

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

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

PM_{2.5}浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)

北京地区近35年大气污染扩散条件变化 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)

北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)

北京山谷风环流特征分析及其对PM_{2.5}浓度的影响 董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)

北京市建筑施工扬尘排放特征 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)

生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)

广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O₃与SOA的生成潜势 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长秦(2246)

南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)

亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)

宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青耀,米持真一,吕森林(2273)

垃圾焚烧厂二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)

重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)

轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)

不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)

西江水氧同位素组成的空间变化及环境意义 许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)

基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)

三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)

滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)

香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)

大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)

海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)

两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 王晨焱,姜括,谢文龙,汪磊(2373)

高地下水地区透水铺装控制径流污染的现场实验 金建荣,李田,时珍宝(2379)

稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)

超声、紫外增强H₂O₂/KI降解磺胺甲基嘧啶 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)

不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)

铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周徽(2412)

组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)

温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 张玲,彭党聪,常蝶(2429)

海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)

不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)

磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)

碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)

外源Ca²⁺对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)

膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 张崇森,牛全睿,徐雨梅,王院梅,王岱,武少华(2477)

反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)

硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 李欢,王磊,王亚楠(2496)

关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李磊(2502)

基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 陈秀端,卢新卫(2513)

基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 佟瑞鹏,杨校毅(2522)

Eh、pH和铁对水稻土砷释放的影响机制 钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)

典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)

复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果 陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)

两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)

大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)

源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 杨宁伟,毕二平(2568)

地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)

长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N₂O排放的影响 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)

基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)

广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)

活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏芫,周俊(2607)

工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)

《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)

磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响

周正^{1,2}, 刘凯^{1,2}, 王凡^{1,2}, 林兴^{1,2}, 李祥^{1,2}, 黄勇^{1,2*}, 顾澄伟^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215002; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215002)

摘要: 通过接种厌氧氨氧化污泥, 研究了磷酸盐浓度变化对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能长短期的影响, 对其抑制动力学参数进行拟合, 并基于荧光定量 PCR 的测定, 分析了受磷酸盐抑制前后反应器中厌氧氨氧化细菌丰度的变化. 短期研究结果表明, 磷酸盐浓度小于 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 对厌氧氨氧化污泥的脱氮效能没有明显的影响; 随着进水磷酸盐浓度的升高, 氮去除速率呈加速下降趋势; 磷酸盐浓度大于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 厌氧氨氧化污泥活性达到完全的抑制状态; 采用 Haldane 抑制模型拟合磷酸盐抑制的动力学参数, 所得半抑制常数为 $70.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 长期研究结果表明, 磷酸盐浓度小于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响不大; 磷酸盐浓度在 $70\sim 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 厌氧氨氧化污泥活性开始受到明显影响, 经过一段时间可以有所恢复, 但磷酸盐浓度越高, 恢复所需时间越长; 当磷酸盐浓度达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时厌氧氨氧化污泥的脱氮效能受到严重抑制, 氮去除速率由 $158.33 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 下降至 $60.17 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右, 抑制约 62%. 荧光定量 PCR 结果表明, 抑制后的污泥体系中 ANAMMOX 菌细胞浓度由 $(9.97 \pm 0.86) \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ 下降至 $(8.26 \pm 0.54) \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$, 有相对减少的趋势.

关键词: 磷酸盐; 厌氧氨氧化; 脱氮效能; 动力学; 荧光定量 PCR

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2453-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201612061

Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge

ZHOU Zheng^{1,2}, LIU Kai^{1,2}, WANG Fan^{1,2}, LIN Xing^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, HUANG Yong^{1,2*}, GU Cheng-wei^{1,2}

(1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215002, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215002, China)

Abstract: In this study, the effect of phosphate concentration on the nitrogen removal efficiency of ANAMMOX sludge was researched. The inhibition kinetic parameters were fitted and the abundance of ANAMMOX bacteria in the reactor before and after phosphate inhibition was analyzed by Real-time PCR. The short-term experiments showed that there was no significant effect on the nitrogen removal efficiency of ANAMMOX sludge when phosphate concentration was less than $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. With the increase of influent phosphate concentration, the removal rate of nitrogen decreased rapidly. When the phosphate concentration was raised to $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the activity of ANAMMOX sludge reached a complete inhibition state. The parameters of phosphate inhibition were fitted by Haldane inhibition model. The half-inhibition constant was $70.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The long-term results showed that when the phosphate concentration was less than $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the effect on the nitrogen removal efficiency of ANAMMOX sludge was not significant. When the phosphate concentration reached $70\sim 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, The activity of ANAMMOX sludge was obviously affected, and the stability could be restored after a certain period. Increasing the phosphate concentration had a more significant effect and resulted in a longer recovery time. Finally, when the concentration of phosphate reached $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the nitrogen removal efficiency of ANAMMOX was seriously inhibited. The rate of nitrogen removal decreased from $158.33 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ to $60.17 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, resulting in 62% inhibition. The results of real-time PCR showed that the concentration of ANAMMOX was decreased from $(9.97 \pm 0.86) \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ to $(8.26 \pm 0.54) \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ in the restraining sludge system, and there was a relatively reduced trend.

