

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)

基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)

上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)

广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)

重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)

济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)

聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)

夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)

晋城市冬季环境中挥发性有机物的污染特征及来源解析 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)

北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)

合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)

填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)

北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)

基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王朕, 滕彦国, 王金生 (4086)

透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)

黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)

黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)

伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)

马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)

柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)

地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)

三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)

蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)

铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)

洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)

我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)

东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)

处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)

华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)

制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)

人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)

城市污水管网中不同生化作用的基质流向 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)

微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)

UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)

焦化废水 A/O² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)

长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)

NaCl 盐度对 A²/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)

温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)

游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)

HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)

长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)

广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)

紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)

秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)

低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)

臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)

再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)

黄淮海地区鸡粪有机重金属含量特征及环境风险 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)

村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)

《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验

孙洪伟^{1,2}, 于雪^{1,2}, 高宇学³, 李维维⁴, 祁国平⁴, 许娟^{5*}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 甘肃省污水处理行业技术中心, 兰州 730070; 3. 北京桑德环境工程有限公司设计院, 北京 101102; 4. 甘肃省轻工研究院, 兰州 730070; 5. 环境保护部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029)

摘要: 为探究游离氨(FA)对氨氧化细菌抑制动力学影响, 本试验采用序批式活性污泥(SBR)反应器, 在通过改变系统进水 FA 浓度以实现稳定的短程硝化, 达到富集 AOB 目的基础上, 以短程硝化污泥为对象, 基于批次试验, 考察不同 FA 浓度梯度下氨氧化过程比亚硝态氮产生速率(SNiPR)变化规律, 进而拟合 FA 抑制 AOB 活性抑制动力学模型, 并进行统计学分析. 结果表明, 当 $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \leq \text{FA} \leq 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着 FA 浓度升高, SNiPR (以 N/VSS 计) 迅速升高. 当 $\text{FA} \geq 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SNiPR 随着 FA 浓度升高而降低. 尤其当 FA 浓度高于 $687.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SNiPR 始终维持在 $0 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$, 表明 AOB 活性被完全抑制. 相对于 Haldane、Edwards-1#、Edwards-2#、Luong 抑制动力学模型, Aiba 模型最适合描述 FA 对 AOB 活性的抑制影响. 其统计学常数: 残差平方和 (RSS) 为 0.005、相关系数 (R^2) 为 0.932、拟合方程的显著性差异 (F) 为 181.7、可信度 (P) 为 1.06×10^{-9} . 其动力学常数: 最大比亚硝态氮产生速率 (r_{\max} , 以 N/VSS 计) 为 $0.37 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$; 半饱和常数 (K_s) 为 $11.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 抑制常数 (K_i) 为 $153.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

关键词: 游离氨; 氨氧化细菌; 比亚硝态氮产生速率; 比亚硝态氮产生速率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4294-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201801166

Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)

SUN Hong-wei^{1,2}, YU Xue^{1,2}, GAO Yu-xue³, LI Wei-wei⁴, QI Guo-ping⁴, XU Juan^{5*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Sewage Treatment Industry Technical Center, Lanzhou 730070, China; 3. Design Institute of Beijing Sound Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing 101102, China; 4. Gansu Province Light Industry Research Institute, Lanzhou 730070, China; 5. Solid Waste and Chemicals Management Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, a sequencing batch reactor (SBR) was operated to investigate the inhibitory kinetics of free ammonia (FA) on ammonia-oxidizing bacteria (AOB). At the beginning of the experiment, FA concentrations in influent were altered to achieve stable short-cut nitrification and enrich AOB. Nitritation sludge was then employed to study variations in the specific nitrite production rate (SNiPR) during the ammonia oxidation process of batch tests. Furthermore, a kinetic model of FA inhibition on AOB activity was fitted for statistical analysis. Results showed that SNiPR increased rapidly with increase in FA concentration ($0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \leq \text{FA} \leq 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) but decreased with an increase in FA concentration ($\text{FA} \geq 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). SNiPR was maintained at $0 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ when FA concentration was higher than $687.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, implying that AOB activity was completely inhibited. Statistical analysis showed that, compared to Haldane, Edwards-1#, Edwards-2#, and Luong inhibition kinetics models, the Aiba model was the most suitable for describing the inhibitory effect of FA on AOB activity. The statistical constants, i. e., residual square sum (RSS) correlation coefficient (R^2), F value of the fitting equation, and confidence degree (P) were 0.005, 0.932, 181.7, and 1.06×10^{-9} , respectively. The dynamic constant values, i. e., maximum specific nitrite production rate (r_{\max}), half saturation constant (K_s), and inhibition constant (K_i) were $0.37 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$, $11.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and $153.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: free ammonia; ammonia-oxidizing bacteria; specific ammonia oxidation rate; specific nitrite production rate

在废水生物脱氮系统中, 氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 以协同作用共存, 完成氨氮 ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) 向硝态氮 ($\text{NO}_3^- \text{-N}$) 转化, AOB 将 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 氧化为亚硝态氮 ($\text{NO}_2^- \text{-N}$), NOB 将 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 进一步氧化为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$. 短程硝化过程仅是将 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 氧化控制在亚硝化阶段, 避免 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的继续转

