧氨氧化反应的进行提供了稳定的微环境,因而显示出更好地去除效果,也更具

实际应用价值. 综合实验结果,考虑在包埋填料的制作过程中,改变材料密度和添加量,使填料在大量产气条件下保持平衡悬浮状态,并随水流运动在反应器中实现上下自由浮动是一种可行的技术措施.

3 结论

(1) 厌氧氨氧化细菌可以在 PVA-PP 包埋填料内实现快速增长及稳定运行. 第 30 d, 填料活性完全恢复, 阶段培养 99 d, NLR 为 $0.69 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, TN 去除率最高为 87.7%, 140 d 长期运行, NRR 达到 $1.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.

(2) 微生物高通量分析表明,包埋载体对厌氧氨氧化菌群结构保持较好,种群多样性得到保持. 厌氧氨氧化功能菌 *Candidatus Kuenenia* (AF375995.1) 在包埋体内实现有效富集,占比达到 32.55%.

(3) 有机碳源干扰实验表明, COD 变化可以作为 ANAMMOX 体系稳定的重要指示参数,适当的 COD 存在有助于保持体系平衡. COD 浓度为 $100 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时体系 TN 去除率最高, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下可降解有机碳源存在时, ANAMMOX 包埋填料可实现厌氧氨氧化-反硝化的耦合脱氮. 连续高浓度 COD ($400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 干扰,会对 ANAMMOX 菌群结构产生不利影响.

(4) pH 批次实验证明, PVA-PP 载体对厌氧氨氧化菌具有良好保护作用,能有效提高厌氧氨氧化菌对极端 pH 值的耐受性.

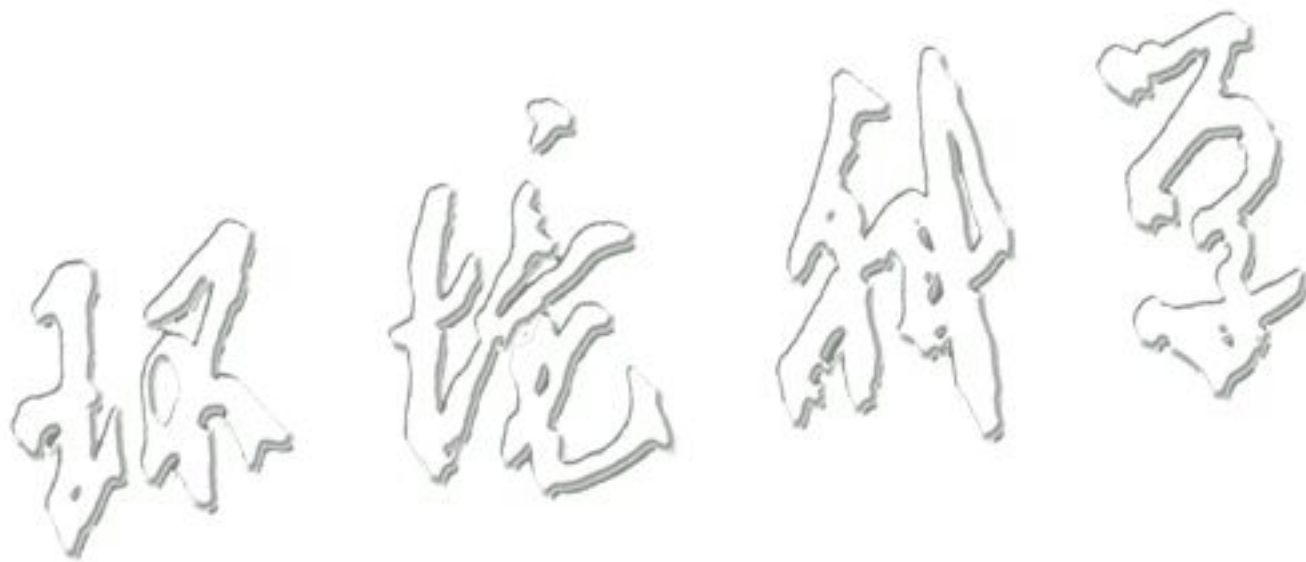
(5) 摇床转速与 ANAMMOX 包埋填料处理效果密切相关. 适当提高转速,可以加快填料表面附着气泡的释放,促进氮转化能力,强化系统脱氮效果. 综合考虑,确定最佳转速为 80 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$.

