

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.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

重金属Ni(Ⅱ)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化

孙琪, 赵白航*, 范飒, 周邦磊, 李玉琪

(北京工业大学建筑工程学院市政工程系, 北京 100124)

摘要: 厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺因其经济环保等优点而广泛用于处理高氨氮污水,但该工艺对环境条件十分敏感,尤其对重金属. 利用批次实验和连续流实验分别研究了Ni(Ⅱ)对ANAMMOX的短期和长期影响. 短期作用下,Ni(Ⅱ)对ANAMMOX存在“低促高抑”作用. 与不投加Ni(Ⅱ)对比,投加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)时ANAMMOX的比厌氧氨氧化活性(SAA)提高了11.14%;投加 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)时SAA降低了49.55%,Ni(Ⅱ)的半抑制浓度 IC_{50} 为 $83.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 而Ni(Ⅱ)对ANAMMOX的长期抑制阈值为 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 不投加Ni(Ⅱ)时,用Monod方程模拟ANAMMOX动力学,得到 $q_{\max 0}$ (以TN/VSS计)和 K_{s0} 分别为 $12.25\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $405.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;投加 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)时,用修正后的Haldane模型模拟ANAMMOX动力学,得到 $q_{\max}$ (以TN/VSS计)、 K_s 和 K_i 分别为 $6.78\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $313.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.32. Ni(Ⅱ)对ANAMMOX动力学的抑制是反竞争性抑制. 另外,Ni(Ⅱ)对ANAMMOX脱氮性能的抑制主要与摄入胞内的Ni(Ⅱ)有关,胞内Ni(Ⅱ)对ANAMMOX的 $\text{IC}_{50(\text{胞内})}$ (以VSS计)为 $0.072\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: 厌氧氨氧化(ANAMMOX); Ni(Ⅱ); 短期影响; 长期影响; 动力学特征

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2779-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912051

Effect of Ni(Ⅱ) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics

SUN Qi, ZHAO Bai-hang*, FAN Sa, ZHOU Bang-lei, LI Yu-qi

(School of Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) is widely used for treatment of ammonium-rich wastewater because of its economic and environmental benefits. However, ANAMMOX bacteria are sensitive to environmental conditions, especially to heavy metals. The short-term and long-term effects of Ni(Ⅱ) on ANAMMOX were studied by batch and continuous flow experiments, respectively. Results showed that low concentrations of Ni(Ⅱ) had promoted nitrogen removal by ANAMMOX and high concentrations inhibited ANAMMOX performance during a short-term period. Compared with the specific anaerobic ammonium oxidation activity (SAA) without Ni(Ⅱ) addition, SAA with $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ) addition increased by 11.14% and the SAA with $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ) addition reduced by 49.55%. The IC_{50} of Ni(Ⅱ) for ANAMMOX was determined to be $83.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. In contrast, long-term Ni(Ⅱ) addition significantly suppressed nitrogen removal of ANAMMOX, and the suppression threshold of Ni(Ⅱ) on ANAMMOX was $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The Monod model was applied to simulate the kinetics of ANAMMOX without Ni(Ⅱ) addition. The $q_{\max 0}$ (TN/VSS) and K_{s0} values were $12.25\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ and $405.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The modified Haldane model was suitable to describe the kinetics of ANAMMOX with $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ) addition. The $q_{\max}$ (TN/VSS), K_s , and K_i values were $6.78\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, $313.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and 1.32, respectively. The inhibition of ANAMMOX by Ni(Ⅱ) is anticompetitive inhibition. In addition, the inhibition of Ni(Ⅱ) on ANAMMOX was mainly related to the content of intracellular Ni(Ⅱ). The $\text{IC}_{50(\text{intracellular Ni(Ⅱ)})}$ (VSS) of intracellular Ni(Ⅱ) was $0.072\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX); Ni(Ⅱ); short-term effects; long-term effects; kinetics characteristics

厌氧条件下,厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)以亚硝态氮为电子受体,直接将氨氮转化为氮气. 与传统脱氮工艺相比,该工艺更加环保且经济有效,适于处理高氨氮污水^[1]. 但厌氧氨氧化菌世代时间长(9~11 d)^[2],对环境条件要求苛刻^[3],尤其是对重金属^[4,5]、抗生素^[6]、硫化物^[7]、高溶解氧^[8]和高盐度^[9]等物质敏感度高. 一些高氨氮污水,比如垃圾渗滤液^[10]、金属冶炼废水和新能源生产废水等^[11],通常含有高浓度的重金属,主要包括Cu、Zn、Pb、Ni、Co和Mo^[12,13]. 应用ANAMMOX工艺处理这类污水将会受到一定程度限制. 因此,有必要明确污水中存在的物质对

ANAMMOX的影响.

目前,重金属对各类脱氮工艺影响的研究很多. Daverey等^[14]指出Zn(Ⅱ)对SNAD(厌氧氨氧化和反硝化)的抑制阈值为 $6.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Yang等^[15]报道向ANAMMOX系统中投加 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cu(Ⅱ)会在短时间内导致ANAMMOX细菌细胞裂解, SAA降低94%. Hu等^[16]探讨了Zn(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)和Cr胞外吸附量和胞内积累量与硝化抑制百分比之间的关系.

收稿日期: 2019-12-07; 修订日期: 2019-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978009)

作者简介: 孙琪(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为厌氧氨氧化, E-mail: 743359969@qq.com

* 通信作者, E-mail: bhzh@bjut.edu.cn

Chen 等^[17]通过批次实验得出Ni(Ⅱ)的浓度低于 $1.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SAA 提高了 63.5%. Ni(Ⅱ)作为金属蛋白酶和其他辅酶合成的重要辅助因子,对微生物的生长代谢有重要意义^[17],而高浓度的Ni(Ⅱ)会与官能团作用破坏蛋白质结构,抑制微生物的正常代谢^[18]. 目前,工业废水和市政污水中Ni(Ⅱ)的浓度范围为 $3.8 \sim 183.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19],远高于微生物生命活动所需要的浓度. 然而,Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 工艺影响的研究尚未完全展开,相关报道鲜见.

