

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

**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(卷终)

京津冀区域 PM<sub>2.5</sub> 污染相互输送特征 ..... 王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)

顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应 ..... 许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)

基于多源数据的 PM<sub>2.5</sub> 浓度时空分布预测与制图 ..... 肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)

华东区域 PM<sub>2.5</sub> 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估 ..... 郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)

南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征 ..... 张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)

菏泽市 PM<sub>2.5</sub> 碳组分季节变化特征 ..... 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)

辽宁典型城市道路扬尘 PM<sub>10</sub> 中水溶性无机离子组分特征及来源解析 ..... 张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)

天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征 ..... 姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)

高原城市昆明公路隧道大气中 PM<sub>2.5</sub> 理化特征分析 ..... 王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)

2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析 ..... 段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)

不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响 ..... 楼狄明, 张子骏, 刘继跃, 谭丕强, 胡志远 (4983)

ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响 ..... 董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)

我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量 ..... 程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)

新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征 ..... 杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)

三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价 ..... 卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)

三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征 ..... 程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)

太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程 ..... 李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)

典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例 ..... 连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)

缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征 ..... 马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)

基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法 ..... 熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)

北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险 ..... 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)

深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征 ..... 凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)

供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析 ..... 刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)

低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化 ..... 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)

臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨 ..... 刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)

碱化过一硫酸盐降解水中环丙沙星 ..... 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)

MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯 ..... 王九妹, 关泽宇, 王金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)

常温下加装脱硫装置的 MCAnMBR 处理高硫酸盐有机废水试验 ..... 徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)

载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收 ..... 成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)

不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能 ..... 马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)

ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化 ..... 吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)

海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性 ..... 周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)

游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验 ..... 孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)

西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构 ..... 康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)

厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征 ..... 汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)

SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化 ..... 岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)

活性污泥中硝化螺菌 (*Nitrospira*) 的富集及其动力学参数 ..... 姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)

pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响 ..... 张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)

接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响 ..... 张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)

活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比 ..... 孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)

长期暴露下纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响 ..... 李慧婷, 崔福义 (5229)

长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征 ..... 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)

不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异 ..... 张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)

有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征 ..... 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)

上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价 ..... 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)

大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析 ..... 宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)

工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应 ..... 杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)

上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险 ..... 周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)

基施硅肥对土壤镉生物有效性及水稻镉累积效应的影响 ..... 高子翔, 周航, 杨文毅, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)

水稻对气态单质汞的吸收与挥发 ..... 尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)

麦田 O<sub>3</sub> 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算 ..... 赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)

缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果 ..... 侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)

生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)

成都平原不同类型沟渠 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放通量特征及其影响因素 ..... 冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)

河流 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 排放研究进展 ..... 王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)

《环境科学》第 38 卷(2017 年)总目录 ..... (5367)

《环境科学》征稿简则(4950) 《环境科学》征订启事(5031) 信息(4923, 5105, 5161)

# 长期暴露下纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响

李慧婷<sup>1</sup>, 崔福义<sup>1,2\*</sup>

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 以厌氧颗粒污泥为研究对象, 通过静态试验和连续流厌氧反应器, 重点研究了长期暴露下纳米 TiO<sub>2</sub> 在对厌氧产甲烷体系的影响及其在颗粒污泥中的归趋. 结果表明, 短期急性暴露于 150 mg·g<sup>-1</sup> (以 VSS 计) 的纳米 TiO<sub>2</sub> 尽管会暂时减缓产甲烷速率, 但产酸阶段及产甲烷阶段代谢产物总量不会明显受到影响, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥具有较低的急性毒性. 反应器运行结果表明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期暴露可导致挥发性脂肪酸(VFAs) 积累及生物气产量降低, 产酸菌比产甲烷菌对纳米 TiO<sub>2</sub> 的累积效应更加敏感, 纳米 TiO<sub>2</sub> 抑制机制可归因于“物理遮蔽”作用. 出水中 TiO<sub>2</sub> 的平均含量只有 0.632 mg·L<sup>-1</sup>, 绝大多数纳米 TiO<sub>2</sub> 都被截留在了反应器中. FISH 检测表明, 厌氧颗粒污泥微生物的菌群结构有所变化, 纳米 TiO<sub>2</sub> 在反应器内的积累使得甲烷八叠球菌的丰度大幅增加了 115.6%, 其优势地位明显增强. 长短期暴露试验的结果对比也说明, 用短期暴露试验来说明纳米颗粒对厌氧体系的长期累积效应具有一定局限性, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥中微生物的负面影响需要较长时间的积累才会显现. 本研究结果可为厌氧污水处理体系中纳米颗粒的潜在生态风险评价提供理论支持和参考依据.

**关键词:** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 厌氧颗粒污泥; 长期影响; 运行稳定性; 抑制机制

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5229-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201706001

## Long-term Impacts of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor

LI Hui-ting<sup>1</sup>, CUI Fu-yi<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** In the present study, the fate and long-term effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) on anaerobic granular sludge (AGS) was evaluated in an anaerobic methanogenic system. In the short-term experiment, the methane production rate decreased when the dosage of TiO<sub>2</sub> NPs was greater than 150 mg·g<sup>-1</sup>. However, no significant difference in the products of acidification and methanation between the control and 150 mg·g<sup>-1</sup> (as VSS) of TiO<sub>2</sub> NPs assays was observed, indicating low bacteria cytotoxicity of TiO<sub>2</sub> NPs on AGS in dark anaerobic digestion. The operation data of the AGS bioreactor showed that acidogens was more sensitive to prolonged exposure to TiO<sub>2</sub> NPs with the accumulation of VFAs and a decrease of biogas production in the TiO<sub>2</sub> NPs containing reactor. The inhibiting effect of TiO<sub>2</sub> NPs on the AGS might be attributed to the physical restraints. The average TiO<sub>2</sub> concentration escaping with the effluent was 0.632 mg·L<sup>-1</sup>, suggesting most of the NPs were retained inside the reactor. The long-term presence of TiO<sub>2</sub> NPs could alter the composition of the microbial communities in the AGS, since the amount of *Methanosarcina* increased by 115.6%. The results also indicated that the treatment of short-term sudden exposure to TiO<sub>2</sub> NPs using batch tests might not be appropriate for interpreting their cumulative effects on the AGS, since a long time was need for the TiO<sub>2</sub> NPs to show negative effects on the microbial populations in the AGS. Our study could supply useful proof for assessments of potential risks for TiO<sub>2</sub> NPs on anaerobic activated sludge.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles; anaerobic granular sludge; long-term impacts; operation stability; inhibitory mechanism