参考文献:

- [1] Jin R C, Zheng P, Hu A H, et al. Performance comparison of two anammox reactors; SBR and UBF[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **138**(1-3): 224-230.
- [2] Kartal B, Kuenen J G, van Loosdrecht M C M. Sewage treatment with anammox[J]. Science, 2010, **328**(5979): 702-703.
- [3] Tang C J, Zheng P, Wang C H, et al. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge[J]. Water Research, 2011, **45**(1): 135-144.
- [4] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, **50**(5): 589-596.
- [5] van der Star W R L, Abma W R, Blommers D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam[J]. Water Research, 2007, **41**(18): 4149-4163.
- [6] Gao Y N, Liu Z J, Liu F X, et al. Mechanical shear contributes to granule formation resulting in quick start-up and stability of a hybrid anammox reactor[J]. Biodegradation, 2012, **23**(3): 363-372.

- [7] Strous M, Pelletier E, Mangenot S, *et al.* Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome[J]. *Nature*, 2006, **440**(7085): 790-794.
- [8] Tang C J, Zheng P, Mahmood Q, *et al.* Start-up and inhibition analysis of the Anammox process seeded with anaerobic granular sludge[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2009, **36**(8): 1093-1100.
- [9] Ali M, Oshiki M, Awata T, *et al.* Physiological characterization of anaerobic ammonium oxidizing bacterium '*Candidatus jettenia caeni*'[J]. *Environmental Microbiology*, 2015, **17**(6): 2172-2189.
- [10] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, **65**(7): 3248-3250.
- [11] Ni S Q, Meng J. Performance and inhibition recovery of anammox reactors seeded with different types of sludge [J]. *Water Science & Technology*, 2011, **63**(4): 710-718.
- [12] Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, *et al.* The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1998, **22**(5): 421-437.
- [13] Hsia T H, Feng Y J, Ho C M, *et al.* PVA-alginate immobilized cells for anaerobic ammonium oxidation (anammox) process[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2008, **35**(7): 721-727.
- [14] Zhu G L, Hu Y Y, Wang Q R. Nitrogen removal performance of anaerobic ammonia oxidation co-culture immobilized in different gel carriers[J]. *Water Science & Technology*, 2009, **59**(12): 2379-2386.
- [15] Lee J, Cho M H. Removal of nitrogen in wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)-immobilization of effective microorganisms[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2010, **27**(1): 193-197.
- [16] Chen K C, Chen S J, Hwang J Y. Improvement of gas permeability of denitrifying PVA gel beads [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, **18**(7): 502-506.
- [17] Nagadomi H, Hiromitsu T, Takeno K, *et al.* Treatment of aquarium water by denitrifying photosynthetic bacteria using immobilized polyvinyl alcohol beads[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1999, **87**(2): 189-193.
- [18] Song S H, Choi S S, Park K, *et al.* Novel hybrid immobilization of microorganisms and its applications to biological denitrification [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, **37**(6): 567-573.
- [19] 管清坤, 杨宏. PVA 凝胶内基质扩散系数测定及其传质性能的优化[J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(3): 1375-1382.
Guan Q K, Yang H. Determination of diffusion coefficient of PVA gel and optimization of its mass transfer performance[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(3): 1375-1382.
- [20] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, *et al.* Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, **63**(6): 2446-2448.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 323-334.
- [22] 陶慕翔, 王猛, 胡希佳, 等. 局部包埋 ANAMMOX 活性填料启动生物滤池[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(8): 3835-3840.
Tao M X, Wang M, Hu X J, *et al.* Start-up of ANAMMOX bioreactor with ANAMMOX bacteria immobilized in partial granular activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(8): 3835-3840.
- [23] 陈光辉, 李军, 邓海亮, 等. 包埋菌启动厌氧氨氧化反应器及其动力学性能[J]. *化工学报*, 2015, **66**(4): 1459-1466.
Chen G H, Li J, Deng H L, *et al.* Performance and kinetic characteristics of immobilized granules on start-up of Anammox bioreactor[J]. *CIESC Journal*, 2015, **66**(4): 1459-1466.
- [24] Sobotka D, Tuszynska A, Kowal P, *et al.* Long-term performance and microbial characteristics of the anammox-enriched granular sludge cultivated in a bench-scale sequencing batch reactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, **120**: 125-135.
- [25] Cao S B, Du R, Li B K, *et al.* High-throughput profiling of microbial community structures in an ANAMMOX-UASB reactor treating high-strength wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, **100**(14): 6457-6467.
- [26] 赵诣. 三株异养硝化细菌的分离、特征及其对水产养殖废水脱氮作用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [27] Miura Y, Watanabe Y, Okabe S. Significance of *Chloroflexi* in performance of submerged membrane bioreactors (MBR) treating municipal wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(22): 7787-7794.
- [28] Lu H S, Sato Y, Fujimura R, *et al.* *Limnobacter litoralis* sp. nov., a thiosulfate-oxidizing, heterotrophic bacterium isolated from a volcanic deposit, and emended description of the genus *Limnobacter* [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2011, **61**(2): 404-407.
- [29] Kulichevskaya I S, Suzina N E, Liesack W, *et al.* *Bryobacter aggregatus* gen. nov., sp. nov., a peat-inhabiting, aerobic chemo-organotroph from subdivision 3 of the *Acidobacteria* [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2010, **60**(2): 301-306.
- [30] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Advanced nitrogen removal with simultaneous Anammox and denitrification in sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **162**: 316-322.
- [31] 周少奇. 厌氧氨氧化与反硝化协同作用化学计量学分析[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2006, **34**(5): 1-4.
Zhou S Q. Stoichiometric analysis of combined reaction of anaerobic ammonia oxidation with denitrification[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2006, **34**(5): 1-4.
- [32] Güven D, Dapena A, Kartal B, *et al.* Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, **71**(2): 1066-1071.
- [33] 胡勇有, 梁辉强, 朱静平, 等. 有机碳源环境下的厌氧氨氧化批次实验[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2007, **35**(6): 116-119, 142.
Hu Y Y, Liang H Q, Zhu J P, *et al.* Batch experiments of anaerobic ammonium oxidation process with organic carbon [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2007, **35**(6): 116-119, 142.
- [34] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 691-695.
Yang Y, Zuo J E, Shen P, *et al.* Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(4): 691-695.
- [35] Mosquera-Corral A, González F, Campos J L, *et al.* Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(9): 3109-3118.
- [36] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Stoichiometric and kinetic