研究Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 的影响对于该工艺在含镍高氨氮污水处理领域的应用具有重要意义. 因此,本文主要研究了:①Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 脱氮性能的短期影响及性能恢复;②Ni(Ⅱ)在 ANAMMOX 系统中的分布与脱氮抑制的关系;③Ni(Ⅱ)作用下 ANAMMOX 动力学特征的变化;④Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 脱氮性能的长期影响.

1 材料与方法

1.1 进水水质和颗粒污泥

本实验采用人工配水,其中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 分别由 NH_4Cl 和 Na_2NO_2 提供. Ni(Ⅱ)以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式按需投加. 批次实验的 ANAMMOX 污泥来自启动成功的实验室规模的 UASB 反应器,反应器的负荷(以 TN/VSS 计)大约为 $0.5 \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$.

1.2 批次实验

批次实验在 250 mL 的血清瓶中进行,其有效体积为 180 mL. 污泥用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 洗涤溶液洗涤 3 次,逐滴投加 HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)或 NaOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)将 pH 调节至 7.0 ± 0.2 . 用高纯氮气除氧 5 min,然后将血清瓶置于 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡培养箱. 以规定的时间间隔取样测定三氮的浓度和溶液中Ni(Ⅱ)的浓度.

1.2.1 Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 脱氮性能的短期影响及恢复性能

Ni(Ⅱ)的浓度梯度为 0、1、5、10、25、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验结束时,保留污泥样品用于测定 MLVSS、胍脱氢酶(HDH)活性、蛋白质浓度、胞外吸附的Ni(Ⅱ)浓度和胞内Ni(Ⅱ)浓度. 恢复阶段用改良的 EDTA 洗涤程序^[20]洗涤每个血清瓶中的 ANAMMOX 污泥,实验时每 24 h 更换新鲜底物,每 24 h 取样测定三氮的浓度.

1.2.2 动力学特征

确定Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 动力学特征的影响,表征底物浓度与总氮(TN)去除速率 q 的关系,底物($\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$)的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)为:(35, 46)、

(55, 73)、(75, 99)、(105, 139)、(125, 165)、(150, 198)、(200, 264)、(250, 330)、(300, 396)和(400, 528),Ni(Ⅱ)的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 连续流实验

实验在稳定运行的 UASB 反应器中分 6 个阶段进行,每阶段进行 20 d,包括 P_0 、 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 和 P_5 . 将 P_0 设定为控制相, P_1 、 P_2 、 P_3 和 P_4 阶段Ni(Ⅱ)的浓度分别为 1、5、10 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, P_5 终止添加Ni(Ⅱ),以考察 ANAMMOX 在长期Ni(Ⅱ)抑制后的自我恢复能力. 每日取样测定三氮的浓度.

1.4 测定项目和方法

氨氮通过纳氏试剂分光光度法测定,亚氮通过 N -(1-萘基)-乙二胺光度法测定,硝氮通过紫外分光光度法测定;溶液中Ni(Ⅱ)的浓度通过丁二酮肟分光光度法测定. 其他指标测定方法如下.

(1) 胞内Ni(Ⅱ)浓度的测定 批次实验结束时从血清瓶中取出 1 g(湿重)颗粒污泥,用改进的 EDTA 洗涤程序^[20]洗涤. 利用 HNO_3 ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)消解污泥样品,以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 消解 25 min. 然后,在 22 000 g 下,离心 15 min 以获得上清液. 通过 ICP Instrument Perkin Elmer OES Optima 2000 DV 测定上清液中Ni(Ⅱ)的浓度.

(2) 胍脱氢酶(HDH)活性的测定 批次实验结束时从血清瓶中取出 5 g(湿重)颗粒污泥,在 22 000 g, 4°C 下离心 20 min,用磷酸钠缓冲液($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7.0)洗涤两次. 然后将洗涤后的污泥重悬于 20 mL 相同的缓冲液中冷冻 24 h,超声处理(225 W, 4°C , 30 min). 混合物在 22 000 g, 4°C 下离心 30 min 以获得上清提取液,用于测定蛋白质浓度和 HDH 活性. 根据改良的 Bradford 方法^[21]测量蛋白质浓度. HDH 活性酶促反应体系共 3 mL,依次加入 1.5 mL 磷酸缓冲溶液($200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 0.3 mL 细胞色素 c($500 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 1.0 mL 胍($75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 0.2 mL 提取液,在 550 nm 处测得吸光度. HDH 活性的单位(以还原的细胞色素 c/蛋白质质)为: $\mu\text{mol} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$.

1.5 方程和模型

1.5.1 SAA 的确定

比厌氧氨氧化活性[SAA, 以 TN/VSS 计, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$]:

$$\text{SAA} = \frac{(c_{\text{TN(始)}} - c_{\text{TN(末)}}) \times V}{24 \text{ h} \times \text{MLVSS}} \quad (1)$$

式中, $c_{\text{TN(始)}}$ 和 $c_{\text{TN(末)}}$ 是反应开始和反应结束时的总氮浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为血清瓶的容积(mL),MLVSS 为污泥浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$SAA(\%) = \frac{SAA_i}{SAA_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, SAA_i 为实验组的 SAA, SAA_0 为对照组的 SAA.

1.5.2 IC_{50} 的确定

(1) 线性回归方程

$$IP(\%) = \frac{SAA_0 - SAA_i}{SAA_0} \times 100 \quad (3)$$

式中, SAA_0 和 SAA_i 是对照组[不含Ni(II)]和实验组[含不同浓度的Ni(II)]的 SAA. 当 $IP = 50\%$ 时, 对应Ni(II)的浓度即为 IC_{50} .

(2) 指数回归方程

$$IP(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{1}{1 + (c_{Ni(II)}/IC_{50})^a} \right] \quad (4)$$

式中, $c_{Ni(II)}$ 是Ni(II)的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), IC_{50} 是半抑制浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), a 是拟合参数.

1.5.3 动力学模型

(1) Monod 模型

$$q = -\frac{q_{max}S}{K_s + S} \quad (5)$$

式中, q_{max} 是最大 TN 去除速率[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$], q 是 TN 去除速率[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$], K_s 是半饱和浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), S 是底物浓度 ($mg \cdot L^{-1}$).