Key words: phosphate; ANAMMOX; nitrogen removal efficiency; kinetics; Real-time PCR

厌氧氨氧化(ANAMMOX)作为一种新型的脱氮工艺,具有耗能低,效率高,无需要添加有机碳源,污泥产量低等诸多优点^[1~5],适用于许多高氨氮废水的处理. 但是目前大规模应用 ANAMMOX 的工程较少,归其原因在于厌氧氨氧化污泥对环境的高度敏感性^[6]. 目前,国内外众多学者对其影响因子进行了研究,大部分集中于基质、温度、pH、DO、有机物、重金属、盐碱度等方面^[7,8]. 而许多含氨废水往往也含有较高的磷酸盐,某些制药废水,化肥厂的生产废水往往都含有较高浓度的氨氮和一定浓度的磷酸盐^[9],在利用 ANAMMOX 处理此类废水时,高

浓度的磷酸盐则会影响 ANAMMOX 反应,降低整体的氮去除速率.

目前磷酸盐对厌氧氨氧化污泥活性影响的研究较少,且报道不一. 在批次实验中,Jetten 等^[10]研究表明,磷酸盐浓度小于 $31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时没有明显的抑制作用,磷酸盐浓度大于 $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

收稿日期: 2016-12-07; 修订日期: 2016-12-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0401103); 国家自然科学基金项目(51478284, 51408387); 江苏省特色优势学科二期项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目

作者简介: 周正(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染治理理论与控制, E-mail: 601927036@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

(2 mmol·L⁻¹)时开始受到影响;而 Egli 等^[11]研究表明 620 mg·L⁻¹ (20 mmol·L⁻¹)的磷酸盐浓度不会对 ANAMMOX 菌产生抑制. 在连续流实验中,王俊安等^[12]研究表明,磷酸盐浓度大于 10 mg·L⁻¹时会对氮去除速率产生影响;张锦耀等^[13]研究表明,磷酸盐的浓度在 15 ~ 750 mg·L⁻¹时 ANAMMOX 反应没有受到明显影响,磷酸盐浓度大于 800 mg·L⁻¹时,厌氧氨氧化菌开始受到抑制. 无论是批次还是连续流实验所得出的结论都有较大的差异. 因此,本文研究了不同磷酸盐浓度对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响及其中微生物群落的变化,以期对 ANAMMOX 处理高磷酸盐含氮废水提供参考依据.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

磷酸盐对厌氧氨氧化污泥活性短期影响的实验装置采用螺纹盖血清瓶,有效体积为 50 mL. 磷酸盐对厌氧氨氧化污泥长期影响实验采用 SBR 反应器,有效体积 250 mL. 泥水混合状态由恒温气浴振荡箱实现,控制温度为 32℃,振荡速度为 120 r·min⁻¹.

1.2 接种污泥与进水水质

接种污泥为实验室长期稳定运行的 PN-ANAMMOX 反应器厌氧区颗粒污泥,污泥平均直径 1.3 mm 左右,MLVSS/MLSS 为 0.497.

实验采用人工模拟废水. 废水主要组成 (mg·L⁻¹): 382 NH₄Cl, 640 NaNO₂, 1000 NaHCO₃,

200 MgCl₂·6H₂O, 100 CaCl₂·2H₂O, 200 KHCO₃, 以及微量元素浓缩液 (mg·L⁻¹): 5000 EDTA, 5000 MnCl₂·H₂O, 3000 FeSO₄·7H₂O, 50 CoCl₂·6H₂O, 40 NiCl₂·6H₂O, 20 H₃BO₃, 20 (NH₄)₂MoO₄, 10 CuSO₄, 3 ZnSO₄, 添加量为 1 mL·L⁻¹. 反应器内 pH 通过添加碳酸氢钠控制在 8.0 左右. 短期实验磷酸盐浓度(以 P 计)通过添加 KH₂PO₄ 浓缩液实现,并控制浓缩液添加量小于 1 mL,以减少对基质浓度的影响. 长期实验磷酸盐浓度通过向进水中直接投加一定量的 KH₂PO₄ 实现.

1.3 分析项目及方法

NH₄⁺-N 采用纳氏分光光度法(哈希 2800, 美国), NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 PO₄³⁻-P 采用离子色谱(戴安 IC-900, 美国)测定, pH 值采用 pHS-3E 型酸度计测定. MLSS 和 MLVSS: 重量法.

1.4 实验方法

1.4.1 短期批次实验

为了保证批次实验所选取的厌氧氨氧化污泥的性能相近,先将污泥滤水后等分为 24 份,每份污泥湿重 1g,放入血清瓶中通过数次培养,选取氮去除速率最为相近的 12 份进行磷酸盐短期批次影响实验. 向 12 份血清瓶中加入相同的废水,并通过加入 KH₂PO₄ 浓缩液,控制废水中不同的磷酸盐浓度(表 1),经过 10 h 培养后,测定出水水质中氮素的变化从而评估磷酸盐对厌氧氨氧化污泥的短期影响. 做两组平行实验.

表 1 批次实验进水磷酸盐浓度

Table 1 Phosphate concentration of influent in batch experiments

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
浓度/mg·L ⁻¹	0	5	10	20	30	50	70	100	150	200	250	300

1.4.2 长期影响实验

取两个 250 mL 的血清瓶,各接种 1 g 厌氧氨氧化污泥,控制水力停留时间为 24 h. 进水磷酸盐从低浓度开始逐步提高,每个浓度水平下都待脱氮效能稳定再进行磷酸盐浓度的提升,直至污泥脱氮效能大幅度下降,并且厌氧氨氧化污泥处于稳定抑制的状态下.