- characterisation of *Nitrosomonas* sp. in mixed culture by decoupling the growth and energy generation processes [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, **126**(3): 342-356.
- [37] Beaumont H J E, Lens S I, Reijnders W N M, *et al.* Expression of nitrite reductase in *Nitrosomonas europaea* involves NsrR, a novel nitrite-sensitive transcription repressor [J]. *Molecular Microbiology*, 2004, **54**(1): 148-158.
- [38] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1976, **48**(5): 835-852.
- [39] Tang C J, Zheng P, Mahmood Q, *et al.* Effect of substrate concentration on stability of anammox biofilm reactors [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, **17**(1): 79-84.
- [40] Yan J, Hu Y Y. Comparison of partial nitrification to nitrite for ammonium-rich organic wastewater in sequencing batch reactors and continuous stirred-tank reactor at laboratory-scale [J]. *Water Science & Technology*, 2009, **60**(11): 2861-2868.
- [41] Schoebitz M, Ceballos C, Ciamp L. Effect of immobilized phosphate solubilizing bacteria on wheat growth and phosphate uptake [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, **13**(1): 1-10.
- [42] Zhang K, Yang B, Ma Y G, *et al.* A novel anammox process combined with vibration technology [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **256**: 277-284.
- [43] Zhu G L, Yan J, Hu Y Y. Anaerobic ammonium oxidation in polyvinyl alcohol and sodium alginate immobilized biomass system; a potential tool to maintain anammox biomass in application [J]. *Water Science & Technology*, 2014, **69**(4): 718-726.



CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> (1005)