(2) Haldane 模型

$$q = \frac{q_{max} \times S}{S + K_i + (S^2/K_s)} \quad (6)$$

式中, q_{max} 是最大 TN 去除速率[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$], q 是 TN 去除速率[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$], K_s 是半饱和浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), S 是底物浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), K_i 是抑制系数.

1.5.4 生物抑制模型

引入饱和型生物抑制模型研究胞内Ni(II)的浓度对 ANAMMOX 脱氮抑制比之间的关系:

$$IP = \frac{IP_{max} c_{Ni(II)}}{K + c_{Ni(II)}} \quad (7)$$

式中, IP_{max} 是最大抑制程度 (100%), $c_{Ni(II)}$ 是胞内累积的Ni(II)含量[以 VSS 计, $mg \cdot g^{-1}$], K 是抑制系数.

1.5.5 抑制类型判定方程

Ni(II)对 ANAMMOX 抑制的类型可以通过应用方程式(8)和(9)来判断.

$$q_{max} = q_{max0} \times K^* \quad (8)$$

$$K_s = K_{s0} \times K_s^* \quad (9)$$

式中, q_{max0} 和 q_{max} 分别是 ANAMMOX 反应不投加Ni(II)和投加 $50 mg \cdot L^{-1}$ Ni(II)时的最大 TN 去除

速率[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$]; K_{s0} 和 K_s 分别是 ANAMMOX 反应不投加Ni(II)和投加 $50 mg \cdot L^{-1}$ Ni(II)时的饱和浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); K^* 和 K_s^* 分别是 K 和 K_s 的抑制系数.

2 结果与讨论

2.1 Ni(II)对 ANAMMOX 脱氮性能的短期影响及性能恢复

向 ANAMMOX 系统中投加不同浓度的Ni(II)后 NH_4^+-N 和 $NO_2^- -N$ 的浓度随反应时间的变化如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 投加 $1 mg \cdot L^{-1}$ Ni(II) 时, NH_4^+-N 和 $NO_2^- -N$ 的浓度分别为 $0.64 mg \cdot L^{-1}$ 和 $2.03 mg \cdot L^{-1}$, 与不投加Ni(II)相比, 去除率分别提高了 8.75% 和 5.84%; 比厌氧氨氧化活性(SAA)[以 TN/VSS 计, $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$] 由 $8.46 mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$ 提高到 $9.10 mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$, 增强了 11.14%, 脲脱氢酶(HDH)活性由 21.46 提高到 $23.31 \mu mol \cdot (min \cdot mg)^{-1}$, 提高了 8.56% [图 1(c)]. 这表明投加适当浓度的Ni(II)可以提高 ANAMMOX 生物物质细胞中 HDH 活性. 这类酶能够催化 ANAMMOX 反应, 促进联氨转化为氮气的过程^[22]. HDH 活性的提高有助于 ANAMMOX 脱氮性能的提高. 因此, 投加低浓度的Ni(II) ($1 mg \cdot L^{-1}$) 对 ANAMMOX 有促进作用. Chen 等^[17] 也证实了低浓度的 Cu ($1 mg \cdot L^{-1}$), Ni(II) ($1.74 mg \cdot L^{-1}$) 和 Fe ($3.68 mg \cdot L^{-1}$) 均能提高 ANAMMOX 性能. Ni(II) 是 F430 酶的重要成分, F430 酶是产甲烷过程中催化多种反应的关键酶, 废水中Ni(II)浓度的增加可能会刺激 F430 酶的合成, 促进甲烷的产生.

随着Ni(II)的浓度提高, 反应结束时 NH_4^+-N 和 $NO_2^- -N$ 的浓度不断升高, 表明 ANAMMOX 脱氮性能受到了不同程度的抑制. 投加 $100 mg \cdot L^{-1}$ Ni(II), NH_4^+-N 和 $NO_2^- -N$ 的浓度达到 $29.23 mg \cdot L^{-1}$ 和 $36.83 mg \cdot L^{-1}$, SAA 仅为不投加Ni(II)时 SAA 的 50.45%. 同时, HDH 活性和蛋白质浓度随Ni(II)的浓度提高逐渐降低[图 1(c)]. 通常, 人们认为重金属对于生物系统的抑制主要是由于酶和蛋白质中存在的一些特异型金属改变为其他金属使得蛋白质发生结构变异, 导致蛋白质功能丧失^[23,24]. 因此, 系统内逐渐提高的Ni(II)浓度超过了 ANAMMOX 微生物对Ni(II)的耐受程度, 破坏了 ANAMMOX 关键酶 HDH 的蛋白质的结构, HDH 活性降低, 使得脱氮性能下降.