近些年来, 随着纳米材料的产量及应用范围的日益扩大, 纳米颗粒进入环境后对人类健康及生态系统具有的潜在风险也备受关注<sup>[1]</sup>. 这其中, 纳米 TiO<sub>2</sub> 作为产量最大的纳米材料之一, 因其独特的物化特性, 在化妆品制造、半导体工业及水处理行业中都有广泛地应用<sup>[2]</sup>. 因而也有越来越多的学者着手研究纳米 TiO<sub>2</sub> 的生物危害. Simonin 等<sup>[3]</sup>发现纳米 TiO<sub>2</sub> 能显著影响硝化菌及反硝化古菌的活性及

丰度, 而亚硝酸盐氧化菌的活性则基本不受纳米 TiO<sub>2</sub> 投加量的影响. Leung 等<sup>[4]</sup>在比较纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米 ZnO 对 *E. coli* 的毒性作用时发现纳米 TiO<sub>2</sub> 对 *E. coli* 的毒性更强, 并认为这主要是由于纳米 TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2017-06-01; 修订日期: 2017-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078102)

作者简介: 李慧婷(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为纳米毒理学, E-mail: ophelia\_lee@163.com

\* 通信作者, E-mail: hit\_cuifuyi@hotmail.com

能显著抑制细胞膜上与清除超氧自由基(ROS)相关的抗氧化蛋白酶的正调控。Liu 等<sup>[5]</sup>则发现纳米 TiO<sub>2</sub> 能破坏小球藻的光合膜结构,进而导致藻细胞凋亡。Gu 等<sup>[6]</sup>在评估人脐静脉内皮细胞在对纳米 TiO<sub>2</sub> 暴露的响应时发现纳米 TiO<sub>2</sub> 并不会导致内质网应激现象,即纳米 TiO<sub>2</sub> 产生的 ROS 对人体细胞的氧化还原平衡尚不能造成显著危害。上述结论尽管对纳米 TiO<sub>2</sub> 对生物体是否具有抑制作用尚不能达成一致,但足以说明不同生物体对纳米 TiO<sub>2</sub> 的暴露具有不同的响应。

作为纳米颗粒进入天然环境的最后“屏障”,已有纳米 TiO<sub>2</sub> 在污水处理系统中检出的报道<sup>[7]</sup>,这些纳米颗粒 95% 以上都会被活性污泥吸附并截留,这将导致活性污泥中的 Ti 含量可能要比进入高几个数量级<sup>[8]</sup>。因此,研究纳米 TiO<sub>2</sub> 对各活性污泥处理工艺中的微生物的影响是十分必要的。鉴于纳米 TiO<sub>2</sub> 在日化行业的大量使用,研究适于处理日化工业废水的厌氧颗粒污泥处理工艺<sup>[9]</sup>对纳米 TiO<sub>2</sub> 暴露的响应尤为迫切。特别是在纳米 TiO<sub>2</sub> 持续暴露下产甲烷菌群与其它功能菌群关系的变化,将有助于深入认识纳米颗粒对厌氧处理系统的影响,并对纳米颗粒污染物的排放控制具有重要意义。然而,目前现有研究多关注于短期暴露下纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧微生物的影响,缺乏开展长期暴露的响应研究<sup>[10-12]</sup>。

因此,本研究通过比较纳米 TiO<sub>2</sub> 急性及长期持续暴露下对厌氧颗粒污泥体系影响的异同,具体分析了纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧反应器运行稳定性的累积效应及其在反应器内的归趋,结合厌氧颗粒污泥微生物种群结构的变化,以揭示纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥微生物的抑制机制,以期为应对厌氧污水处理体系中纳米 TiO<sub>2</sub> 的生态风险提供理论支持和参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 厌氧颗粒污泥及纳米 TiO<sub>2</sub> 的特性

试验所用厌氧颗粒污泥来自于处理大豆蛋白废水的 EGSB 反应器,并在小试 ASBR 反应器中采用模拟废水驯化一个月,此时污泥最大比产甲烷活性为  $(1.08 \pm 0.03) \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。经分析污泥中 Ti 的背景值(以 VSS 计,下同)为  $(1.7 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

其中,模拟废水中的主要成分有:葡萄糖  $(7000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 、碳源及磷源  $(500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 、 $26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、酵母浸粉及胰蛋白胨各

$0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、pH 缓冲剂以及参考文献<sup>[13]</sup>矿物培养基配置的微量元素液。

纳米 TiO<sub>2</sub> 购自 Sigma-Aldrich 公司,纯度 > 99.5%,平均粒径为 25 nm,并用超纯水制备  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的纳米 TiO<sub>2</sub> 贮备液,在 4℃ 下储存。对储备液中纳米 TiO<sub>2</sub> 形貌的观察结果如图 1 所示。可见,纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒以团聚体形式存在,其尺寸约为  $(19.2 \pm 9.5) \text{ nm}$ ,与 MSDS 描述基本一致。

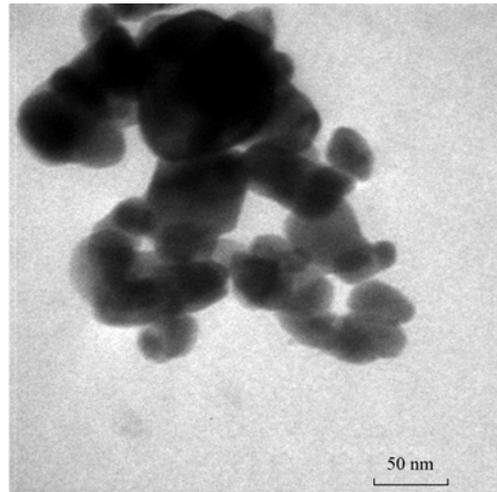


图 1 TEM 下纳米 TiO<sub>2</sub> 形貌图

Fig. 1 TEM images of TiO<sub>2</sub> NPs in isopropanol

### 1.2 短期暴露试验

考虑到目前纳米 TiO<sub>2</sub> 在环境中的累积量及其持续扩大的使用范围必将导致更多的纳米 TiO<sub>2</sub> 向环境中释放<sup>[8]</sup>,短期暴露试验选用了 5、30、150  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  这 3 种剂量来研究短期暴露下纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥各代谢阶段的影响。纳米 TiO<sub>2</sub> 对产酸阶段和产甲烷阶段的影响分别用末端发酵产物(VFAs)浓度及总产烷量占对照组相同参数的相对百分含量来确定。产酸阶段影响试验以葡萄糖  $(2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$  为碳源,同时加入 30  $\mu\text{L}$  BES 抑制产甲烷菌活性。分别将驯化好的颗粒污泥  $(2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$ 、培养液及一定量的纳米 TiO<sub>2</sub> 储备液共 40 mL 加入 150 mL 血清瓶后,氮气吹脱 5 min 后用胶塞密封,置于  $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  的恒温摇床  $(110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1})$  避光培养,2 d 后测定各血清瓶中 VFAs 的浓度。产甲烷阶段影响试验与产酸阶段影响试验的过程基本相同,但以乙酸钠  $(2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$  为碳源且不加入 BES,8 d 内固定时间间隔测定甲烷产量。累计产烷量试验与产甲烷阶段影响试验的过程基本相同但采用葡萄糖  $(2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$  为碳源。