化. 与全程硝化过程相比, 短程硝化具有节约曝气量、反应速率高和污泥产量小的优势, 是未来污水

收稿日期: 2018-01-17; 修订日期: 2018-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51668031); 兰州交通大学“百名青年优秀人才培养计划”项目 (152022); 甘肃省重点研发计划-工业类项目 (17YF1GA009)

作者简介: 孙洪伟 (1976 ~), 男, 博士, 博士生导师, 主要研究方向为高氨氮污水生物脱氮, E-mail: shw@emails.bjtu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: xujuan@mepscc.cn

生物脱氮的主流技术^[1]。

废水中氨氮以氨根离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)两种状态存在, 两者之间的平衡关系为:



当废水中的 pH 值发生变化, 上述平衡也随之移动. 将氨电离常数和水电离常数代入上述平衡公式, 得到 FA 的计算公式[式(2)]^[2]:

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6334}{273 + t}\right) + 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式中, $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]$ 表示 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; t 表示温度, $^{\circ}\text{C}$.

硝化反应过程中, FA 既是 AOB 的基质底物, 能够加快氨氧化反应进程^[3~5], 同时又是一种抑制剂, 在较高浓度条件下, 其对 AOB 活性产生显著的抑制作用^[3~7]. 表 1 总结了 FA 对 AOB 活性抑制作用的研究现状.

生化反应动力学最直接地体现基质降解速率和反应物生成速率的变化关系, 进而描述微生物的活性. 因此, 通过抑制动力学模型, 可清楚反映微生物受基质抑制情况. 如: Tanyolaç 等^[13]通过非线性拟合对比分析了几种抑制动力学模型, 最终发现 Edwards 模型^[14]能够较好地描述硫酸铵对废水好氧生物处理过程中微生物的抑制作用.

表 1 FA 对 AOB 的抑制浓度文献资料报道

Table 1 Summary of literature findings on FA inhibition of AOB

试验条件及水质特性	FA / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	抑制条件			AOB 活性 抑制程度	文献
		温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
城市污水活性污泥系统	10 ~ 150	10 ~ 23	7.5 ~ 8.5	100 ~ 1 000	开始抑制	[2]
富集 NOB 的 SBR 系统处理 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计) 合成废水	2.95	25	8.1 ± 0.1	40	活性降低 90%	[8]
处理 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计) 的短程硝化反应器	70	30 ~ 40	7.0 ~ 8.0	130	开始抑制	[9]
处理 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计) 高氨氮短程硝化系统	300	35	8.0	1 000	开始抑制	[10]
处理 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计) 合成废水的流化床短程硝化系统	9.0	30	7.5	287.1	开始抑制	[11]
A/O 工艺短程硝化反硝化处理垃圾渗滤液	12.6	15 ~ 25	8.0	300	开始抑制	[12]
实现短程硝化的 SBR 反应器	13.4 ± 0.3	19.8 ± 0.2	8.5	96.6 ± 3.1	开始抑制	[5]

较少的研究从数理统计学方面评价 FA 抑制 AOB 活性不同动力学模型的适宜程度. 因此, 本试验在实现短程硝化(富集 AOB)基础上, 基于动力学抑制模型, 考察 FA 对 AOB 活性的抑制影响, 进而对比统计学结果, 获得最优抑制动力学模型和动力学常数值, 用于指导短程脱氮技术在理论研究及实际工程中的应用.

1 材料与方法

1.1 生化反应抑制动力学模型

目前表征 FA 抑制 AOB 活性动力学模型主要包括以下 5 种.

(1) Haldane 模型

为通过动力学形式解释微生物利用具有抑制性功能的底物, 1968 年, Andrews^[15]提出底物浓度对比增长速率的影响可以通过公式(3)表示. 该模型是在 1930 年 Haldane^[16]认为酶和底物形成带有两个底物分子的惰性酶-底物复合物, 该复合物对酶产生抑制作用的基础上推导得出, 并被广泛用于描述基质 FA 对 AOB 活性抑制作用^[17,18].

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{\text{IH}}}} \quad (3)$$

式中, S 为底物浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); r 为底物的比降解速率(d^{-1}); r_{\max} 为微生物未被抑制时的最大比降解速率(d^{-1}); K_s 为饱和常数, 数值上等同于微生物未被底物抑制时底物最大比降解速率一半所对应的最小底物浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_{IH} 为抑制常数, 数值上等同于微生物被底物抑制时底物最大比降解速率一半所对应的最大底物浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

(2) Aiba 模型

1968 年, Aiba 等^[19]在研究酒精发酵生化反应过程中, 发现了发酵产物(酒精)对生化反应具有抑制作用, 提出产物抑制理论和抑制模型, 如公式(4)所示.

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S} \exp\left(-\frac{P}{K_{\text{IA}}}\right) \quad (4)$$

式中, P 为产物浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_{IA} 为抑制常数; 式中其余符号定义见 Haldane 模型, 本文不再赘述, 下同.