图 1(d) 给出了 24、48、72 和 96 h 恢复后 ANAMMOX 的 SAA. 当Ni(II)的浓度为 $5 mg \cdot L^{-1}$ 和

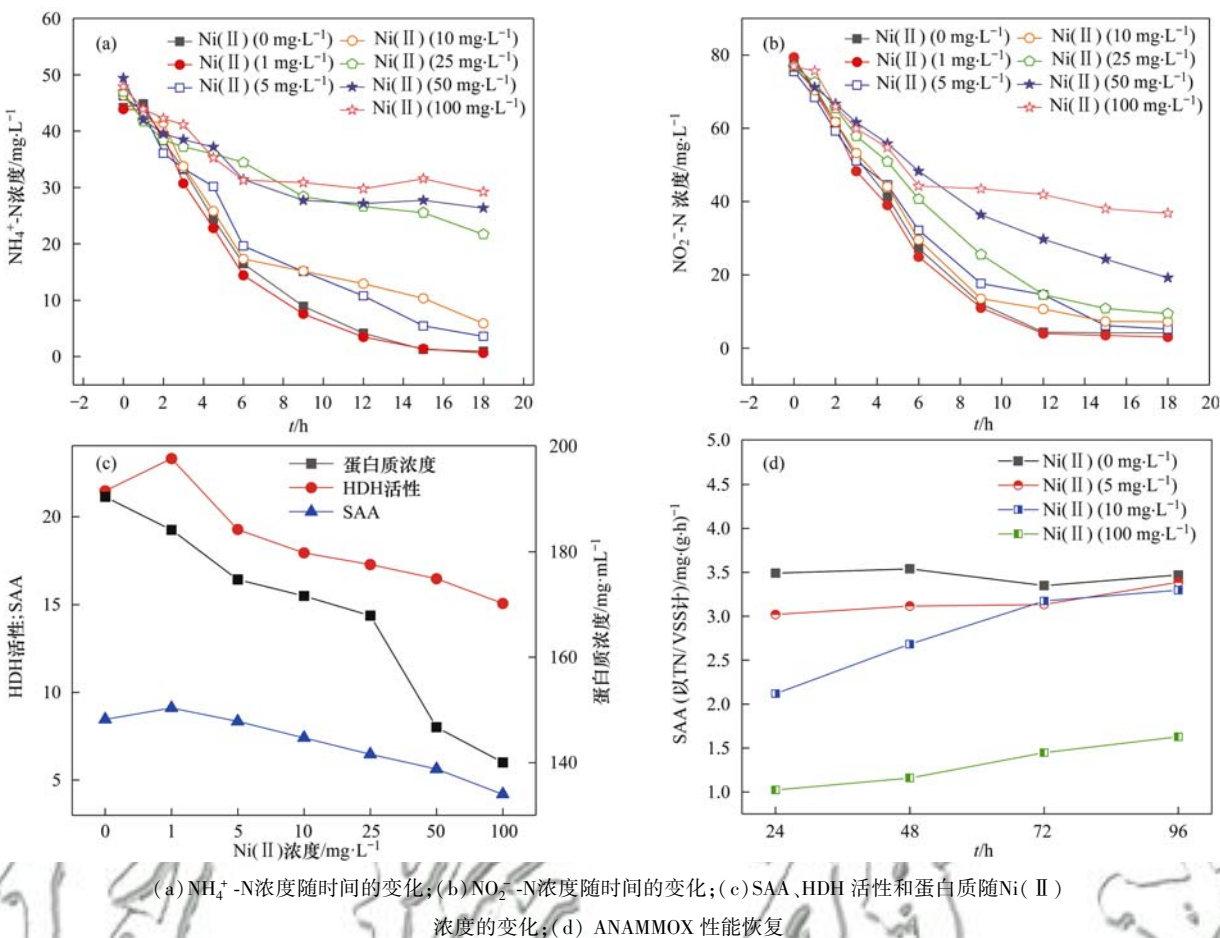


图 1 $\text{Ni}(\text{II})$ 的浓度对 ANAMMOX 脱氮性能的短期影响
Fig. 1 Short-term effects of $\text{Ni}(\text{II})$ concentration on ANAMMOX

$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAA 能分别恢复 95.61% 和 97.42%。这说明低浓度 $\text{Ni}(\text{II})$ 的冲击, ANAMMOX 微生物的活性在很大程度上是可以恢复的。但是当 $\text{Ni}(\text{II})$ 的浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAA 只能恢复 46.49%, 表明高浓度的 $\text{Ni}(\text{II})$ 对 ANAMMOX 微生物造成了不可逆转的失活。

2.2 IC_{50} 的确定

利用线性[方程式(3)]和指数[方程式(4)]回归方程对 $\text{Ni}(\text{II})$ 浓度与脱氮抑制百分比之间的关

系进行拟合, 如图 2 所示。线性拟合和指数拟合的相关系数 R^2 分别为 0.958 98 和 0.997 41, 拟合得到 $\text{Ni}(\text{II})$ 的 IC_{50} 分别为 $83.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $83.86\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而 Kimura 等^[24] 在连续流条件下得到 $\text{Ni}(\text{II})$ 的 IC_{50} 为 $7.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Li 等^[25] 的研究得出 $\text{Ni}(\text{II})$ 对 EGSB 中 ANAMMOX 颗粒污泥的 IC_{50} 为 $48.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于本实验所用颗粒污泥取自运行稳定的 UASB 反应器, 耐冲击负荷强, 因此, 本实验得出的 IC_{50} 值高于其他研究的 IC_{50} 。

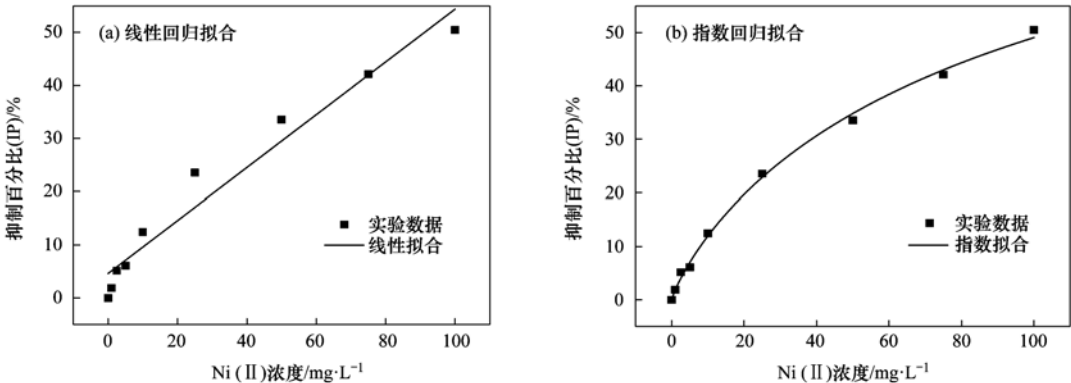


图 2 $\text{Ni}(\text{II})$ 浓度与抑制百分比的拟合
Fig. 2 Fitting of $\text{Ni}(\text{II})$ concentration to the inhibition percentage