1.5 动力学参数拟合

利用 Haldane 抑制模型来拟合磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥的抑制动力学参数,本实验采用如下公式:

$$NRR_x = \frac{NRR_{max}}{1 + \frac{K_m PO_4^{3-}}{S_{PO_4^{3-}}} + \frac{S_{PO_4^{3-}}}{K_i PO_4^{3-}}}$$

式中, NRR_{max} 为厌氧氨氧化污泥最大氮去除速率, $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$; NRR_x 进水磷酸盐离子浓度为 x $mg \cdot L^{-1}$ 时厌氧氨氧化污泥氮去除速率, $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$; K_m 为半速率常数, K_i 为半抑制常数, S 为磷酸盐浓度, $mg \cdot L^{-1}$.

1.6 DNA 的提取

取抑制前后的 ANAMMOX 污泥,加入 978 μ L 磷酸钠缓冲液和 122 μ L MT 缓冲液裂解,在 FastPrep[®] 中处理后离心 10 min,之后转移上清液至新的 2 mL 离心管,加入 250 μ L PPS,混匀后离心 5 min,再取上清液转移至新的 5 mL 离心管中并加入 1 mL Binding Matrix Suspension,轻微混匀后静置 3 min,然后去除约 500 μ L 上清液,重悬剩余上清液;转移 600 μ L 混合液至 SPIN[™] Filter 中离心 1 min,将下部液体倒掉,

重复上述过程至混合液全部转移完毕,再加入 500 μL SEWS-M 离心 3 min,再风干 5 min 后加入 50 μL DES,离心 1 min,将 DNA 洗涤出来。

1.7 荧光定量 PCR

ANAMMOX 细菌定量实验所用的引物对分别是 AMX809F/AMX1066R,其引物序列如表 2 所示。

表 2 ANAMMOX 菌 Real-time PCR 引物及反应条件

Table 2 Primers and parameters of Real-time PCR

菌种	序列	程序	文献
ANAMMOX	GCCCTAAACGATGGGCACT AACGTCTCAGCACAGAGCTG	95 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 min, 95 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 s, 57 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 s, 72 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 s, 40 cycles	[14]

为了考察磷酸影响前后 ANAMMOX 细菌丰度的变化,对抑制前后的污泥进行了定量 PCR 实验。采用 20 μL 反应体系,其中包括 0.8 μL 上游引物,0.8 μL 下游引物,2 μL 基因组 DNA,0.4 μL ROXII,2 μL Dntp,10 μL EXTaqII,6 μL 超纯灭菌水。每个样品重复 3 次,取其平均值。反应程序为:95 $^{\circ}\text{C}$ 预变性 5 min,接 40 个循环,每个循环包括 95 $^{\circ}\text{C}$ 变性 30 s,57 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 s,72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 30 s,最后延伸 5 min。

将提取好的基因组 DNA 采用 PCR 扩增后进行纯化回收,提取的 DNA 样品用 0.8% 琼脂糖凝胶电泳进行检测,然后送入上海生物工程有限公司进行测序,制作标准品。将制作好的标准品梯度稀释后进行荧光定量 PCR (ABI7500,美国)检测,得到标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐对厌氧氨氧化污泥活性的短期影响

由图 1 可知,随着进水磷酸盐浓度的升高,整体氮去除速率呈降低趋势。初始未添加磷酸盐时,出

水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度分别为 5.33、39.5、22.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮去除速率为 368.33 $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。当进水磷酸盐浓度为 0~20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度有所升高, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度略有降低,氮去除速率由 368.33 $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 下降至 323.51 $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。当进水磷酸盐浓度达到 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度反而降低, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度升高,氮去除速率为 353.37 $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。这表明进水磷酸盐浓度在 0~30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间可能存在一个活性刺激阶段,浓度跨度较小,未能明显看出。当进水磷酸盐浓度大于 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度逐步升高, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度逐步降低,氮去除速率开始逐步下降,并呈加速下降趋势。当进水磷酸盐浓度大于 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,厌氧氨氧化污泥的氮去除速率下降至 104.69 $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,为接种时的 28.4%,进入稳定抑制阶段。