1970 年, Edwards^[14]认为 Aiba 提出产物抑制的指数关系同样可用来描述相关底物抑制, 因此, Edwards 将公式(4)修正为公式(5), 文献[13]仍将该模型称为 Aiba 模型.

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S} \exp\left(-\frac{S}{K_{\text{IA}}}\right) \quad (5)$$

(3) Edwards-1#模型

1970年, Edwards^[14]提出公式(6)用于描述基质底物对生化反应的抑制关系. 该方程是基于Yano等^[20]对高浓度葡萄糖和半乳糖的抑制动力学和Haldane^[16]对惰性酶底物复合物假设研究基础上提出来的. 为区分两个Edwards模型, 故将该模型命名为Edwards-1#, 下同.

$$r = \frac{r_{\max}S}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_1}\right)\left(1 + \frac{S}{K}\right)} \quad (6)$$

式中, K 为抑制常数.

(4) Edwards-2#模型

1942年, Tessier^[21]通过研究底物浓度对微生物比增长速率的影响提出公式(7), 该公式描述了底物浓度对细菌增长具有刺激作用.

$$r = r_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{S}{K_s}\right) \right] \quad (7)$$

1970年, Edwards将Tessier假设与高浓度底物抑制作用相结合, 建立了Edwards-2#模型, 如公式(8)所示.

$$r = r_{\max} \left[\exp\left(-\frac{S}{K_1}\right) - \exp\left(-\frac{S}{K_s}\right) \right] \quad (8)$$

(5) Luong 模型

1987年, Luong^[22]在研究丁醇作为基质底物对酵母菌生长过程的抑制作用基础上, 建立了Luong基质抑制模型, 该模型被广泛用于描述基质浓度对微生物生长过程的影响, 其表达式如公式(9)所示:

$$r = \frac{r_{\max}S}{K_s + S} \left[1 - \left(\frac{S}{S_m}\right)^n \right] \quad (9)$$

式中, S_m 为微生物的净生长速率停止时的底物浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); n 为Long系数;

1.2 试验装置及运行方式

试验采用有效容积为5 L的SBR反应器, 曝气方式采用鼓风曝气. 本试验分为两个批次试验. 其运行方式: 瞬时进水(1 min)、硝化(试验1硝化反应时间采用实时控制, 试验2硝化时间为4 h)、反硝化(反硝化时间通过在线监测pH值实时控制^[23], 乙醇作为碳源)、静置沉淀、排水(5 min).

1.3 试验用水、接种污泥及水质分析项目

试验用水采用人工模拟废水, 其水质特性见表2. 原水采用去离子水, 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通过投加 NH_4Cl 溶液实现, 初始pH通过 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸(HCl)溶液和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠(NaOH)溶液控制. 此外, 硝

表2 模拟废水水质特性¹⁾

Table 2 Components of simulated wastewater used in this study

成分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	成分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	成分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
EDTA	10	$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.12	$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
KI	0.05	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.15	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.12
NaHCO_3	—	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.12	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.03
NH_4Cl	—	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5

1) “—”表示投加量取决于初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度

化过程中DO控制在 $2.5\sim 3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围之内^[23], 采用加热棒调节反应器温度.

试验1采用的污泥取自兰州市安宁区七里河污水处理厂, 污泥具有良好生物脱氮性能, 混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)为 $(3096\pm 362)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 试验2以试验1中已稳定实现短程硝化的活性污泥为研究对象, 亚硝态氮的积累率为99.6%, MLVSS为 $(2964\pm 249)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、混合液悬浮固体浓度(MLSS)及MLVSS均采用国家规定的标准方法^[24]. 采用WTW-Multi3420实时监测pH值、DO和温度.

1.4 试验方案

试验1:富集AOB. 利用FA对AOB和NOB的

抑制浓度不同^[2], 设定不同进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度, pH值和温度, 以获得不同FA浓度, 对AOB和NOB进行选择抑制, 共运行92个周期, 具体运行条件见表3.

试验2:FA对AOB抑制动力学研究. 以富含AOB的短程硝化污泥为研究对象, 共进行15个批次试验, 每个批次试验曝气时间4 h, 间隔1 h取样. 试验条件见表4. 在实现系统短程硝化稳定性的基础上, 通过改变FA浓度, 考察FA对AOB活性的抑制影响, 并通过上述5种抑制动力学模型进行描述, 最终建立FA浓度对AOB活性抑制动力学模型.

需要说明的是:每一FA浓度梯度下进行3次平行试验, 试验数据取3次平行试验的均值.