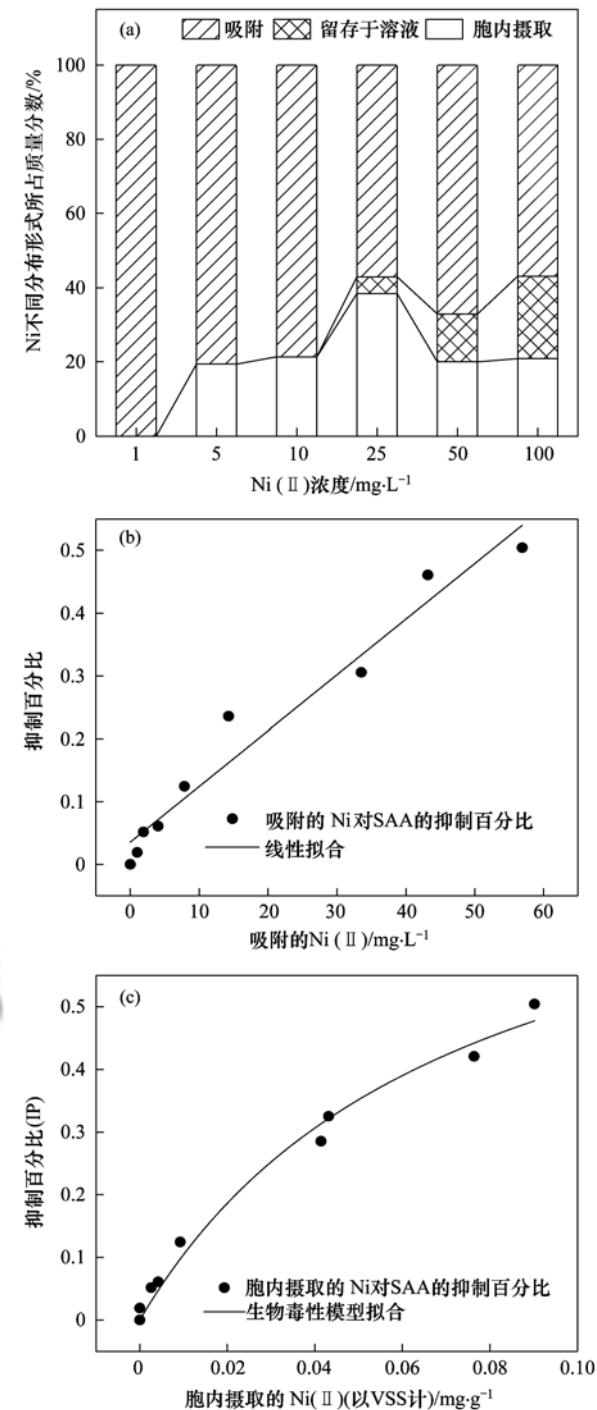
2.3 Ni(Ⅱ)分布与 ANAMMOX 脱氮性能抑制的关系

图 3(a)描述了 ANAMMOX 系统中Ni(Ⅱ)的 3 种分布形式及所占比例. Ni(Ⅱ)主要吸附在胞外聚合物表面,这是因为细胞外聚合物和细菌细胞表面含有多种结合位点(比如氨基、羧基、羟基和磷酸酯官能团)^[26]供Ni(Ⅱ)离子吸附;少部分的Ni(Ⅱ)通过跨膜转运被微生物摄取到胞内,这一过程依赖于细胞活性和微生物的代谢活性. 利用线性抑制方程[方程式(3)]对胞外吸附的Ni(Ⅱ)和 ANAMMOX 脱氮抑制百分比进行相关性拟合[图 3(b)]得到 $IC_{50(吸附)}$ 为 $52.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, R^2 为 0.854 81. 利用生物抑制模型[方程式(7)]对胞内累积的Ni(Ⅱ)与系统脱氮抑制百分比进行拟合[图 3(c)]得到 K [即 $IC_{50(胞内)}$,以 VSS 计]为 $0.072\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, R^2 为 0.984 95,相关程度更高. 这可能是因为Ni(Ⅱ)作为 ANAMMOX 微生长所需要的微量元素,可以通过转运蛋白家族诱导特异性金属转运孔蛋白而被摄取到微生物体内,与官能团相互作用,破坏蛋白质的结构和功能. 因此,摄取到胞内的 Ni(Ⅱ)是抑制 ANAMMOX 系统脱氮性能的主要抑制因子.

2.4 Ni(Ⅱ)作用下 ANAMMOX 动力学模拟

TN 去除速率 q 随 TN 浓度的变化如表 1 所示,在低 TN 浓度($\leq 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下,对照组和实验组的 q 均随底物浓度的升高而增加,但实验组的 q 值比对照组小,这表明Ni(Ⅱ)的投加不仅降低了系统的氮去除率,同时降低了 TN 去除速率 q ;而高 TN 浓度($>500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,实验组的 q 随底物浓度的增加而减小,说明Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 过程 q 的抑制与底物浓度有关, TN 浓度过高加剧了 Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 的抑制,这是因为底物中亚硝氮浓度过高,亚硝氮会与Ni(Ⅱ)发生氧化还原反应被还原为如二氧化氮或过氧亚硝酸根阴离子等有毒副产物,这类有毒副产物与生物分子(包括 DNA、脂质和蛋白质)反应^[27],对 ANAMMOX 微生物产生毒性,进而加剧Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 的抑制.

表 1 TN 去除速率与 TN 浓度之间的关系		
Table 1 Relationship between TN removal rate and TN concentration		
TN 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN 去除速率 q (以 TN/VSS 计)/ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 对照组[不投加Ni(Ⅱ)]	实验组[$50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)]
80	9.46	5.69
128	15.77	8.81
175	19.73	12.52
200	20.99	16.63
245	26.09	19.27
290	33.38	28.16
348	52.40	35.10
464	53.74	40.08
580	47.87	39.91
696	59.46	37.07
928	78.47	36.61