### 1.3 长期暴露试验

长期暴露试验在两个完全相同、有效容积为 2.5 L 的 ASBR 反应器 (R1 和 R2) 内进行。进水成分同上文模拟废水, 反应器水力停留时间为 48 h。每 24 h 运行一个周期, 具体运行参数如下: 进水 10 min、沉降 15 min、排水 10 min, 其余为厌氧消化反应时间。加入纳米 TiO<sub>2</sub> 前, R1 和 R2 先运行足够长时间直至两者出水参数差距在 10% 以下, 此时, 两反应器内的污泥浓度约为 6 g·L<sup>-1</sup>。随后, 由蠕动泵随进水向 R2 反应器内打入纳米 TiO<sub>2</sub> 溶液 (5

mg·L<sup>-1</sup>), R1 则作为对照。长期暴露试验共进行 90 d。

通过每日测定 pH 值、VFAs 的含量和成分、生物气产量和成分、出水中纳米 TiO<sub>2</sub> 及 Ti<sup>4+</sup> 的浓度来监测反应器运行效果。

### 1.4 荧光原位杂交 (FISH)

本研究采用 4 种寡核苷酸荧光探针对抗氧颗粒污泥中特定的微生物种群进行定量分析, 探针信息见表 1。样品的预处理则参考了文献 [14, 15] 的方法。

表 1 FISH 中用到的荧光探针

Table 1 Oligonucleotide probes used in FISH

荧光探针	特异性	探针序列	标记(5')	文献
EUB338	真细菌	GCTGCTCCCGTAGGAGT	CY3	[16]
ARC915	古菌	GTGCTCCCCGCCAATTCCT	CY3	[17]
MX825	甲烷丝状菌	TCGCACCGTGCCACACCTAGC	CY3	[17]
MS821	甲烷八叠球菌	CGCCATGCCTGACACCTAGCGAGC	CY3	[17]

为确定上述微生物的相对丰度, 将样品继续进行 DAPI 染色。在 FV10i 激光共聚焦显微镜下进行观察, 将杂交呈阳性的细胞与同视野下总活细胞数的比值定为该类微生物的相对丰度。

### 1.5 其它分析方法

COD、SS、VSS 及 pH 等的测定都采用标准方法。生物气及 VFAs 的含量及成分采用气相色谱法测定。出水及污泥经预处理后<sup>[7]</sup>, 其中的 Ti 元素采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定。

长期暴露试验结束后, 从 R1 及 R2 反应器底部随机采集 10 批厌氧颗粒污泥样品, 参照 Alphenaar 等<sup>[18]</sup> 的方法对污泥进行预处理后, 在扫描电镜 (SEM) 下观察污泥对纳米 TiO<sub>2</sub> 的吸附及污泥形貌的变化, 并利用 X 射线能谱仪 (EDX) 对样品进行元素成分分析。

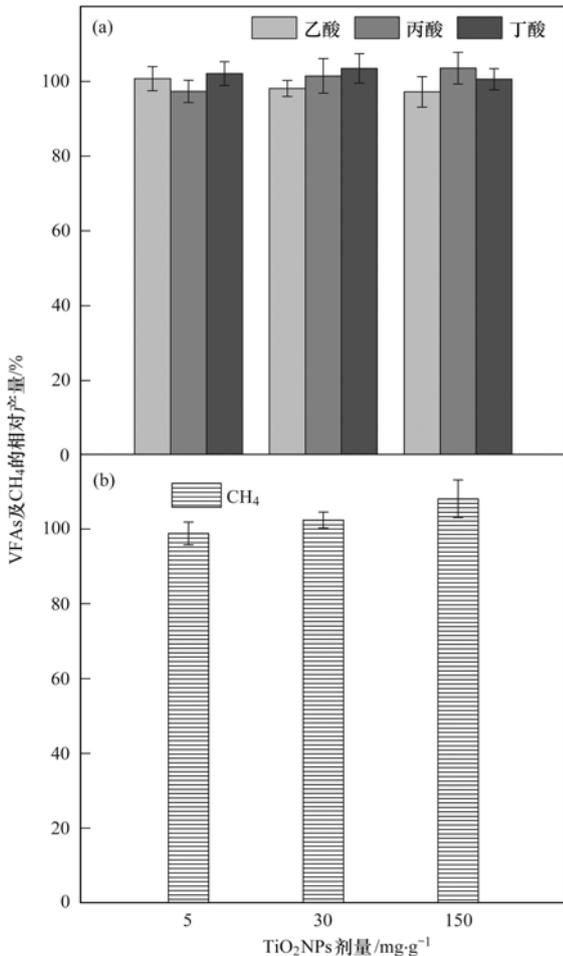
## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥产甲烷过程的短期影响

简单底物的厌氧消化主要经过产酸阶段和产甲烷阶段两个过程, 因此, 本文首先分别研究了在不同剂量纳米 TiO<sub>2</sub> 的短期暴露下, 厌氧产酸阶段 VFAs 及产甲烷阶段总产烷量的影响, 结果见图 2。从中可见, 即使纳米 TiO<sub>2</sub> 的剂量达到 150 mg·g<sup>-1</sup>, 各 VFAs 产量及产烷量都与对照组没有明显差别 ( $P > 0.05$ ), 说明高剂量纳米 TiO<sub>2</sub> 的短期暴露对厌氧颗粒污泥中微生物的代谢不会产生显著抑制。