表 3 AOB 富集过程运行条件¹⁾

Table 3 Operational parameters of enrichment AOB

运行条件	运行阶段		
	阶段 I (n 为 1~20)	阶段 II (n 为 21~40)	阶段 III (n 为 41~92)
$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	30.0 ± 5.0	75.0 ± 6.3	90.0 ± 27
$t/^\circ\text{C}$	18.0 ± 0.8	25.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5
pH	7.7 ± 0.2	8.0 ± 0.15	8.15 ± 0.15
$\text{FA}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5 ± 0.15	5.0 ± 0.45	10.0 ± 2.4
$\text{MLVSS}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$2\,500 \pm 280$	$2\,800 \pm 210$	$3\,000 \pm 200$

1) n 表示运行周期数

表 4 批次试验条件

Table 4 Operating conditions of the SBR reactor

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{FA}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6	3.4	5.6	10.5	16.7	50.2	83.0	143.5
$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	38.8	75.8	86.4	107.7	132.8	235.2	351.8	541.2
$t/^\circ\text{C}$	20.0	21.9	24.1	27.3	28.0	29.8	30.0	31.1
pH	7.50	7.91	8.02	8.10	8.20	8.41	8.46	8.49

项目	9	10	11	12	13	14	15
$\text{FA}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	180.8	224.7	311.5	390.4	543.4	574.8	681.1
$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	644.2	694.2	853.9	1\,070.3	1\,346.1	1\,418.8	1\,520.0
$t/^\circ\text{C}$	31.9	33.0	33.8	33.8	35.5	36.1	36.5
pH	8.50	8.55	8.60	8.60	8.61	8.60	8.66

2 结果与讨论

2.1 SBR 短程硝化的实现及稳定

图 1 为 SBR 系统硝化结束时 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NiAR} [\text{NO}_2^- \text{-N}/(\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N})]$ 、 $\text{NaAR} [\text{NO}_3^- \text{-N}/(\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N})]$ 及进水 FA 浓度变化

规律(试验 1)。试验共运行 92 个周期,分为 3 个阶段。阶段 I (第 1~20 周期):进水 FA 维持在 $(0.5 \pm 0.3) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看出,随着运行周期增加,硝化结束产物主要为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ (平均值为 $17.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),而 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 始终保持在较低浓度水平(平均值为 $0.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),因此,阶段 I 系统处于全程

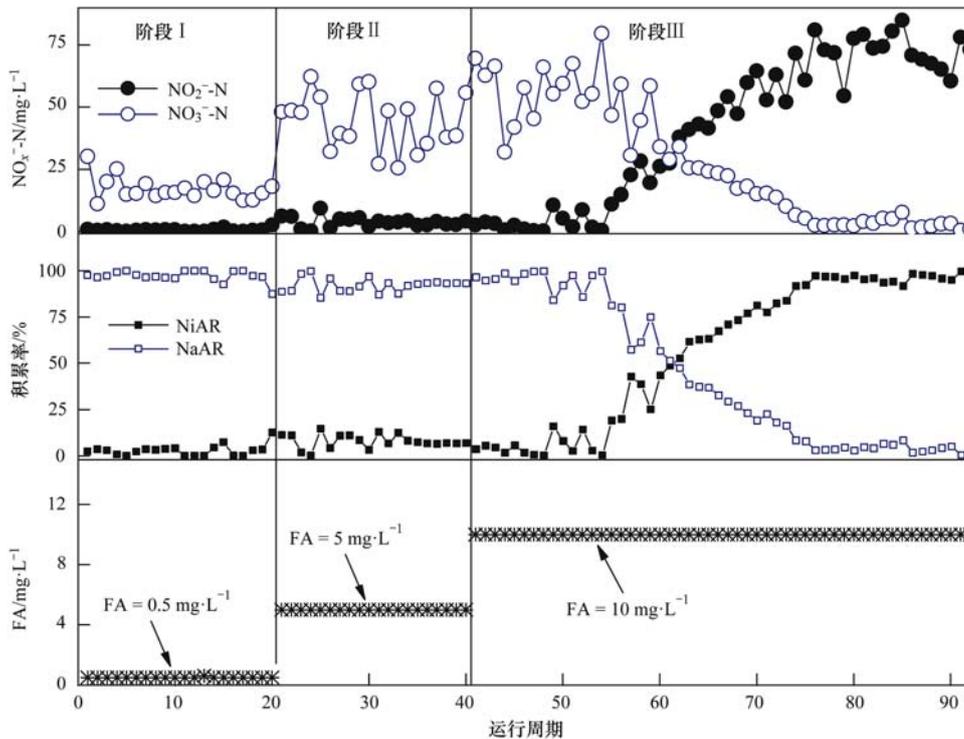


图 1 SBR 系统活性污泥短程硝化实现过程

Fig. 1 SBR system activated sludge short-range nitrification process

硝化过程. 阶段 II (第 21 ~ 40 周期): 进水 FA 升高至 $(5.0 \pm 0.4) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝化结束时仍以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为主要产物 (平均值为 $45.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 但出现少量 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累 (平均值为 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), NiAR 维持在 $0.2\% \sim 12.9\%$ 范围, 但系统对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除仍以全程硝化为主. 阶段 III (第 41 ~ 92 周期): FA 进一步增加到 $(10 \pm 4) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着反应的进行, 从第 55 周期开始, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度急剧下降 ($79.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度迅速升高 ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $81.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 到 77 周期时, NiAR 已达到 96.9% , 此后 NiAR 始终维持在 91.7% 以上. 可见, 系统已实现了稳定的短程硝化.