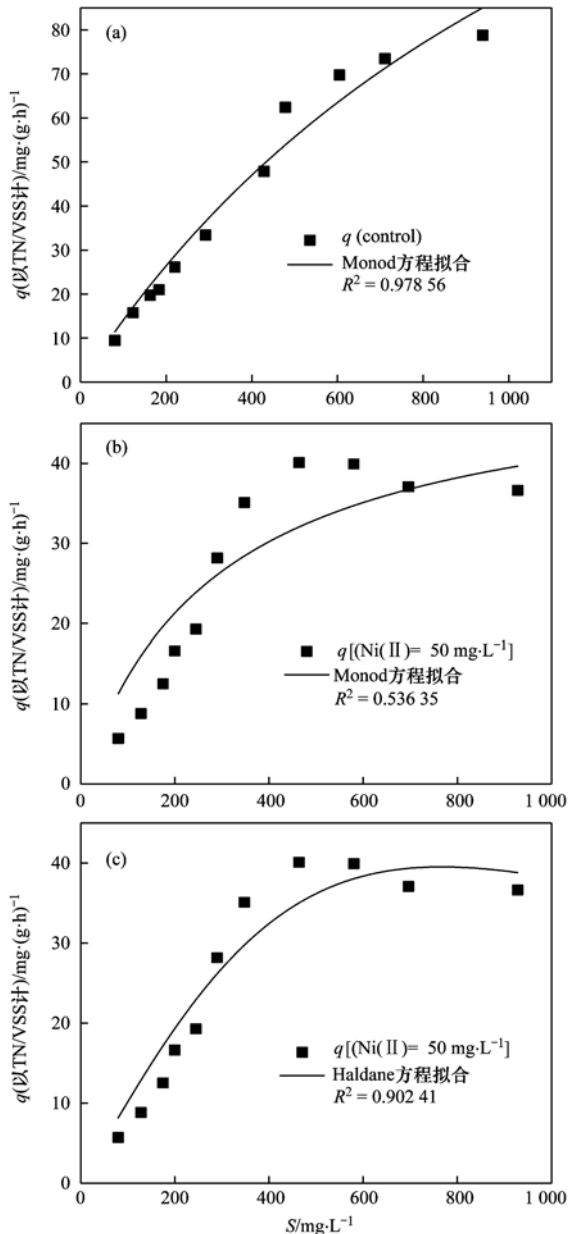
(a) Ni(Ⅱ)在 ANAMMOX 系统中的分布;(b)胞外吸附的Ni(Ⅱ)和抑制百分比的拟合;(c)胞内的Ni(Ⅱ)和抑制百分比的拟合

图 3 Ni(Ⅱ)分布与 ANAMMOX 脱氮性能抑制的关系

Fig. 3 Relationship between Ni(Ⅱ) distribution and inhibition of ANAMMOX

为进一步了解Ni(Ⅱ)对 ANAMMOX 反应动力学的影响,研究了不投加Ni(Ⅱ)和投加 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)时 ANAMMOX 动力学特征的变化. 不投加 Ni(Ⅱ)时[图 4(a)],用 Monod 方程模拟 ANAMMOX 动力学得到的 $q_{\max 0}$ (以 TN/VSS 计)和 K_{s0} 分别为 $12.25\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $405.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, R^2 为 0.978 56;投加 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(Ⅱ)时[图 4(b)],

Monod 方程模拟的 R^2 为 0.536 35, 无法预测动力学参数. 采用修正后的 Haldane 模型模拟投加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{II})$ 的 ANAMMOX 反应动力学, R^2 达 0.902 41, 模拟得到的 $q_{\max}$ (以 TN/VSS 计)、 K_s 和 K_i 分别为 $6.78 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $313.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 1.32.



(a) 不投加 $\text{Ni}(\text{II})$ 时, ANAMMOX 反应动力学 Monod 模拟;
(b) $\text{Ni}(\text{II}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ANAMMOX 反应动力学
Monod 模拟; (c) $\text{Ni}(\text{II}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,
ANAMMOX 反应动力学 Haldane 模拟

图 4 动力学拟合

Fig. 4 Kinetics simulation

$\text{Ni}(\text{II})$ 对 ANAMMOX 抑制的类型可以利用方程式(8)和(9)来判断, 其中 $q_{\max 0}$ (以 TN/VSS 计) 和 $q_{\max}$ (以 TN/VSS 计) 分别为 $12.5 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $6.78 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, K_{s0} 和 K_s 分别为 $405.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $313.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 按照方程式(8)和(9)计算, 可以

得到 K^* 和 K_s^* 分别为 0.542 和 0.772. 通过比较 $q_{\max}$ 、 $q_{\max 0}$ 和 K_s 、 K_{s0} 可推知抑制类型: ①对于竞争性抑制, 有 $q_{\max} = q_{\max 0}$ 、 $K_s > K_{s0}$ 、 $K^* = 1$ 和 $K_s^* > 1$; ②对于非竞争性抑制, 有 $q_{\max} < q_{\max 0}$ 、 $K_s < K_{s0}$ 、 $K^* < 1$ 和 $K_s^* = 1$; ③对于反竞争性抑制, 有 $q_{\max} < q_{\max 0}$ 、 $K_s < K_{s0}$ 、 $K^* < 1$ 和 $K_s^* < 1$; ④对于混合性抑制, 有 $q_{\max} < q_{\max 0}$ 、 $K_s > K_{s0}$ 、 $K^* < 1$ 和 $K_s^* > 1$ [28]. 本研究中, $q_{\max} < q_{\max 0}$ 、 $K_s < K_{s0}$ 、 $K^* < 1$ 和 $K_s^* < 1$. 因此, $\text{Ni}(\text{II})$ 对 ANAMMOX 动力学的抑制作用是反竞争性抑制.