Gonzalez-Estrella 等<sup>[12]</sup> 的试验结果也同样证实了高达 1500 mg·L<sup>-1</sup> 的纳米 TiO<sub>2</sub> 的短期暴露对厌氧消化过程不会产生抑制作用。这一现象可能缘于两方面的原因: 首先, 厌氧颗粒污泥对各种化学物质的冲击负荷都具有非常好的抵抗能力, 它致密的结构和良好的沉降性能可大大减少包裹在胞外聚合物 (EPS) 内部的产酸菌及产甲烷菌与进水中化学物质的接触几率<sup>[19]</sup>; 此外, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的急性毒性一般被认为主要来自于其在氧气及光照存在时所释放的 ROS, ROS 能扰乱生物细胞内的新陈代谢, 损伤细胞抗氧化功能进而破坏胞内脂类、蛋白质、多糖及 DNA 等物质<sup>[20]</sup>; 而本试验均是在无氧的暗环境下进行的, 极大限制了 ROS 的产量, 这也是纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧消化过程具有低急性毒性更重要的原因。而上述试验结果对采用厌氧颗粒污泥工艺的城市污水厂应对高纳米 TiO<sub>2</sub> 进水冲击时也具有一定指导意义, 即如果及时采取处理措施, 纳米 TiO<sub>2</sub> 进水冲击负荷不会对系统稳定性产生明显影响。

尽管上述试验证明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对产酸阶段及产甲烷阶段这两个独立过程没有明显影响, 但实际厌氧消化过程中上述两阶段是相互融合彼此协调的。因此, 通过累积产烷量随时间的变化情况考察了纳米 TiO<sub>2</sub> 对完整的厌氧消化产烷过程的影响, 结果见图 3。可见, 无论是单独考虑产烷过程还是厌氧消化完整过程, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对最终产烷量都没有明显影响, 但值得注意的是, 150 mg·g<sup>-1</sup> 的纳米 TiO<sub>2</sub> 使累积产烷量在第 2 d 即明显滞后于其它试验



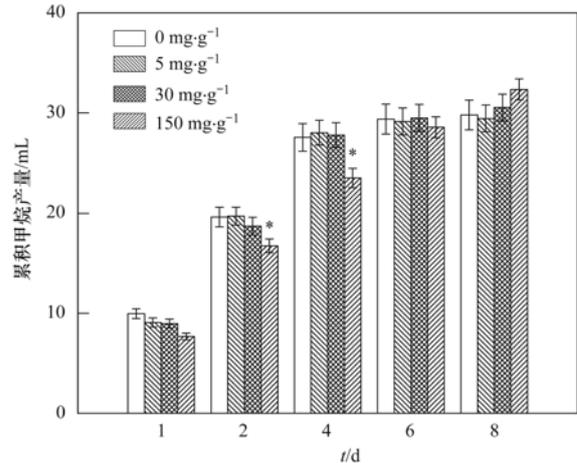
(a) 产酸阶段; (b) 产甲烷阶段

图2 纳米 TiO<sub>2</sub> 短期暴露对厌氧颗粒污泥产酸阶段及产甲烷阶段的影响Fig. 2 Effects of TiO<sub>2</sub> NPs short-term exposure to the AGS on the steps of acidogenesis and methanogenesis

组及对照组 ( $P < 0.05$ ), 直到第 6 d 之后产烷量才与其它试验组接近. 这说明, 尽管高剂量纳米 TiO<sub>2</sub> 的短期暴露不会损害产甲烷菌的代谢能力, 但可使其产烷速率减慢, 结合纳米 TiO<sub>2</sub> 短期暴露同样未对产酸菌代谢能力产生明显抑制的结论 (图 2), 可推断产烷速率的暂时性下降主要是传质速率的降低, 即高剂量纳米 TiO<sub>2</sub> 阻碍了厌氧颗粒污泥中微生物维持原本的代谢速率, 这可能是由于大量纳米 TiO<sub>2</sub> 堆积在颗粒污泥表面占据了污泥表面的活性点位, 从而阻碍了营养物质向颗粒污泥内部的扩散<sup>[21]</sup>.

## 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥产甲烷过程的长期影响

尽管短期暴露试验说明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 冲击负荷不会厌氧颗粒污泥中的微生物产生明显抑制作用, 但上述结论并不一定适用于解释纳米 TiO<sub>2</sub> 对持续



\* 表示与对照组有明显差异

图3 纳米 TiO<sub>2</sub> 对累积产甲烷量的影响Fig. 3 Effects of different dosages of TiO<sub>2</sub> NPs on cumulative methane production

运行的厌氧污水处理系统的累积影响. 因此, 为了考察纳米 TiO<sub>2</sub> 对的长期影响, 本研究连续监测了厌氧颗粒污泥反应器在纳米 TiO<sub>2</sub> 长期暴露下的运行情况, 结果如图 4 所示.

纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期作用使得 R2 反应器内的 VFAs 呈现出不同的变化趋势. 乙酸是唯一能被产甲烷菌作为底物直接利用的 VFAs, 因此, R2 反应器内乙酸浓度与 R1 接近且都保持了较低的水平暗示了两个反应器内的产甲烷菌都能够有效地代谢乙酸. 换句话说, 与短期暴露试验结果相近, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期作用对产甲烷菌的影响并不明显. 运行 35 d 后 R2 反应器内的丙酸浓度开始高于 R1 反应器且差距持续拉大, 说明 R2 反应器内丙酸氧化菌群 (即产乙酸菌) 生长受抑制, 这一般被认为是厌氧反应器运行不稳定的标志之一, 这也说明产乙酸菌对纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期暴露要比产甲烷菌更加敏感. 但 R2 反应器内丁酸积累直到运行 50 d 后才出现且直至试验结束也没有超过 75 mg·L<sup>-1</sup>, 似乎暗示着食丁酸产乙酸菌的代谢受纳米 TiO<sub>2</sub> 的影响并不像食丙酸产乙酸菌那样明显. Collins 等<sup>[22]</sup> 和 Schmidt 等<sup>[23]</sup> 的研究结果同样证实了食丁酸产乙酸菌在不良环境冲击下代谢速率要高于食丙酸产乙酸菌, 因为氧化丁酸的过程中能产生更多的能量且食丁酸产乙酸菌对化学物质冲击的适应能力更强. 反应器运行超过一个月后才出现丙酸和丁酸积累也说明, 用短期暴露试验来研究纳米颗粒对厌氧体系的长期累积效应是具有一定局限性的.