2.2 比氨氧化速率(SAOR)与 SNIpR 的求解方法

试验 2 进行 15 个批次试验, 每个批次试验硝化时间为 4 h. SAOR 和 SNIpR 的求解方法以 $\text{FA} = 83.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的变化规律为例进行说明 (图 2). 随着反应时间进行, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度下降, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度升高, 且两者均呈现出线性变化趋势. 分别对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度与时间的变化规律进行线性拟合, 拟合曲线的斜率可分别表示氨氧化速率 (AOR) 和亚硝态氮产生速率 (NIPR), 通过 MLVSS 可计算得出 SAOR 和 SNIpR.

2.3 基于 SAOR 与 SNIpR 的 AOB 活性表征参数选择

硝化反应过程中, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 分别是氨氧化菌的底物和产物, 因此, SAOR 与 SNIpR 应均可作为 AOB 活性表征参数, 通常游离氨浓度较低情

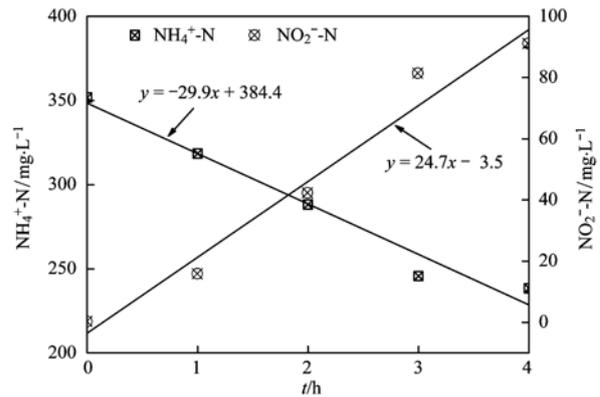


图 2 $\text{FA} = 87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的变化规律
Fig. 2 Variations in ammonia and nitrite concentrations with $\text{FA} = 87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

况下, 研究者是以 SAOR 作为 AOB 活性表征参数. 但是在高 FA 浓度条件下, 随着进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、pH 和温度的升高, FA 大部分以氨气的形式从反应器中逸出, 发生氨逃逸^[25]. 因此, 需要对 SAOR 和 SNIpR 能否用来表征 AOB 活性进行选择. 图 3 为不同 FA 浓度下, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除量、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 产生量、SAOR 以及 SNIpR 的变化规律. 由图 3 (a) 可以看出, 随着反应的进行, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除量始终处于逐渐增加的趋势. 分析原因在于: 当 $\text{FA} \leq 16.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FA 作为 AOB 的基质底物, 被完全利用, SAOR 增长较快. 当 $50.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq \text{FA} \leq 390.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 FA 浓度的增大, SAOR 增加趋势逐渐减缓, 反应趋势符合 Monod 方程. 但当 $543.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq \text{FA} \leq 687.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 FA 浓度的增加

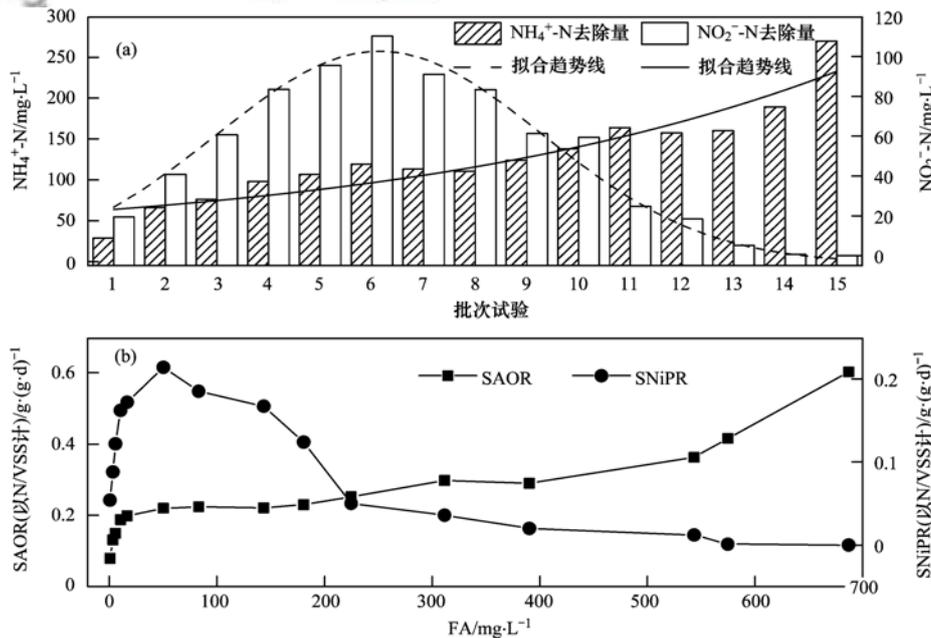


图 3 不同 FA 浓度条件下, SBR 系统 SAOR 和 SNIpR 的变化规律

Fig. 3 Variation in SAOR and SNIpR in the SBR system under different FA conditions

SAOR 迅速增加, 此时 FA 浓度已远远高于能够抑制 AOB 的抑制浓度范围 $10 \sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 3 (b)]. 因此, 在高 FA 浓度下, SAOR 不适合用来表征 AOB 的活性.