采用批次实验研究磷酸盐对厌氧氨氧化活性影响的研究中,Jetten 等^[10]研究表明,当磷酸盐浓度小

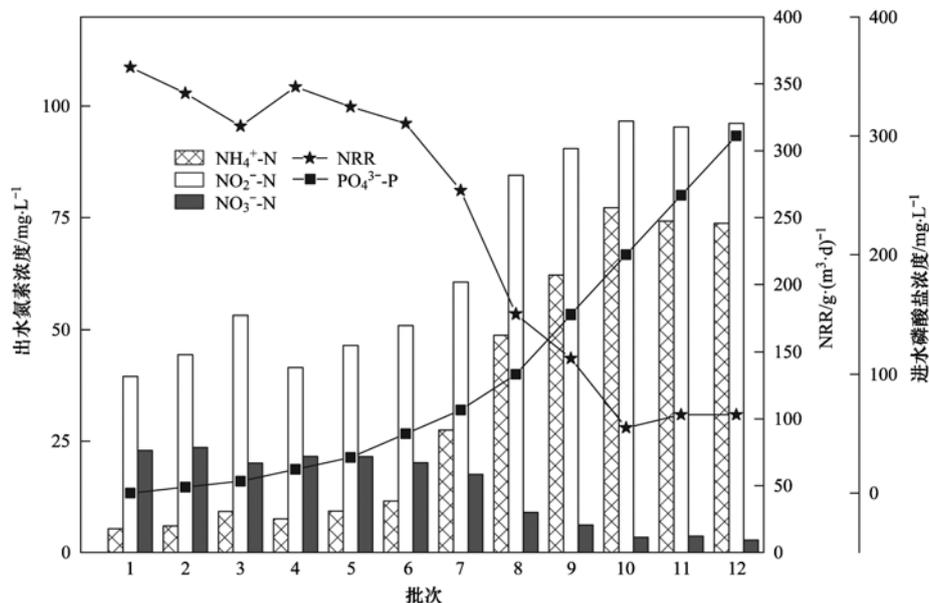


图 1 短期磷酸盐对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响

Fig. 1 Short-term effect of phosphate on nitrogen removal efficiency of ANAMMOX

于 $31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时对厌氧氨氧化污泥活性没有明显的抑制作用,而当磷酸盐浓度大于 $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 厌氧氨氧化污泥活性开始受到影响. Dapena-Mora 等^[15] 研究表明磷酸盐对厌氧氨氧化污泥的半抑制浓度在 $620 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (20

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 左右. Oshiki 等^[16] 研究表明 $620 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的磷酸盐浓度对厌氧氨氧化污泥活性只产生 20% 的抑制. 三者不同的研究成果与本研究存在差异,分析原因可能与接种污泥的活性、细胞浓度有关(表 3).

表 3 接种厌氧氨氧化污泥差异性对比

Table 3 Comparison of four different ANAMMOX inoculated sludge

项目	氮去除速率	主要菌种	抑制结论
Jetten 等 ^[10]	$< 14.4 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	DB, AnAOB	$> 62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Dapena-Mora 等 ^[15]	$0.75 \sim 2.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	/	$620 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (-50%)
Oshiki 等 ^[16]	$26.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	AnAOB(90%), AOB(<0.1%)	$620 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (-20%)
本研究	$2.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	AnAOB(49%), AOB(50%), NOB(<1%)	$70.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (-50%)

可以看出,接种氮去除速率越高污泥,所得出的抑制结论就越高. Jetten 等^[10] 接种的活性污泥为反硝化流化床中发现有厌氧氨氧化反应的新生污泥,脱氮效率很低其中含有大量的反硝化菌; Dapena-Mora 等^[15] 接种的厌氧氨氧化污泥为实验室稳定运行 200d 的 SBR 反应器中的污泥,污泥脱氮效率及 ANAMMOX 菌细胞浓度更高; Oshiki 等^[16] 接种的厌氧氨氧化污泥则是高脱氮效率反应器内的厌氧氨氧化生物膜,通过磁力搅拌破碎后的厌氧氨氧化污泥,其中 ANAMMOX 菌约占总菌的 90%,且亚硝化细菌(AOB)少于 0.1%. 而本研究接种污泥所在反应器的脱氮效率在 $2.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右,低于 Oshiki 等^[16] 接种污泥的氮去除速率,且 ANAMMOX 菌占全菌的比例只有 50% 左右. 故相同浓度的磷酸盐得出不同抑制程度的抑制结论也可以解释.

2.2 磷酸盐影响动力学参数拟合

采用 Haldane 抑制模型拟合磷酸盐抑制的动力学参数,结果如图 2 所示,拟合所得的最大氮去除速率为 $502.5 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,半速率常数为 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,半抑制常数为 $70.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相关系数 $R^2 = 0.93$.

于德爽等^[17] 在研究厌氧氨氧化工艺处理含海水污水的亚硝态氮抑制及反应动力学时表明, Haldane 模型是最不适合描述全海水条件下 NO_2^- -N 对厌氧氨氧化菌的基质抑制行为,原因为存在着海水盐度和 NO_2^- -N 的双重抑制作用. 而本研究拟合得出的相关系数 R^2 为 0.93,拟合度不是很高. 原因一方面由于操作及测定误差所致;另一方面,磷酸盐的加入导致的不仅仅是磷酸盐的抑制作用,还有可能是生成其他物质导致的抑制作用,是一种多重抑制的结果,故拟合得出的 R^2 相对较低.

2.3 磷酸盐对厌氧氨氧化污泥活性的长期影响

长期影响实验进水基质浓度与短期的相同,水

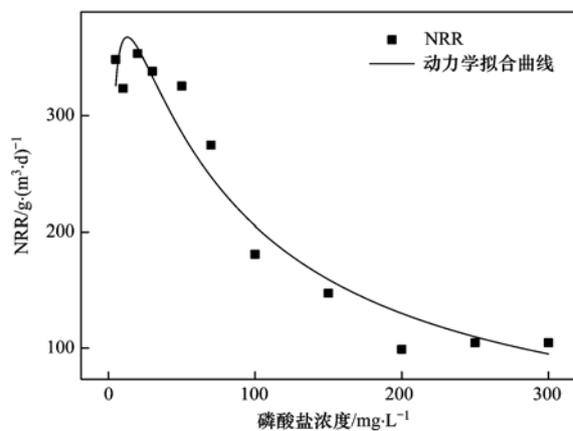


图 2 Haldane 抑制模型拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of Haldane inhibition model