2.5 $\text{Ni}(\text{II})$ 对 ANAMMOX 系统脱氮性能的长期影响

图 5 为 $\text{Ni}(\text{II})$ 长期作用下 ANAMMOX 系统出水中的氮素浓度和各阶段的 TN 去除率. P_0 阶段出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别为 5.8、9.8 和 $13.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 平均去除率为 76.25%, 表明不添加 $\text{Ni}(\text{II})$ 时 ANAMMOX 系统脱氮性能稳定. 在 P_1 中, 将 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{II})$ 投加到 ANAMMOX 系统, TN 去除率在前几天轻微升高, 这与短期批次实验得出结论一致, 低浓度的 $\text{Ni}(\text{II})$ 可提高 ANAMMOX 的脱氮性能. 在该阶段后期, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度呈现逐渐升高的趋势, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度则逐渐下降, 这表明 $\text{Ni}(\text{II})$ 的添加并在系统内逐渐累积抑制了 ANAMMOX 的脱氮性能. 随着 $\text{Ni}(\text{II})$ 浓度增加至 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, P_2 阶段出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 呈现先增加后下降的趋势, TN 去除率也呈现先下降后上升的趋势, 表明 ANAMMOX 菌在经过一段时间的驯化后对 $\text{Ni}(\text{II})$ 产生了一定的耐受性. 而在 P_3 阶段 $\text{Ni}(\text{II})$ 的浓度进一步增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 去除率急剧下降, 并在整个阶段的未来几天逐渐下降, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度分别增加至 $36.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $46.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $\text{Ni}(\text{II})$ 的投加量超过了 ANAMMOX 颗粒污泥 EPS 的吸附容量, ANAMMOX 系统内累积了大量的 $\text{Ni}(\text{II})$, 严重抑制了 ANAMMOX 菌的生物活性. P_4 阶段, $\text{Ni}(\text{II})$ 的浓度增加到 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN 的去除率再次急剧下降, 并且在整个阶段不再上升. 该结果表明, $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{II})$ 是 ANAMMOX 的长期抑制阈值. 最后在 P_5 中停止添加 $\text{Ni}(\text{II})$, 以研究 $\text{Ni}(\text{II})$ 长期抑制后厌氧氨氧化菌的自我恢复能力. 如图 5 所示, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的出水浓度逐渐降低, TN 去除率缓慢上升, 这表明 $\text{Ni}(\text{II})$ 对 ANAMMOX 的抑制在一定程度上是可恢复的. 但是经过 20 d 的恢复, TN 去除率仅恢复到 33.6%, 这是由于 ANAMMOX 系统中累积的 $\text{Ni}(\text{II})$ 的抑制. 这一结果表明, 不仅进水中的 $\text{Ni}(\text{II})$ 抑制了 ANAMMOX 微生物的活性, 微生物摄取到体内累积的 $\text{Ni}(\text{II})$ 进

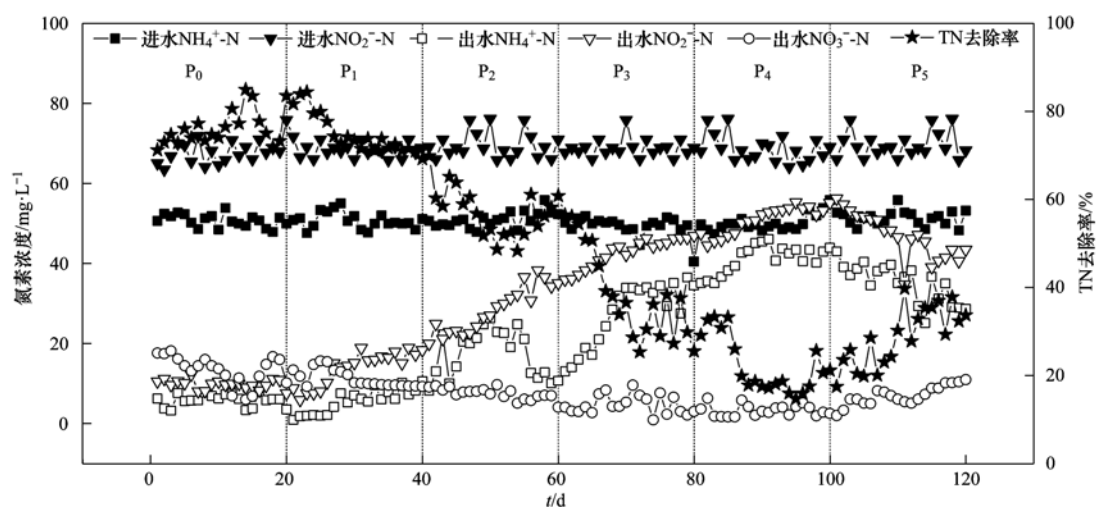


图5 Ni(II)对ANAMMOX的脱氮性能的长期影响

Fig. 5 Long-term effects of Ni(II) on ANAMMOX

一步抑制了系统的脱氮性能.此外,整个实验硝酸盐的产量要低,可能的原因是高浓度的Ni(II)导致生物体死亡,内源性反硝化作用消耗了一定的硝酸盐.

3 结论

(1) Ni(II)短期作用下,低浓度的Ni(II)对ANAMMOX有促进作用,投加 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Ni(II), NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的去除率分别提高了8.75%和5.84%,HDH活性提高了8.56%,SAA增加了11.14%;但高浓度的Ni(II)会抑制ANAMMOX的脱氮性能,当Ni(II)的浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SAA仅为不投加Ni(II)的SAA的50.45%.通过指数回归拟合得到Ni(II)的 IC_{50} 值为 $83.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2)缓冲液洗涤污泥能有效缓解低浓度Ni(II)对ANAMMOX的抑制.当Ni(II)的浓度为5和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,通过缓冲液洗涤,SAA能分别恢复95.61%和97.42%;当Ni(II)的浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SAA仅能恢复46.49%.

(3)Ni(II)在ANAMMOX系统中的去向为存留于液相基质、胞外吸附和胞内累积.Ni(II)对ANAMMOX系统脱氮性能的抑制主要与胞内Ni(II)的有关,胞内Ni(II)对ANAMMOX的 $\text{IC}_{50(\text{胞内})}$ (以VSS计)为 $0.072 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(4)不投加Ni(II)时,Monod模型可以用来模拟ANAMMOX的动力学,模拟得到 $q_{\text{max}0}$ (以TN/VSS计)和 K_{s0} 分别为 $12.5 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $405.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.当 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Ni(II)冲击ANAMMOX系统时,修正后的Haldane模型可用于模拟其动力学,模拟得到 q_{max} (以TN/VSS计), K_s 和 K_i 分别为 $6.78 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, $313.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和1.32.Ni(II)对

ANAMMOX动力学的抑制是反竞争性抑制.