此外, 由图 3(a)可以看出, 随着试验的进行, NO_2^- -N 产生量呈现出先增加后降低的趋势, 这是由于较高 FA 浓度 ($\text{FA} \geq 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对系统 AOB 产生了抑制作用, 因此 NO_2^- -N 产生量在第 6 批次试验 ($\text{FA} = 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 后逐渐降低. 图 3(b) 中随着 FA 浓度升高, SNI_{PR} 呈现先升高后降为零的趋势. 其中, 当 FA 浓度介于 $0.7 \sim 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, SNI_{PR} 增长较快. 当 FA 浓度介于 $50.2 \sim 687.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, SNI_{PR} 呈现降低的趋势, $\text{FA} = 687.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SNI_{PR} 降为零, 符合抑制动力学模型. 此外, 试验过程中 NO_3^- -N 浓度未检出, 不考虑 NO_2^- -N 氧化为 NO_3^- -N. 因此在本试验条件下, SNI_{PR} 更适合用于描述 FA 对 AOB 活性的抑制影响.

2.4 FA 对 AOB 活性抑制动力学

为了更好地描述 FA 对 AOB 活性的抑制影响, 采用上述 5 种抑制动力学模型对试验数据进行拟合, 拟合结果如图 4 所示. 5 种动力学模型均呈现出先增加后降低的趋势, 故均可用于描述 FA 对 AOB 活性的抑制影响. 当 FA 浓度介于 $0.7 \sim 50.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, 随着 FA 浓度的增加, SNI_{PR} 急剧增加, 表明在此 FA 浓度范围内, FA 未对 AOB 活性产生抑制作用, AOB 具有较高的活性, 当 FA 浓度介于 $50.2 \sim 687.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, SNI_{PR} 呈现降低的趋势, 表明 FA 对 AOB 活性产生显著抑制作用, AOB 活性逐渐降低. 据文献资料报道^[2], 能够抑制 AOB 的浓度范围为 $10 \sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此支持本现象.

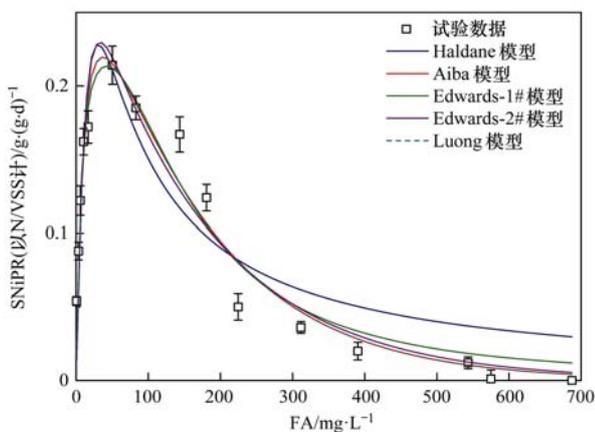


图 4 FA 对 AOB 活性抑制动力学拟合

Fig. 4 Dynamics of inhibition of FA on AOB activity in system

为了更精确地比较 5 种动力学模型对试验数据的拟合效果, 基于统计学理论, 对 5 种模型的动力学参数和拟合效果进行分析, 选择最适宜的动力学模型描述 FA 对 AOB 活性的影响, 分析统计结果见表 4.

基于动力学参数值的对比分析, Luong 模型获得的 S_m 和 n 均小于 0, 不符合动力学参数的物理意义, 因此, Luong 模型不能用来描述 FA 对 AOB 活性的影响. 通过残差平方和 (RSS) 与相关系数 (R^2) 对比分析, RSS 和 R^2 均可描述试验数据与拟合曲线的接近程度, RSS 越小, 拟合效果越好. R^2 越大, 试验数据在拟合曲线附近越密集, 曲线拟合程度越高. 相对于 Haldane 模型, Aiba 模型、Edwards-1# 和 Edwards-2# 模型的 RSS 较小, R^2 较大, 因此, Aiba、Edwards-1# 以及 Edwards-2# 模型更适宜描述 FA 对 AOB 活性的抑制影响. 基于 F 值与 P 值的统计分析, F 值与 P 值均能够预测自变量与因变量的关联程度, F 值表示拟合方程的显著性差异, P 值表示试验结果可信度, F 值越大, P 值越小, 均可表明方程拟合度越好, 且当 $P < 0.05$ 时, 自变量可用于预测因变量. 而 5 种模拟拟合得到的 P 值均小于 0.001, 但 Aiba 模型 P 值最小, F 值最大, 因此, 综合 RSS、 R^2 、 P 值和 F 值考虑, Aiba 模型描述 FA 对 AOB 活性抑制作用是最优的.