经过 90 d 的运行, R2 反应器内的产气量和甲

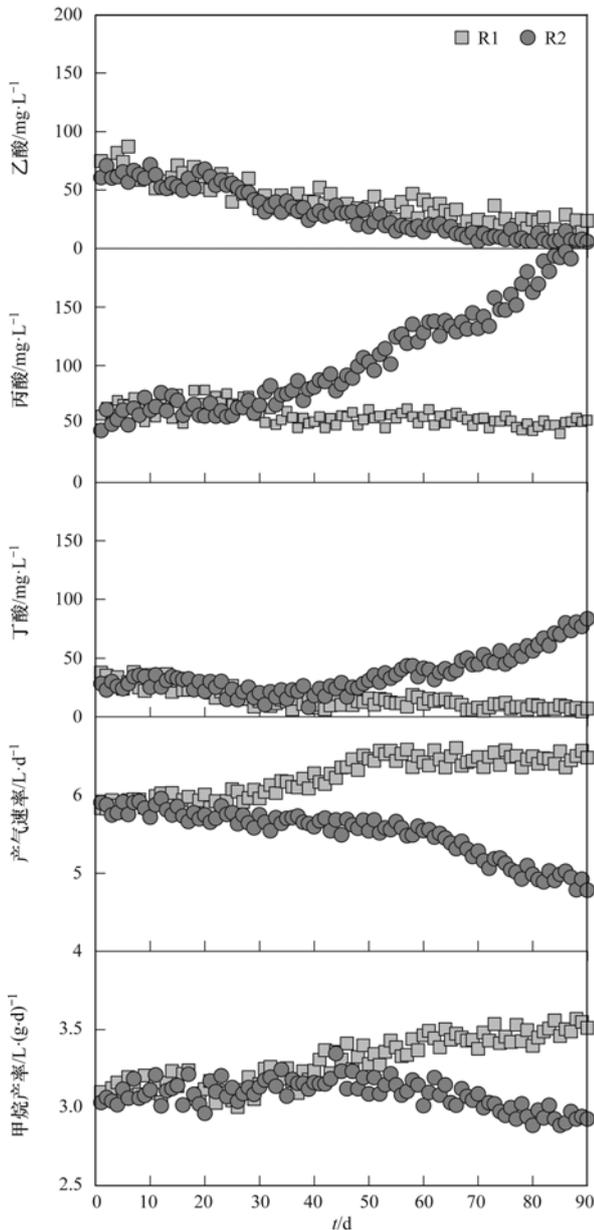


图4 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥反应器运行稳定性的长期影响

Fig. 4 Comparisons of the operational stability of the control and TiO<sub>2</sub> NPs treated reactors under long-term exposure

烷产率分别下降了 30.70% 和 14.01%，且产气量的下降(第 24 d)明显早于甲烷产率的下降(第 51 d)，即纳米 TiO<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 产量的抑制相较于 CH<sub>4</sub> 不仅更早而且更显著，这表明纳米 TiO<sub>2</sub> 对产酸菌具有更显著的抑制作用，这一现象也与图 4 中 VFAs 的试验结果一致。

鉴于短期及长期暴露试验都证明了纳米 TiO<sub>2</sub> 对产烷过程影响不明显，考虑到本试验条件下基本限制了纳米 TiO<sub>2</sub> 生成 ROS 及纳米 TiO<sub>2</sub> 极低的溶解度<sup>[7]</sup>，即排除了 ROS 或金属离子释放导致的抑制作用，再结合上述“纳米 TiO<sub>2</sub> 长期暴露对产酸菌比

对产甲烷菌的抑制更明显”的试验结果，可推断纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥的抑制机制主要发生在颗粒污泥外层，是一种“物理遮蔽”作用。一般认为，厌氧颗粒污泥内的功能菌群是层状分布的，即外层主要为产酸菌而内层则分布着产甲烷菌<sup>[9]</sup>。鉴于本试验中纳米 TiO<sub>2</sub> 的团聚体尺寸超过了 66 nm(图 1)，只可能被截留在颗粒污泥表面或外层<sup>[24]</sup>，因此只有位于外层的产酸菌有机会接触到纳米 TiO<sub>2</sub>，而逐渐被颗粒污泥所吸附的纳米 TiO<sub>2</sub> 则可能通过占据活性点位、降低污泥与基质的接触面积或者阻塞物质代谢通道等方式在产酸菌与液相间建立起一道物理屏障阻碍产酸菌对营养物质的摄入。此时，颗粒污泥的层状结构具有双重作用，一方面纳米 TiO<sub>2</sub> 通过改变外层产酸菌附近的微环境条件干扰了产酸菌的正常代谢；另一方面，外层产酸菌为处于颗粒污泥内部的产甲烷菌提供了保护屏障以远离因纳米 TiO<sub>2</sub> 长期暴露导致的外界不良环境。

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 在厌氧反应器内的归趋

为确定纳米 TiO<sub>2</sub> 在厌氧反应器内的归趋，对 R2 反应器出水中的化合态(TiO<sub>2</sub>)及离子态(Ti<sup>4+</sup>)的 Ti 含量进行了测定，结果如图 5 所示。

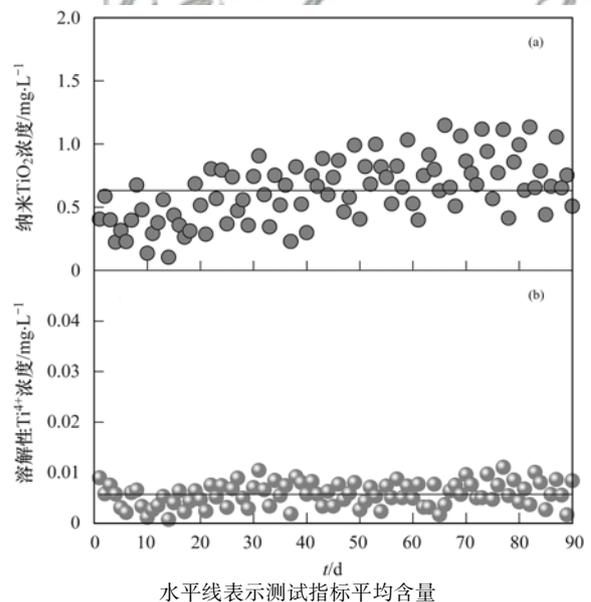


图5 出水中纳米 TiO<sub>2</sub> 及溶解性 Ti<sup>4+</sup> 的浓度

Fig. 5 TiO<sub>2</sub> NPs concentration and soluble Ti<sup>4+</sup> concentration in the effluent

由图 5(a)结果可见，出水中 TiO<sub>2</sub> 的平均含量只有 0.632 mg·L<sup>-1</sup>，说明绝大多数纳米 TiO<sub>2</sub> 都被厌氧颗粒污泥截留在了反应器内。Gómez-Rivera 等<sup>[25]</sup>和 Lombi 等<sup>[26]</sup>在研究纳米颗粒在污水处理构筑物中的归趋时同样发现绝大多数纳米颗粒会被活性污