力停留时间(HRT)为 1 d. 由图 3 可知,运行初期,控制进水磷酸盐浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 NH_4^+ -N, NO_2^- -N 浓度逐步降低, NO_3^- -N 浓度逐步升高,氮去除速率逐步升高至 $158.33 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,这表明在磷酸盐低浓度水平下 ($< 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 未对厌氧氨氧化污泥活性产生影响,在第 9 ~ 17 d,将进水磷酸盐浓度升高至 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,整体的氮去除速率略有降低,并且在经过稳定后有所恢复至 $141.47 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (17 d),这表明 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐浓度对厌氧氨氧化污泥影响不大. 随后在第 18 d 将进水磷酸盐浓度升高至 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度逐步升高至 $53.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $84.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 浓度降低至 $13.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮去除速率下降至 $81.63 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$. 这表明此浓度下厌氧氨氧化污泥的脱氮效能开始受到明显的影响. 随后在 18 ~ 32 d 内,进水磷酸盐浓度稳定在 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮去除速率先下降至 $81.63 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 后再上升至 $133.29 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,但未能恢复到低浓度水平下的氮去除速率. 这表明,此磷酸盐浓度水

平下,厌氧氨氧化污泥需要一个较长的适应期,并不能快速地恢复. 在第 33 d,将进水磷酸盐浓度提高到 $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度突然升高至 $35.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $69.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度降低至 $14.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮去除速率下降至 $111.46 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,在随后的 7 d 内氮去除速率快速下降至 $60.49 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$. 这说明随着磷酸盐浓度的升高,对厌氧氨氧化污泥影响更为明显. 在 40 ~ 53 d

内,磷酸盐浓度稳定在 $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮去除速率逐步上升,相比与 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐浓度水平下,需要更长的时间恢复. 在第 54 d,将进水磷酸盐浓度升高至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度出现急剧上升,相应的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度下降至很低的浓度水平,在 55 ~ 70 d 内,维持进水磷酸盐浓度不变,氮去除速率没有明显的恢复,表明此浓度下厌氧氨氧化污泥进入稳定抑制状态.

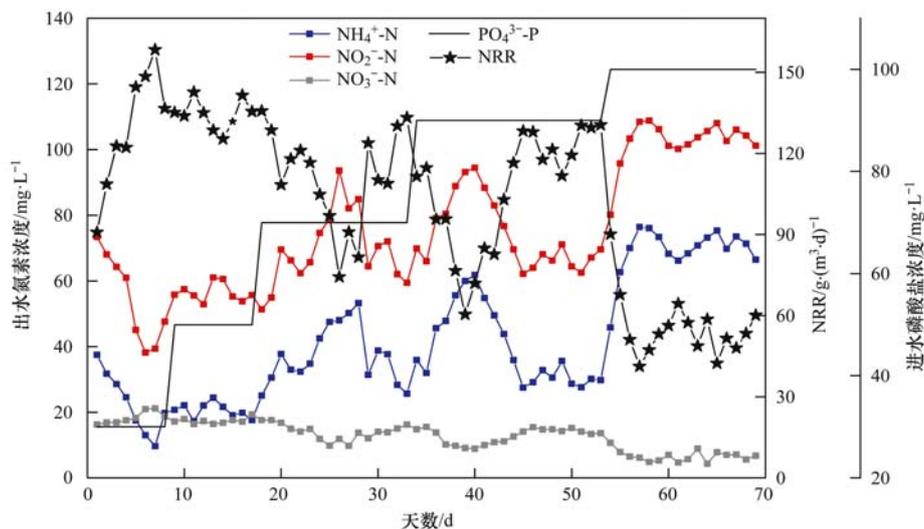


图 3 长期磷酸盐对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响

Fig. 3 Long-term effect of phosphate on nitrogen removal efficiency of ANAMMOX

在研究磷酸盐长期对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响时,大多数采用连续流的方式. 王俊安等^[12]、鲍林林等^[18]在研究常温低基质条件下磷酸盐对厌氧氨氧化的影响时均得出了较低的抑制结论. 前者表明进水 $\text{TP} > 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时会对氮去除速率产生影响,后者表明 $\text{TP} < 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷酸盐浓度对厌氧氨氧化反应没有影响,当 TP 在 $5 \sim 7.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时随着磷酸盐浓度的提高氨氮的去除受到抑制,总氮的去除率降低. 两者研究结果均低于本研究所得结论,分析原因一方面与污泥活性、进水水质有关,常温条件下厌氧氨氧化污泥活性较低且进水均含有一定量的 COD 与溶解氧,存在着硝化反硝化反应. 另一方面,王俊安等^[12] 研究中磷酸盐浓度提升较快,各磷酸盐浓度下没有一个稳定期;而鲍林林等人在 $\text{TP} > 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时出现了氨氮去除率的波动,看不出此浓度水平下厌氧氨氧化污泥的可驯化性.

与前两者相比,有人则得出较高的抑制结论. 张锦耀等^[13]在研究磷酸盐对高基质厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响时表明,磷酸盐的浓度在 $15 \sim 750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应器的脱氮性能并没有受到明显抑

制,磷酸盐浓度大于 $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应器内的氮去除速率开始受到抑制. 结论与本研究相距较大,分析原因为,其反应器脱氮效能、厌氧氨氧化污泥活性均处于较高的水平,抗冲击力更强. 并且其观察到磷酸盐在 $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度水平下出现了反应器脱氮效率的小范围上升,这说明,在高基质高负荷水平条件下,厌氧氨氧化污泥具有更强的耐受力且在高磷酸盐浓度下可能被进一步驯化. 而在其研究磷酸盐对 CANON 工艺的脱氮效能的影响时表明^[19], $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐浓度对反应器具有一定的刺激作用,磷酸盐浓度大于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 反应器脱氮效能开始下降,磷酸盐浓度达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应器脱氮效能仅为原来的 72%. 此研究结论与本实验相近,原因可能为 CANON 工艺的功能菌种与 PN-ANAMMOX 相近,两种工艺参与亚硝化和厌氧氨氧化作用的主要功能菌均为 *Nitrosomonas* 属和 *Candidatus brocadia* 属^[20,21]. 其在磷酸盐浓度为 $60 \sim 70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,延长 HRT,氮去除速率有所提高,这说明在此浓度的磷酸盐水平下,厌氧氨氧化污泥能被进一步驯化,这与本研究结论一致.