2.5 AOB 活性抑制动力学参数分析

AOB 生长过程中 FA 浓度、温度、pH 等环境因素对其生长代谢的影响很大, 既可以促进细胞的生长, 也可以抑制细胞的生长. 通过控制环境因素来实现 AOB 快速生长, 使其代谢过程处于最优状态. 因此, 探索环境因素对 AOB 代谢过程, 尤其是对其生长速率的影响显得尤为重要. 基于统计学原理, FA 对 AOB 活性抑制动力学可用 Aiba 模型进行描述. Carrera 等^[26] 对悬浮生物系统 (SBS) 采用 4 种动力学模型拟合后发现, Aiba 模型可用于描述进水 NH_4^+ -N 浓度对亚硝化速率的影响. 而已有研究表明^[2], FA 为 AOB 真正基质底物, 因此, 采用 FA 浓度对比亚硝态氮产生速率的影响来衡量 AOB 活性, 更具有科学性. 通过非线性拟合后获得 Aiba 模型动力学参数为: 最大比亚硝态氮产生速率 (r_{\max} , 以 N/VSS 计) 为 $0.37 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$; 半饱和常数 (K_s) 为 $11.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 抑制常数 (K_i) 为 $153.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 其中 K_s 为半饱和常数, 是细胞对限制性底物亲和力的一种量度, K_i 为 $r_{\max}/2$ 对应的最大底物浓度. 通过已知 K_s 和 K_i 可求得在已知 FA 浓度条件下,

反应速率相当于 r_{\max} 的百分率, 以此来衡量在该 FA 浓度条件下 AOB 活性.

表 5 5 种抑制动力学模型参数以及统计学分析

Table 5 Inhibition kinetics model fitting parameters and statistical analysis

抑制动力学模型	参数	数值	R^2	P	F	RSS
Haldane	$r_{\max}/g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	0.64	0.820	3.30×10^{-7}	66.2	0.012
	$K_S/mg \cdot L^{-1}$	27.69				
	$K_I/mg \cdot L^{-1}$	33.27				
Aiba	$r_{\max}/g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	0.37	0.932	1.06×10^{-9}	181.7	0.005
	$K_S/mg \cdot L^{-1}$	11.78				
	$K_I/mg \cdot L^{-1}$	153.74				
Edwards-1#	$r_{\max}/g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	0.26	0.927	4.02×10^{-4}	127.3	0.004
	$K_S/mg \cdot L^{-1}$	6.72				
	$K_I/mg \cdot L^{-1}$	2.90				
	K	0.008				
Edwards-2#	$r_{\max}/g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	0.30	0.908	6.40×10^{-9}	133.3	0.006
	$K_S/mg \cdot L^{-1}$	11.45				
	$K_I/mg \cdot L^{-1}$	171.42				
Luong	$r_{\max}/g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	0.38	0.926	8.87×10^{-9}	124.9	0.005
	$K_S/mg \cdot L^{-1}$	11.76				
	S_m	-1.22				
	n	-7.90				

3 结论

(1) SBR 系统短程硝化实现过程中, 随着 FA 浓度增加, 硝化结束后 NO_3^- -N 浓度降为 $2.4 mg \cdot L^{-1}$. 当 FA = $10 mg \cdot L^{-1}$ 左右时, FA 对 NOB 产生强烈的抑制作用, 系统 NiAR 始终维持在 91.7% 以上, 实现稳定的短程硝化.

(2) 通过对 SAOR 和 SNI PR 分别用来描述 FA 浓度对 AOB 活性影响进行对比分析发现, 高 FA 浓度条件下 FA 以氨气形式逸出, 使得系统对 NH_4^+ -N 的去除并未通过硝化反应. 因此, 与 SAOR 相比, SNI PR 更适合描述 FA 对 AOB 活性的影响.

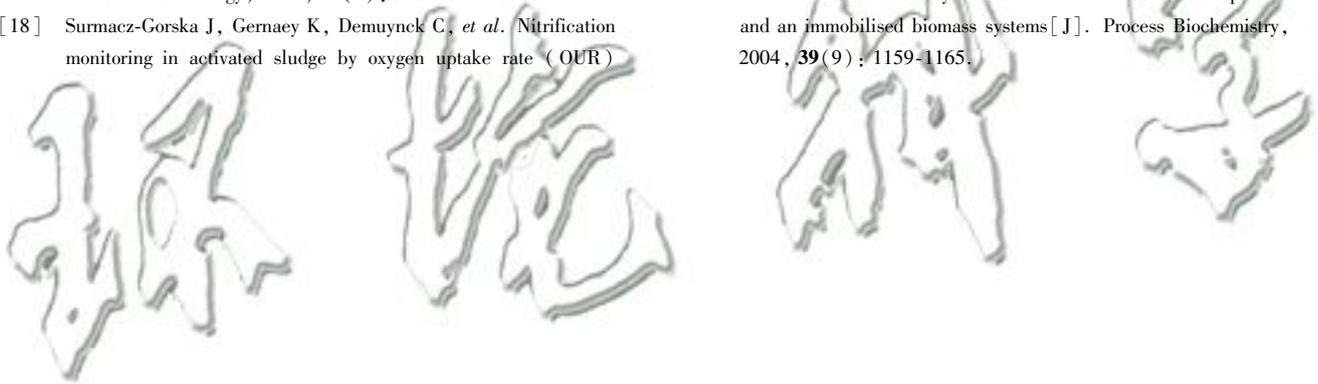
(3) 基于对 Haldane、Aiba、Edwards-1#、Edwards-2# 和 Luong 抑制动力学模型的统计学分析发现, Aiba 模型能够较好地描述 FA 对 AOB 活性的影响, 动力学方程为:

$$r = \frac{0.37S}{11.78 + S} \exp\left(-\frac{S}{153.74}\right)$$

参考文献:

- [1] Gu S B, Wang S Y, Yang Q, et al. Start up partial nitrification at low temperature with a real-time control strategy based on blower frequency and pH[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **112**: 34-41.
- [2] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976, **48**(5): 835-852.
- [3] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, **95**(5): 830-839.
- [4] Sun H W, Peng Y Z, Wang S Y, et al. Achieving nitrification at low temperatures using free ammonia inhibition on *Nitrobacter* and real-time control in an SBR treating landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **30**: 157-163.
- [5] 孙洪伟, 尤永军, 赵华南, 等. 游离氨对硝化菌活性的抑制及可逆性影响[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(1): 95-100.
- [6] Sun H W, You Y J, Zhao H N, et al. Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(1): 95-100.
- [7] Pake S, Bae W. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid[J]. *Process Biochemistry*, 2009, **44**(6): 631-640.
- [8] 于德爽, 殷金兰, 王晓霞, 等. 控制 DO 及 FA 条件下短程硝化过程系统稳定性研究[J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(12): 2677-2680.
- [9] Yu D S, Yin J L, Wang X X, et al. Study on stability of shortcut nitrification by controlling DO and FA[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, **5**(12): 2677-2680.
- [10] Balmelle B, Nguyen K M, Capdeville B, et al. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification[J]. *Water Science & Technology*, 1992, **26**(5-6): 1017-1025.
- [11] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water [J]. *Water Science and Technology*, 1998, **37**(9): 135-142.
- [12] Van Hulle S W, Volcke E I, Teruel J L, et al. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, **82**(5): 471-480.

- [11] 李正魁, 赖鼎东, 杨竹攸, 等. 固定化氨氧化细菌短程硝化稳定性研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(10): 2835-2840.
Li Z K, Lai D D, Yang Z Y, *et al.* Stability of short-cut nitrification using immobilized ammonia-oxidizing bacteria [J]. Environmental Science, 2008, **29**(10): 2835-2840.
- [12] 傅金祥, 汪洋, 杨勇. FA 与 FNA 对 A/O 工艺短程硝化处理垃圾渗滤液的影响[J]. 工业水处理, 2012, **32**(5): 48-51.
Fu J X, Wang Y, Yang Y. Effect of FA and FNA on the short-cut nitrification of landfill leachate in an A/O system [J]. Industrial Water Treatment, 2012, **32**(5): 48-51.
- [13] Tanyolaç D, Salih B, Tanyolaç A. Inhibition kinetics of a commercial mixed culture by ammonium sulfate[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, **7**(3): 177-182.
- [14] Edwards V H. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1970, **12**(5): 679-712.
- [15] Andrews J F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1968, **10**(6): 707-723.
- [16] Haldane J B S. Enzymes[M]. London: Longmans, Green and Co, 1930.
- [17] López-Fiuza J, Buys B, Mosquera-Corral A, *et al.* Toxic effects exerted on methanogenic, nitrifying and denitrifying bacteria by chemicals used in a milk analysis laboratory[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, **31**(7): 976-985.
- [18] Surmacz-Gorska J, Gernaey K, Demuyne C, *et al.* Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements[J]. Water Research, 1996, **30**(5): 1228-1236.
- [19] Aiba S, Shoda M, Nagatani M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1968, **10**(6): 845-864.
- [20] Yano T, Nakahara T, Kamiyama S, *et al.* Kinetic studies on microbial activities in concentrated solutions [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1966, **30**(1): 42-48.
- [21] Tessier G. Croissance des populations bactériennes et quantité d'aliment disponible[J]. Reviews Science, 1942, **80**: 209-216.
- [22] Luong J H T. Generalization of Monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition [J]. Biotechnology and Biochemistry, 1987, **29**(2): 242-248.
- [23] Peng Y Z, Chen Y, Peng C Y, *et al.* Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater[J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(10): 35-43.
- [24] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [25] 孙洪伟, 于雪, 尤永军, 等. 游离氨(FA)对氨氧化过程氨逃逸影响试验[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5169-5173.
Sun H W, Yu X, You Y J, *et al.* Effect of free ammonia on ammonia escape during an ammonia oxidation process [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5169-5173.
- [26] Carrera J, Jubany I, Carvalho L, *et al.* Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(9): 1159-1165.



CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)