泥所截留。但随着运行时间的延长,出水中  $\text{TiO}_2$  的含量有增高的趋势。这可能与纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚特性和 R2 反应器内微环境条件随暴露时间延长有所变化有关。有研究表明,液相中的有机物成分能明显改变纳米颗粒的团聚行为<sup>[27]</sup>。因此,R2 反应器内 VFAs 的积累不仅是纳米  $\text{TiO}_2$  长期暴露的结果,同时也能反作用于纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚、迁移及沉降行为。由于纳米  $\text{TiO}_2$  吸附了更多的有机酸,使得颗粒之间的静电斥力和空间位阻增大,进而阻碍了颗粒的聚集,增强了纳米  $\text{TiO}_2$  在液相中的稳定性<sup>[28]</sup>。另一方面,VFAs 的积累将导致 pH 值有所下降,从而使液相 pH 值更加远离纳米  $\text{TiO}_2$  的等电点,范德华引力降低而静电斥力增加,纳米颗粒的聚集体尺寸减小,从而进一步增强了纳米  $\text{TiO}_2$  随出水迁移的能力。

图 5(b)表明纳米  $\text{TiO}_2$  的溶解度极低,纳米  $\text{TiO}_2$  的溶解行为与暴露时间无关,也证实了之前的猜测,纳米  $\text{TiO}_2$  对厌氧颗粒污泥的抑制作用与  $\text{Ti}^{4+}$  释放无

关,这也与之前的多项研究结果一致<sup>[29-31]</sup>。

#### 2.4 纳米 $\text{TiO}_2$ 长期暴露下厌氧颗粒污泥形貌及种群动态的变化

SEM-EDS 分析可直观反映纳米  $\text{TiO}_2$  是否可被厌氧颗粒污泥所截留。长期暴露试验结束后,R2 反应器内的颗粒污泥样品 SEM 图像[图 6(a)]显示了颗粒污泥表面沉积了多个颗粒团聚体,而 EDS 分析证实所观察到的颗粒物即为  $\text{TiO}_2$ 。扫描电镜图像还反映出纳米  $\text{TiO}_2$  长期暴露后颗粒污泥形貌的变化。R1 反应器内的污泥样品表面均匀覆盖了 EPS<sup>[32]</sup>,且大量的具有产酸菌典型形态的丝状、棒状及不规则球状细菌<sup>[33]</sup>被包裹在 EPS 内[图 7(a)]。而 R2 反应器的污泥样品出现了局部 EPS 剥落,细菌直接暴露在了外部,表明颗粒污泥外层结构受损<sup>[34]</sup>[图 7(b)],这也间接证明了上文“纳米  $\text{TiO}_2$  的长期暴露会对位于颗粒污泥外层产酸菌产生一定抑制作用”的结论。

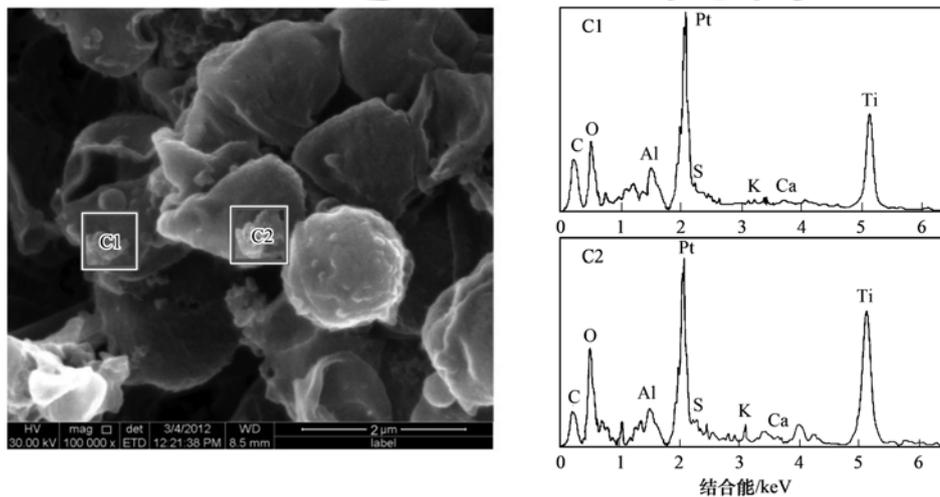


图 6 纳米  $\text{TiO}_2$  长期暴露后厌氧颗粒污泥表面的扫描电镜及能谱分析图

Fig. 6 Typical SEM images and EDX analysis of granular sludge in the reactors exposed to  $\text{TiO}_2$  NPs for 90 days

为考察纳米  $\text{TiO}_2$  长期暴露对厌氧颗粒污泥微生物的种群结构的影响,本研究中分别采用不同的特异性探针针对两反应器内颗粒污泥中的真细菌、古细菌、产甲烷丝菌和产甲烷八叠球菌进行检测,以确定其相对数量关系,结果如表 2 所示。

经过 90 d 的纳米  $\text{TiO}_2$  暴露后,R2 反应器内颗粒污泥中的总活细胞、真细菌及古菌含量没有明显变化,说明纳米  $\text{TiO}_2$  长期暴露对产酸菌及产甲烷菌都没有明显的致死效应,侧面证实了前述“厌氧条件下纳米  $\text{TiO}_2$  的抑制作用主要来自于物理遮蔽效应”的推论。

甲烷丝状菌和甲烷八叠球菌是最主要嗜乙酸产

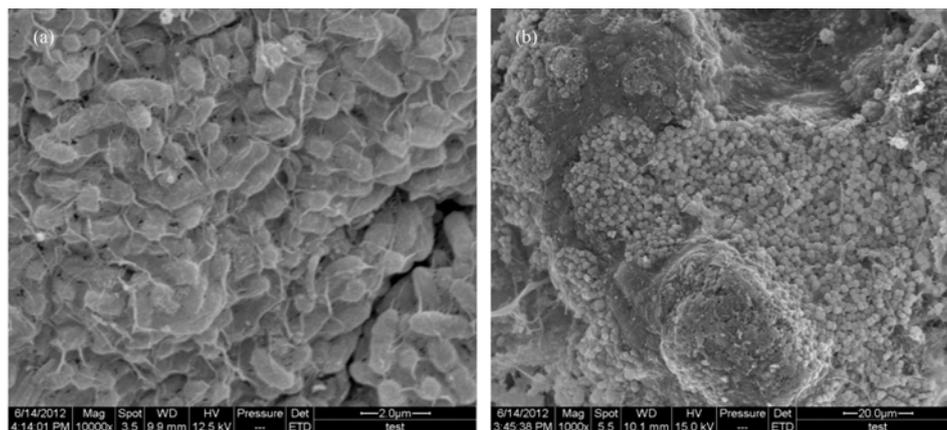
表 2 纳米  $\text{TiO}_2$  对厌氧颗粒污泥微生物种群结构的长期影响/%