2.4 抑制前后厌氧氨氧化污泥性状分析

2.4.1 抑制前后厌氧氨氧化污泥物理性状变化

如图4(a)所示,为接种前污泥形态,整体呈红色,表面圆润. 由于取自 PN-ANAMMOX 反应器厌氧区污泥,不可避免地带有部分亚硝化细菌,故略有浅黄. 随着磷酸盐浓度增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 污泥活

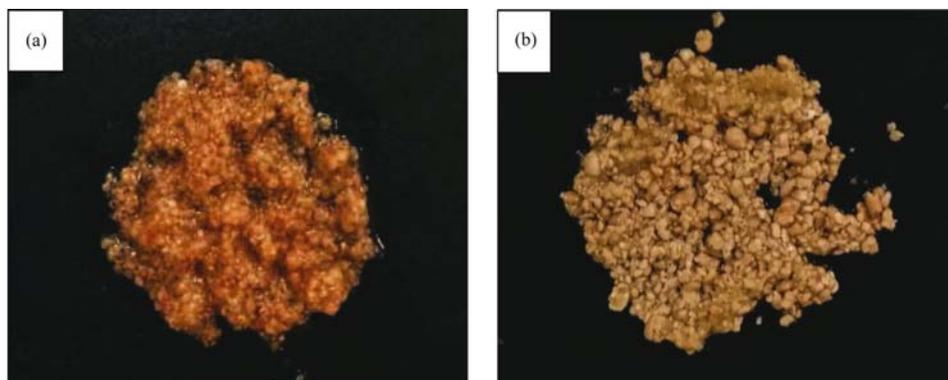


图4 厌氧氨氧化污泥受磷酸盐抑制前后形态

Fig. 4 Morphology of ANAMMOX sludge fore-and-aft inhibition by phosphate

Zhang 等^[22]在研究磷酸盐存在下厌氧氨氧化污泥的内源代谢模式表明, EPS 可以减轻外部干扰的影响从而使细菌达到深度休眠状态. 也有研究指出在有外部干扰下或者严重饥饿的条件下细菌会利用 EPS 作为碳源或者能源^[23,24]. 而磷酸盐的吸附, MAP 的生成, 均可以导致厌氧氨氧化污泥处于饥饿或外部干扰的状态.

2.4.2 抑制前后厌氧氨氧化菌丰度的变化

用 ANAMMOX 菌的 Real-time PCR 引物对

表4 磷酸盐抑制前后 ANAMMOX 菌细胞浓度/ $\text{cells}\cdot\text{mL}^{-1}$

Table 4 ANAMMOX cell concentration before and after phosphate inhibition/ $\text{cells}\cdot\text{mL}^{-1}$

组别	CT 值	ANAMMOX 菌细胞浓度	平均浓度	标准偏差
抑制前	14.529 676 44	106 074 305.8	99 692 109.5	8 617 755.4
	14.565 873 15	103 675 696.9		
	14.788 090 71	90 093 860.3		
抑制后	14.935 873 03	82 061 645.6	82 605 077.1	5 429 238.3
	14.817 184 45	88 452 718.1		
	15.023 225 78	77 654 844.7		

Strous 等^[25]研究表明厌氧氨氧化活性的维持需在细胞浓度大于 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时才能显现出来, 而本研究所测得的 ANAMMOX 菌浓度仅在 $10^8 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右, 说明 PN-ANAMMOX 反应器厌氧区颗粒污泥中 ANAMMOX 菌的活性较高, 但所占比例不大. 原因为接种污泥所在反应器具有很高的回流量, 好氧区的 AOB 进入了厌氧区, 从而附着在 ANAMMOX 细菌的表面. 厌氧氨氧化反应的 $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_2^- - \text{N}$ 理论比值为 1:1.32 左右, 而本研究中出现

性受到抑制, 脱氮能力下降, 污泥形态也发生了变化. 如图4(b)所示, 受磷酸盐抑制后, 污泥发黄且质感偏硬. 这可能与污泥吸附大量的磷酸盐或生成六水合磷酸铵镁 (MAP) 等化学沉淀有关, 并且可以观察到部分颗粒污泥裂解为絮状污泥, 表明受磷酸盐影响后厌氧氨氧化细菌胞外聚合物 (EPS) 减少.

AMX809F/AMX1066R 扩增基因组 DNA. 根据标准曲线得到 ANAMMOX 菌的回归方程为: $y = -3.644x + 43.775$, 相关系数 R^2 为 0.999, 说明建立的标准曲线具有良好的精确度.

如表4所示抑制前后 ANAMMOX 菌细胞浓度分别为 $(9.97 \pm 0.86) \times 10^7$ 、 $(8.26 \pm 0.54) \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$. 可以看出, 磷酸盐影响前后 ANAMMOX 菌细胞浓度相差约 $1.71 \times 10^7 \text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$, ANAMMOX 菌的丰度有减少的趋势.