(5)Ni(II)长期作用于ANAMMOX系统会严重抑制ANAMMOX的脱氮性能,ANAMMOX对 $1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Ni(II)具有一定的耐受性,Ni(II)对ANAMMOX的长期抑制阈值为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

参考文献:

- [1] 钱允致,马华继,苑宏英,等.厌氧氨氧化工艺在高氨氮废水处理的研究应用进展[J].水处理技术,2019,45(12):7-12.
- [2] 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.
- [3] 王昭玉.厌氧氨氧化菌生长的主要影响因素[J].四川化工,2018,21(6):1-3.
Wang Z Y. Main factors affecting the growth of anaerobic bacteria[J]. Sichuan Chemical Industry, 2018, 21(6): 1-3.
- [4] Guo B B, Chen Y H, Lv L, et al. Transformation of the zero valent iron dosage effect on anammox after long-term culture: from inhibition to promotion[J]. Process Biochemistry, 2019, 78: 132-139.
- [5] 程雅菲,徐佳佳,张茜,等.重金属对厌氧氨氧化工艺的影响[J].杭州师范大学学报(自然科学版),2018,17(6):610-616.
Cheng Y F, Xu J J, Zhang Q, et al. The influence of heavy metals on anaerobic ammonium oxidation process[J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition), 2018, 17(6): 610-616.
- [6] Zhang X J, Chen Z, Ma Y P, et al. Response of Anammox biofilm to antibiotics in trace concentration: microbial activity, diversity and antibiotic resistance genes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 182-187.
- [7] Wisniewski K, di Biase A, Munz G, et al. Kinetic characterization of hydrogen sulfide inhibition of suspended anammox biomass from a membrane bioreactor[J]. Biochemical Engineering Journal, 2019, 143: 48-57.
- [8] Yan Y, Wang Y Y, Wang W G, et al. Comparison of short-term dosing ferrous ion and nanoscale zero-valent iron for rapid recovery of anammox activity from dissolved oxygen inhibition[J]. Water Research, 2019, 153: 284-294.

- [9] 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 等. 盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5081-5089.
- Tang J J, Yu D S, Wang X X, *et al.* Effect of salinity on nitrogen removal performance of a pilot-scale anaerobic ammonia oxidation process and its recovery kinetics [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5081-5089.
- [10] 陈小珍, 汪晓军, Chayangkun K, 等. 反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 345-352.
- Chen X Z, Wang X J, Chayangkun K, *et al.* Treatment of old landfill leachate by denitrification-efficient partial nitrosation-anaerobic ammonia oxidation process [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 345-352.
- [11] Sun F, Sun W L. A simultaneous removal of beryllium and ammonium-nitrogen from smelting wastewater in bench-and pilot-scale biological aerated filter[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **210**: 263-270.
- [12] Katsou E, Malamis S, Haralambous K J. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system[J]. Chemosphere, 2011, **82**(4): 557-564.
- [13] Puyol D, Sanz J L, Rodriguez J J, *et al.* Inhibition of methanogenesis by chlorophenols: a kinetic approach[J]. New Biotechnology, 2012, **30**(1): 51-61.
- [14] Daverey A, Chen Y C, Sung S, *et al.* Effect of zinc on anammox activity and performance of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process[J]. Bioresource Technology, 2014, **165**: 105-110.
- [15] Yang G F, Ni W M, Wu K, *et al.* The effect of Cu(II) stress on the activity, performance and recovery on the Anaerobic Ammonium-Oxidizing (Anammox) process [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 39-45.
- [16] Hu Q H, Li X F, Liu H, *et al.* Enhancement of methane fermentation in the presence of Ni²⁺ chelators[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, **38**(1): 98-104.
- [17] Chen H, Yu J J, Jia X Y, *et al.* Enhancement of anammox performance by Cu(II), Ni(II) and Fe(III) supplementation [J]. Chemosphere, 2014, **117**: 610-616.
- [18] Wang C, Hu X, Chen M L, *et al.* Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **119**(1-3): 245-249.
- [19] Hanif M A, Nadeem R, Zafar M N, *et al.* Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **145**(3): 501-505.
- [20] Chang S I, Reinfelder J R. Bioaccumulation, Subcellular distribution, and trophic transfer of copper in a coastal marine Diatom[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(23): 4931-4935.
- [21] Lucarini A C, Kilikian B V. Comparative study of Lowry and Bradford methods; interfering substances [J]. Biotechnology Techniques, 1999, **13**(2): 149-154.
- [22] 周英杰, 王淑梅, 张兆基, 等. 厌氧氨氧化菌的代谢途径及其关键酶的研究进展[J]. 生态学杂志, 2012, **31**(3): 738-744.
- Zhou Y J, Wang S M, Zhang Z J, *et al.* Metabolic pathways of anammox bacteria and related key enzymes: a review [J]. Chinese Journal of Ecology, 2012, **31**(3): 738-744.
- [23] 曾国威, 蔡河山, 林龙利. 环境中重金属与微生物相互关系研究进展[J]. 广州化工, 2005, **33**(4): 15-16, 48.
- Zeng G W, Cai H S, Lin L L. The researchful progress of environmental heavy metal ions with microorganisms [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2005, **33**(4): 15-16, 48.
- [24] Kimura Y, Isaka K. Evaluation of inhibitory effects of heavy metals on anaerobic ammonium oxidation (anammox) by continuous feeding tests [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, **98**(16): 6965-6972.
- [25] Li G B, Puyol D, Carvajal-Arroyo J M, *et al.* Inhibition of anaerobic ammonium oxidation by heavy metals[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, **90**(5): 830-837.
- [26] 林伟雄, 顾海奇, 郑诗琳, 等. 不同提取方法对活性污泥胞外聚合物吸附废水中 Cd(II) 效能的影响[J]. 环境工程学报, 2020, **14**(3): 829-834.
- Lin W X, Gu H Q, Zheng S L, *et al.* Effects of different extraction methods on the efficiency of Cd(II) adsorption by activated sludge extracellular polymers [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, **14**(3): 829-834.
- [27] Hu Z Q, Chandran K, Grasso D, *et al.* Impact of metal sorption and internalization on nitrification inhibition[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(4): 728-734.
- [28] 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 等. 厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学[J]. 环境科学, 2019, **40**(9): 4152-4159.
- Tang P, Yu D S, Chen G H, *et al.* Rapid cultivation of anaerobic ammonium oxidation granular sludge and inhibition kinetics of granular sludge [J]. Environmental Science, 2019, **40**(9): 4152-4159.

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)