Table 2 Microbial community composition in the absence and presence of  $\text{TiO}_2$  NPs after 90 d of operation/%

项目	R1	R2
总活细胞含量	89.2 ± 3.4	88.3 ± 3.1
总真细菌含量	47.7 ± 2.0	45.1 ± 1.8
总古菌含量	41.5 ± 1.3	43.2 ± 2.9
产甲烷丝状菌含量 <sup>1)</sup>	28.3 ± 1.2	22.8 ± 0.9 <sup>2)</sup>
产甲烷八叠球菌含量 <sup>1)</sup>	7.4 ± 0.3	15.9 ± 0.2 <sup>2)</sup>

1) 在总古菌中的含量; 2) 与对照组相比均有显著差异 ( $P < 0.05$ )

甲烷菌,鉴于厌氧体系内 70% 以上的甲烷都来自于嗜乙酸产甲烷菌,因此在正常运行的厌氧颗粒污泥反应器内,这两种产甲烷菌一般占优势地位<sup>[13]</sup>。纳



(a)、(b) 分别代表 R1 及 R2 反应器内颗粒污泥形貌

图 7 纳米 TiO<sub>2</sub> 长期暴露下厌氧颗粒污泥形貌的变化

Fig. 7 SEM images showing structure changes of the AGS under long-term exposure to TiO<sub>2</sub> NPs

米 TiO<sub>2</sub> 的长期暴露使产甲烷古菌的种群结构和相对丰度发生了比较明显的变化: 甲烷丝状菌减少了 19.4%, 而甲烷八叠球菌的含量则大幅增加了 115.6%。可见纳米 TiO<sub>2</sub> 使得颗粒污泥内的微环境更适于甲烷八叠球菌的生长。这也可以从这两种产甲烷菌不同的生理生态特性角度解释。尽管 R2 反应器内的乙酸浓度更低, 更适于具有高基质亲和性的甲烷丝状菌生长, 但须注意的是, 乙酸浓度的减少不仅是嗜乙酸产甲烷菌代谢的结果, 同样也是产乙酸菌代谢受抑的表现。而甲烷丝状菌能利用的底物只有乙酸, 因此当乙酸浓度不足时, 甲烷丝状菌的生长会受到一定限制, 而甲烷八叠球菌可利用的基质种类更多, 在某一底物浓度不足时可转而利用其它底物生长, 更强的底物适应能力保证了其能在产乙酸菌受抑制时仍维持正常生长。从颗粒污泥本身的结构来讲, 由于纳米 TiO<sub>2</sub> 是从颗粒污泥外部干扰菌群正常代谢的, 因此颗粒污泥有减小其比表面积来减少与纳米 TiO<sub>2</sub> 接触的趋势, 而甲烷八叠球菌能比甲烷丝状菌分泌出更多的 EPS<sup>[35]</sup>, 因此甲烷八叠球菌为主的厌氧颗粒污泥结构更加密实, 具有更小的孔隙度, 能有效地将纳米颗粒摒除在污泥外部。不仅如此, EPS 也能补偿纳米 TiO<sub>2</sub> 所占据的活性点位, 并藉由这些活性点位来运输底物, 弥补产酸菌代谢受抑造成的 EPS 分泌量不足[图 7(b)]。

### 3 结论

(1) 低于 150 mg·g<sup>-1</sup> 纳米 TiO<sub>2</sub> 的短期暴露对厌氧颗粒污泥的产酸阶段及产甲烷阶段的代谢产物总量没有明显影响, 但纳米 TiO<sub>2</sub> 的冲击负荷会减慢产甲烷速率。

(2) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期持续暴露对厌氧颗粒污泥反应器的运行稳定性有负面影响, 出水指标显示产酸菌的代谢受抑比产甲烷更明显, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥的抑制机制是“物理遮蔽”作用与颗粒污泥的层状结构共同作用的结果, 污泥外层的产酸菌为内部的产甲烷菌提供了有效的保护。

(3) 出水中 TiO<sub>2</sub> 的平均含量只有 0.632 mg·L<sup>-1</sup>, 绝大多数纳米 TiO<sub>2</sub> 都被截留在了反应器中, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的团聚特性和反应器内微环境条件的变化能够影响纳米 TiO<sub>2</sub> 的归趋。

(4) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的长期持续暴露能够破坏污泥表面覆盖的 EPS; 尽管纳米 TiO<sub>2</sub> 对厌氧颗粒污泥中的各功能菌群没有明显的致死效应, 但能够改变颗粒污泥中产甲烷菌的群落结构。

#### 参考文献:

- [1] Nel A, Xia T, Mädler L, *et al.* Toxic potential of materials at the nanolevel[J]. *Science*, 2006, **311**(5761): 622-627.
- [2] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(4): 2242-2250.
- [3] Simonin M, Martins J M F, Le Roux X, *et al.* Toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on soil nitrification at environmentally relevant concentrations: lack of classical dose-response relationships[J]. *Nanotoxicology*, 2017, **11**(2): 247-255.
- [4] Leung Y H, Xu X Y, Ma A P Y, *et al.* Toxicity of ZnO and TiO<sub>2</sub> to *Escherichia coli* cells[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 35243.
- [5] Liu X Y, Yao H Z, Ahmad F, *et al.* Photosynthetic toxicity of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles to *Chlorella vulgaris* [J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2016, **12**(2): 538.
- [6] Gu Y X, Cheng S S, Chen G, *et al.* The effects of endoplasmic reticulum stress inducer thapsigargin on the toxicity of ZnO or TiO<sub>2</sub> nanoparticles to human endothelial cells[J]. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 2017, **27**(3): 191-200.