了出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 比理论值略高的现象, 分析原因为实验进水中不可能完全去除溶解氧, 整个反应系统内存在着亚硝化反应, 一部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 所致.

批次实验中出现了氮去除速率加速下降趋势. 而短时间内, 接种的 ANAMMOX 菌的丰度、细菌的生理状态以及功能菌群的差异都不大, MAP 的生成也十分有限. 本研究批次实验后, 将厌氧氨氧化活性污泥用蒸馏水冲洗, 控制进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓

度不变,不添加磷酸盐反应 10 h,氮去除速率均可以恢复到实验前的水平. 故可以认为,此种下降趋势是由于高浓度的磷酸盐吸附所致. 长期实验中,每提高一次磷酸盐浓度,抑制现象就更为明显且所需恢复时间更长,分析原因为长期过程中伴随磷酸盐的持续吸附及 MAP 的大量生成. 国外有学者指出 pH > 8.0 时才较易生成 MAP^[26],由于在 pH 8.0 左右时, ANAMMOX 细菌的活性最高,为保证 ANAMMOX 最大活性,本研究将反应器内 pH 控制在 8.0 左右,此 pH 条件下相对较易生成 MAP. 长期实验中的氮去除速率恢复现象一方面可能是磷酸盐对 ANAMMOX 菌的驯化作用,也可能是因为相对较低的浓度水平下,磷酸盐对 ANAMMOX 菌的抑制有限,ANAMMOX 菌生长,丰度变高所致.

2.5 PN-ANAMMOX 处理高磷酸盐含氨废水控制策略

磷酸盐是微生物生长的必需元素,而磷酸盐含量过高则会对微生物产生抑制. 由于 pH > 8.0 时磷酸盐的加入会导致 MAP 生成,王俊安等^[12]认为 MAP 的生成,填充了 ANAMMOX 细菌颗粒污泥的空隙,导致 ANAMMOX 菌基质缺乏,从而影响了反应器的脱氮效能. 而在鲍林林等^[17]研究中并未发现明显的白色晶体,其分析原因为上升流生物膜反应器会将 MAP 冲刷下来. 磷酸盐还可能被 ANAMMOX 细菌吸附影响氮素传递,或者在厌氧条件下产生磷化氢,其具有生物毒性,从而导致脱氮效能变差. Zhang 等^[22]研究表明,磷酸盐对 ANAMMOX 颗粒污泥的影响还与细菌的生理状态有关. 本实验受磷酸盐抑制后的厌氧氨氧化污泥的理化性状可以明显看出存在沉淀的生成;短期实验中用蒸馏水冲洗污泥可以恢复其脱氮效能,说明存在磷酸盐的吸附,且可以看出活性越高的污泥得出的抑制结论越高. 故磷酸盐对厌氧氨氧化污泥活性的影响是一个由于磷酸盐吸附,MAP 等副产物的产生并与反应器类型、pH 控制、细菌的生理状态有关的复杂过程. 本研究接种的厌氧氨氧化污泥来自于 PN-ANAMMOX 反应器厌氧区,实际应用中,若想运用 PN-ANAMMOX 技术处理高磷酸盐含氨废水,ANAMMOX 阶段宜采用上流式反应器且将反应器内 pH 控制在 8.0 以下,以尽量减少 MAP 的生成;考虑到在 90 mg·L⁻¹ 的磷酸盐浓度水平下厌氧氨氧化污泥可驯化性较差,所需驯化时间较长,建议将磷酸盐浓度控制在 70 mg·L⁻¹ 以下,若进水磷酸盐过高则需前置除磷工艺.

3 结论

(1) 批次实验表明,磷酸盐浓度小于 30 mg·L⁻¹ 时,厌氧氨氧化污泥的脱氮效能没有受到明显的影响. 随着进水磷酸盐浓度的升高,氮去除速率呈加速下降趋势;磷酸盐浓度大于 200 mg·L⁻¹ 时,厌氧氨氧化污泥活性达到稳定抑制状态.

(2) 采用 Haldane 抑制模型拟合磷酸盐抑制的动力学参数,拟合所得的最大氮去除速率为 502.5 g·(m³·d)⁻¹,半速率常数为 2.4 mg·L⁻¹,半抑制常数为 70.1 mg·L⁻¹.

(3) 长期实验表明,磷酸盐浓度小于 50 mg·L⁻¹ 时,对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响不大;磷酸盐浓度在 70 ~ 90 mg·L⁻¹ 时,厌氧氨氧化污泥活性开始受到明显影响,经过一段时间均可有所恢复;磷酸盐浓度越高,恢复所需时间越长;磷酸盐浓度达到 100 mg·L⁻¹ 时厌氧氨氧化污泥的脱氮效能受到严重抑制,氮去除速率由 158.33 g·(m³·d)⁻¹ 下降至 60.17 g·(m³·d)⁻¹ 左右,抑制约 62%.

(4) 抑制前后的厌氧氨氧化污泥中的 ANAMMOX 菌的 Real-time PCR 测定结果表明,抑制后的污泥体系中 ANAMMOX 菌细胞浓度由 $(9.97 \pm 0.86) \times 10^7$ cells·mL⁻¹ 下降至 $(8.26 \pm 0.54) \times 10^7$ cells·mL⁻¹,丰度有相对减少的趋势.

