

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛蒲萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品晶 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制

毕贞^{1,2}, 董石语¹, 黄勇^{1,2*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 苏州 215009)

摘要: 厌氧条件下, ANAMMOX 培养物中发生的硫酸盐型氨氧化(SRAO)现象被认为是由 ANAMMOX 细菌(AnAOB)介导的自养生物转化过程. 在这个过程中, 作为电子供体的氨被电子受体硫酸盐氧化. 在某些自然环境中观察到的氨与硫酸盐转化现象也被认为是由于上述生物转化作用而导致的. 然而, 在不同研究中, 关于氨与硫酸盐的转化摩尔比(N/S)、硫酸盐还原的中间产物和最终产物的认定均有存在较大差异. 因此, 氨和硫酸盐在 ANAMMOX 培养物中的转化机制仍不明确. 为探明 ANAMMOX 污泥中 SRAO 现象背后的基质转化途径, 在不同厌氧状态(微氧: $-100\text{ mV} < \text{ORP} < 0\text{ mV}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{DO} < 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 缺氧: $-300\text{ mV} < \text{ORP} < -100\text{ mV}$, $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{DO} < 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 厌氧: $\text{ORP} < -300\text{ mV}$, $\text{DO} < 0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以及不同污泥组成(ANAMMOX 污泥和混合污泥)的条件下开展连续流实验和批次实验. 结果表明, SRAO 现象只能在缺氧条件且存在异养硫酸盐还原细菌(SRB)的混合污泥中发生; 在 ANAMMOX 污泥中无论处于哪种厌氧状态, 均不会发生 SRAO 现象. 微生物群落变化与功能基因表达分析表明, ANAMMOX 污泥和混合污泥中均存在以 *Nitrosomonas* 和 *Nitrosospira* 为主的携带 *amoA* 基因的氨氧化细菌(AOB), 可将氨氧化生成亚硝酸盐, 为 AnAOB 代谢提供底物. *Desulfomicrobium*, *Desulfonitrospira* 以及 *Desulfonatronum* 等携带 *apsA* 基因的 SRB 只存在于混合污泥中, 它们利用微生物衰亡释放的有机物将硫酸盐还原. AnAOB 并不能以硫酸盐为电子受体氧化氨维持代谢. 因此, 在 ANAMMOX 污泥中观察到的 SRAO 现象(即氨与硫酸盐的同步转化)实际上是氨氧化、ANAMMOX 和异养硫酸盐还原这 3 个过程联合的结果, 上述生物转化过程分别由 AOB、AnAOB 和 SRB 完成.

关键词: ANAMMOX 培养物; 硫酸盐型氨氧化(SRAO); 氨氧化细菌(AOB); 异养硫酸盐还原细菌(SRB); 氧化还原电位(ORP); 溶解氧(DO); 功能基因

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1477-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202008105

Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia

BI Zhen^{1,2}, DONG Shi-yu¹, HUANG Yong^{1,2*}

(1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory of Municipal Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Sulfate reduction with ammonium oxidation (SRAO) in laboratory ANAMMOX reactors was considered as an autotrophic process mediated by ANAMMOX bacteria (AnAOB), in which ammonium, as an electron donor, was oxidized by the electron acceptor sulfate. This process was developed based on the transformations of nitrogenous and sulfurous compounds observed in natural environments. Reported results vary widely for conversion mole ratios (ammonium/sulfate) as do intermediate and final products of the sulfate reduction. Thus, hypotheses surrounding biological conversion pathways of ammonium and sulfate in ANAMMOX consortia are implausible. In this study, continuous reactor experiments and batch tests were conducted under micro-aerobic ($-100\text{ mV} < \text{ORP} < 0\text{ mV}$, $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{DO} < 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), anoxic ($-300\text{ mV} < \text{ORP} < -100\text{ mV}$, $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{DO} < 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and anaerobic ($\text{ORP} < -300\text{ mV}$, $\text{DO} < 0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) conditions with different inoculated sludge (ANAMMOX sludge and mixed sludge) to verify the SRAO phenomena and identify possible pathways of substrate conversion. The key findings were that SRAO occurred only where SRB existed under anoxic condition, and was absent under anaerobic conditions with ANAMMOX consortia. The analysis of the microbial community and functional gene expression showed that ammonium oxidation by AAOB coupled with sequential ANAMMOX is possibly responsible for the loss of ammonium under anoxic condition. Organic substances released through microbial decay contributed to heterotrophic sulfate conversion by SRB. AnAOB do not possess the ability to oxidize ammonium with sulfate as the electron acceptor. SRAO could, in fact, involve a combination of aerobic ammonium oxidation, ANAMMOX, and heterotrophic sulfate reduction processes, which are mediated via AOB, AnAOB, and SRB.