- [ 7 ] Kiser M A, Westerhoff P, Benn T, *et al.* Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** ( 17 ): 6757-6763.
- [ 8 ] Kiser M A, Ryu H, Jang H Y, *et al.* Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass [ J ]. *Water Research*, 2010, **44** ( 14 ): 4105-4114.
- [ 9 ] McHugh S, O'Reilly C, Mahony T, *et al.* Anaerobic granular sludge bioreactor technology [ J ]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2003, **2** ( 2-4 ): 225-245.
- [ 10 ] Mu H, Chen Y G, Xiao N D. Effects of metal oxide nanoparticles ( TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO ) on waste activated sludge anaerobic digestion [ J ]. *Bioresource Technology*, 2011, **102** ( 22 ): 10305-10311.
- [ 11 ] Zheng X, Wu L J, Chen Y G, *et al.* Effects of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on methane production from anaerobic co-digestion of primary and excess sludge [ J ]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2015, **50** ( 9 ): 913-921.
- [ 12 ] Gonzalez-Estrella J, Sierra-Alvarez R, Field J A. Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 278-285.
- [ 13 ] Speece R E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17** ( 9 ): 416A-427A.
- [ 14 ] 邢薇, 左剑恶, 孙寓姣, 等. 利用 FISH 和 DGGE 对产甲烷颗粒污泥中微生物种群的研究 [ J ]. *环境科学*, 2006, **27** ( 11 ): 2268-2272.
- Xing W, Zuo J E, Sun Y J, *et al.* Study on microbial community in methanogenic granular sludge by FISH and DGGE [ J ]. *Environmental Science*, 2006, **27** ( 11 ): 2268-2272.
- [ 15 ] 刘然, 彭剑峰, 宋永会, 等. 厌氧折流板反应器酸化及其对微生物种群分布的影响 [ J ]. *环境科学*, 2010, **31** ( 7 ): 1554-1560.
- Liu R, Peng J F, Song Y H, *et al.* Acidification and its effect on the population distributions of microorganisms in an anaerobic baffled reactor [ J ]. *Environmental Science*, 2010, **31** ( 7 ): 1554-1560.
- [ 16 ] Amann R I, Binder B J, Olson R J, *et al.* Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, **56** ( 6 ): 1919-1925.
- [ 17 ] Raskin L, Stromley J M, Rittmann B E, *et al.* Group-specific 16S rRNA hybridization probes to describe natural communities of methanogens [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, **60** ( 4 ): 1232-1240.
- [ 18 ] Alphenaar P A, Groeneveld N, Van Aelst A C. Scanning electron microscopical method for internal structure analysis of anaerobic granular sludge [ J ]. *Micron*, 1994, **25** ( 2 ): 129-133.
- [ 19 ] Leitão R C, Van Haandel A C, Zeeman G, *et al.* The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review [ J ]. *Bioresource Technology*, 2006, **97** ( 9 ): 1105-1118.
- [ 20 ] Xia T, Kovichich M I, Brant J, *et al.* Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm [ J ]. *Nano Letters*, 2006, **6** ( 8 ): 1794-1807.
- [ 21 ] Navarro E, Baun A, Behra R, *et al.* Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi [ J ]. *Ecotoxicology*, 2008, **17** ( 5 ): 372-386.
- [ 22 ] Collins G, Foy C, McHugh S, *et al.* Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15- 18°C [ J ]. *Water Research*, 2005, **39** ( 8 ): 1614-1620.
- [ 23 ] Schmidt J E, Ahring B K. Interspecies electron transfer during propionate and butyrate degradation in mesophilic, granular sludge [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, **61** ( 7 ): 2765-2767.
- [ 24 ] Golmohamadi M, Clark R J, Veinot J G C, *et al.* The role of charge on the diffusion of solutes and nanoparticles ( silicon nanocrystals, nTiO<sub>2</sub>, nAu ) in a biofilm [ J ]. *Environmental Chemistry*, 2013, **10** ( 1 ): 34-41.
- [ 25 ] Gómez-Rivera F, Field J A, Brown D, *et al.* Fate of cerium dioxide ( CeO<sub>2</sub> ) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment [ J ]. *Bioresource Technology*, 2012, **108**: 300-304.
- [ 26 ] Lombi E, Donner E, Tavakkoli E, *et al.* Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-treatment processing of sewage sludge [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** ( 16 ): 9089-9096.
- [ 27 ] Hotze E M, Phenrat T, Lowry G V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment [ J ]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, **39** ( 6 ): 1909-1924.
- [ 28 ] Mudunkotuwa I A, Grassian V H. Citric acid adsorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspensions at acidic and circumneutral pH: surface coverage, surface speciation, and its impact on nanoparticle-nanoparticle interactions [ J ]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132** ( 42 ): 14986-14994.
- [ 29 ] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions [ J ]. *Water Research*, 2006, **40** ( 19 ): 3527-3532.
- [ 30 ] Heinlaan M, Ivask A, Blinova I, *et al.* Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus* [ J ]. *Chemosphere*, 2008, **71** ( 7 ): 1308-1316.
- [ 31 ] Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, *et al.* Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407** ( 4 ): 1461-1468.
- [ 32 ] Ismail S B, De La Parra C J, Temmink H, *et al.* Extracellular polymeric substances ( EPS ) in upflow anaerobic sludge blanket ( UASB ) reactors operated under high salinity conditions [ J ]. *Water Research*, 2010, **44** ( 6 ): 1909-1917.
- [ 33 ] Ramakrishnan A, Gupta S K. Anaerobic biogranulation in a hybrid reactor treating phenolic waste [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137** ( 3 ): 1488-1495.
- [ 34 ] Baloch M I, Akunna J C, Kierans M, *et al.* Structural analysis of anaerobic granules in a phase separated reactor by electron microscopy [ J ]. *Bioresource Technology*, 2008, **99** ( 5 ): 922-929.
- [ 35 ] Stuckey D C. Anaerobic Baffled Reactor ( ABR ) for wastewater treatment [ A ]. In: Fang H H P ( Ed. ). *Environmental Anaerobic Technology. Applications and New Developments*. London, UK: Imperial College Press, 2010. 163.

## CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM <sub>2.5</sub> in Jingjinji Region, 2015 .....	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks .....	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM <sub>2.5</sub> Fine Particulates Based on Multi-source Data .....	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM <sub>2.5</sub> in East China .....	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing .....	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM <sub>2.5</sub> in Heze .....	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM <sub>2.5</sub> in Selected Cities in Liaoning Province .....	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin .....	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM <sub>2.5</sub> in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming .....	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015 .....	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus .....	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ( $\delta^2\text{H}$ ) and Oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai .....	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China .....	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO <sub>2</sub> Emissions from the Xin'anjiang Reservoir .....	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area .....	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir .....	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin .....	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin .....	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain .....	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model .....	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing .....	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen .....	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems .....	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter .....	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent .....	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water .....	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate .....	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature .....	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite .....	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes .....	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater .....	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater .....	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process .....	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an .....	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX .....	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms .....	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization .....	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate .....	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor .....	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR .....	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO <sub>2</sub> Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor .....	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta .....	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers .....	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir .....	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai .....	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City .....	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area .....	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai .....	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants .....	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice .....	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield .....	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields .....	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N <sub>2</sub> O Emission in the North China Plain .....	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , and N <sub>2</sub> O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain .....	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> Emissions from Rivers .....	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)