参考文献:

- [1] Mulder A, van de Graaf A A, Robertson L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, **16**(3): 177-183.
- [2] Kuenen J G. Anammox bacteria: from discovery to application [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, **6**(4): 320-326.
- [3] Zhang L, Yang J C, Furukawa K. Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent Anammox[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010, **110**(4): 441-448.
- [4] 赵志宏, 廖德祥, 李小明, 等. 厌氧氨氧化微生物颗粒化及其脱氮性能的研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 800-804. Zhao Z H, Liao D X, Li X M, *et al.* Cultivation and nitrogen removal characteristics of ANAMMOX granules [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(4): 800-804.
- [5] Joss A, Salzgeber D, Eugster J, *et al.* Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and Anammox in one SBR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5301-5306.
- [6] Araujo J C, Campos A C, Correa M M, *et al.* Anammox bacteria enrichment and characterization from municipal activated sludge [J]. *Water Science & Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2011, **64**(7): 1428-

- 1434.
- [7] 丁爽, 唐崇俭, 郑平, 等. 厌氧氨氧化工艺脱氮机理和抑制因素的研究进展[J]. 化工进展, 2010, **29**(9): 1754-1759.
Ding S, Tang C J, Zheng P, *et al.* Progress in anaerobic ammonia oxidation biological nitrogen removal mechanism and inhibitory factors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, **29**(9): 1754-1759.
- [8] 阳广凤, 金仁村, 余好, 等. 厌氧氨氧化工艺的抑制现象[J]. 应用与环境生物学报, 2012, **18**(3): 502-510.
Yang G F, Jin R C, Yu Y, *et al.* Inhibition phenomenon of Anammox process [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2012, **18**(3): 502-510.
- [9] 王元月, 魏源送, 张树军. 厌氧氨氧化技术处理高浓度氨氮工业废水的可行性分析[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(9): 2359-2368.
Wang Y Y, Wei Y S, Zhang S J. Feasibility analysis of Anammox for treating high strength ammonia industrial wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(9): 2359-2368.
- [10] 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.
- [11] Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, *et al.* Enrichment and characterization of an Anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. Archives of Microbiology, 2001, **175**(3): 198-207.
- [12] 王俊安, 李冬, 田智勇, 等. 常温下磷酸盐对城市污水厌氧氨氧化的影响[J]. 中国给水排水, 2009, **25**(19): 31-33, 36.
Wang J A, Li D, Tian Z Y, *et al.* Effect of phosphate on Anammox of municipal sewage at normal temperature[J]. China Water & Wastewater, 2009, **25**(19): 31-33, 36.
- [13] 张锦耀, 周少奇, 袁金鹏, 等. 磷酸盐对高基质厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(8): 4061-4066.
Zhang J Y, Zhou S Q, Yuan J P, *et al.* Effect of phosphate on performance of Anammox process at high substrate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(8): 4061-4066.
- [14] Ni S Q, Lee P H, Fessehaie A, *et al.* Enrichment and biofilm formation of Anammox bacteria in a non-woven membrane reactor [J]. Bioresource Technology, 2009, **101**(6): 1792-1799.
- [15] Dapena-Mora A, Fernández I, Campos J L, *et al.* Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, **40**(4): 859-865.
- [16] Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, *et al.* Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium 'Candidatus Brocadia sinica' [J]. Microbiology, 2011, **157**(6): 1706-1713.
- [17] 于德爽, 齐泮晴, 李津, 等. 厌氧氨氧化工艺处理含海水污水的亚硝态氮抑制及反应动力学[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(5): 1400-1408.
Yu D S, Qi P Q, Li J, *et al.* Treating sewage with seawater by ANAMMOX process: effects of nitrite and kinetics [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(5): 1400-1408.
- [18] 鲍林林, 李刚强, 李冬, 等. 常温低基质下磷酸盐对厌氧氨氧化反应的影响[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(11): 4389-4392.
Bao L L, Li G Q, Li D, *et al.* Effect of phosphate on Anammox at low substrate and normal temperature [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(11): 4389-4392.
- [19] 张锦耀, 周少奇, 王敬平, 等. 磷酸盐对 CANON 工艺的脱氮特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(5): 1615-1621.
Zhang J Y, Zhou S Q, Wang J P, *et al.* Effect of phosphate on the performance of the CANON process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(5): 1615-1621.
- [20] 曾涛涛. 常温低基质 PN-ANAMMOX 耦合工艺脱氮效能及微生物特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Zeng T T. Research on nitrogen removal efficiency and microbial properties of PN-ANAMMOX combination for low strength wastewater treatment at ambient temperature [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [21] 刘涛. 基于亚硝化的全程自养脱氮工艺(CANON)效能及微生物特征研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Liu T. Process performance and microbial characteristics of completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite (CANON) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [22] Zhang Z Z, Buayi X, Cheng Y F, *et al.* ANAMMOX endogenous metabolism during long-term starvation: impacts of intermittent and persistent modes and phosphates [J]. Separation and Purification Technology, 2015, **151**: 309-317.
- [23] Flemming H C, Wingender J. The biofilm matrix [J]. Nature Reviews. Microbiology, 2010, **8**(9): 623-633.
- [24] Zhang X Q, Bishop P L. Biodegradability of biofilm extracellular polymeric substances [J]. Chemosphere, 2003, **50**(1): 63-69.
- [25] Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. Nature, 1999, **400**(6743): 446-449.
- [26] Doyle J D, Parsons S A. Struvite formation, control and recovery [J]. Water Research, 2002, **36**(16): 3925-3940.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-ni, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-ru, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cao, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)