Key words: ANAMMOX consortia; sulfate reduction ammonium oxidation (SRAO); ammonium oxidation bacteria (AOB); sulfate reduction bacteria (SRB); oxidation-reduction potential (ORP); dissolved oxygen (DO); functional genes

收稿日期: 2020-08-10; 修订日期: 2020-09-02

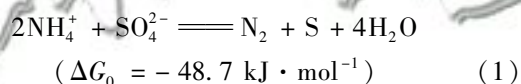
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21607110); 国家自然科学基金项目(51478284); 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室(苏州科技大学)开放课题项目(2018KF02)

作者简介: 毕贞(1986~), 女, 博士, 主要研究方向为废水处理与资源化利用技术, E-mail: bizhen@mail.usts.edu.cn

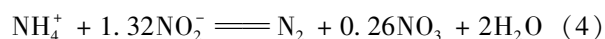
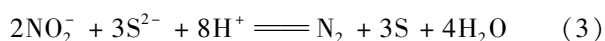
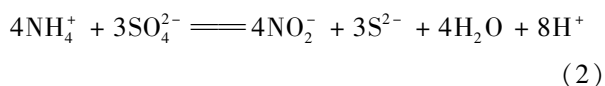
* 通信作者, E-mail: yhuang_suzhou@163.com

ANAMMOX 细菌 (AnAOB) 具备的代谢底物多样性引起了广泛关注,除了以氨 (NH_4^+) 和亚硝酸盐 (NO_2^-) 为底物, AnAOB 还可以利用具有氧化性的 Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 等为电子受体氧化 NH_4^+ 或利用还原性物质 Fe^{0} 、 Fe^{2+} 和小分子有机酸等作为电子供体还原 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$. 在 ANAMMOX 污泥反应器中还发现了 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化现象,有研究者认为这是由 AnAOB 完成的生物转化过程,并将其命名为硫酸盐型厌氧氨氧化 (sulfate reduction ammonium oxidation, SRAO), 即: 硫酸盐的生物还原与氨的生物氧化相耦合, 最终通过产生 N_2 实现生物脱氮的生物反应系统.

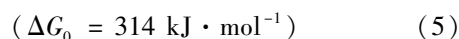
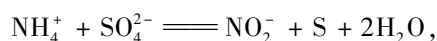
国内外数十位学者在自然环境和实验室反应器中相继对 ANAMMOX 微生物进行 SRAO 生物转化进行研究. 美国罗德岛大学的 Schrum 等^[6] 在进行海底沉积物间隙水的生物地球化学通量与吉布斯能的原位测定时, 发现在缺氧和好氧交界处存在明显的氮和硫损失, 并将其归因于 SRAO 过程. 随后, 丹麦的 Canfield 等^[7] 报道在智利海岸“低氧带”, 发现了不同寻常的硫酸盐还原和硫化物氧化, 推测该过程与包括 ANAMMOX 在内的其它氮循环过程密切相关. 2001 年, Fdz-Polanco 等^[8] 最先在处理甜菜糖蜜废水的厌氧生物反应器中发现了“不寻常”氮和硫损失, 提出了在厌氧条件下 SRAO 反应的方程式为:



从热力学的角度, 式 (1) 的 ΔG_0 为 $-48.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故该反应是可能自发进行的. 作者进一步提出该反应是由 3 个分步反应组成, 氨与硫酸盐转化的中间产物分别为 NO_2^- 和 S^{2-} :



然而, 在随后的研究中, 该研究团队并未能重现上述实验现象^[9]. 随后, 董凌霄等^[10] 和 Sabumon 等^[11~13] 也在含硫酸盐和氨的有机废水中发现了这一现象, 且检测到有 S^{2-} 生成; Liu 等^[14] 和 Yang 等^[15] 分别在无机营养条件下观察到了 ANAMMOX 培养物中的 SRAO 生物转化现象, 检测到氨与硫酸盐转化后的产物为 N_2 和单质硫, 并以“*Anammoxoglobus sulfate*”命名所用的 ANAMMOX 培养物, 基于此提出 SRAO 的反应方程式应为:



综合上述研究结果, 不少研究者认为 SRAO 现象是由 ANAMMOX 微生物完成的生物转化过程. 课题组前期对 ANAMMOX 培养物中的 SRAO 现象进行了数年研究, 得到了部分与上述报道相似的结果, 即: 以硫酸盐和氨作为主要底物的 ANAMMOX 培养物中, SRAO 现象是客观存在的^[16~20]. 但同时发现, 已有文献对 ANAMMOX 培养物中 SRAO 现象的基质转化途径和反应机制的解释仍然存在不合理之处, 不同研究所得出的结论也并不一致. 集中体现在以下问题: 其一, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的摩尔转化比 (N/S) 远远大于 2, 而依据 Fdz-Polanco 等^[8] 假设提出的反应方程式 [式 (1)], N/S 比应为 2. 事实上, 在其他文献中 N/S 比也存在明显差异, 其数值在 2~20 范围内不等, 这并不符合特定生物转化反应中反应物摩尔比为定值的特征, 也暗示了分步反应 [式 (2)] 可能是由几个平行反应构成的, 亦或是在反应中存在着硫酸盐还原和还原产物被重新氧化成为硫酸盐的循环. 其二, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 转化的中间产物不明确: ①依照方程 [式 (1)], NH_4^+ 氧化的中间产物为 NO_2^- , 但相关研究中只有 Liu 等^[14] 检测到浓度极低的 NO_2^- , 而其他研究者均并未检测到 NO_2^- 生成. ②在无机营养条件下观察到 SRAO 现象时, 未检测到 S^{2-} , 也几乎检测不到 NO_2^- . 对比其他文献可以看出, 只有在有机营养条件下进行的研究观察到 S^{2-} 产生, 而在无机营养条件下进行的研究均未检测到 S^{2-} , 上述现象也并不符合某一特定生物转化反应其转化产物确定性的特征.

依据课题组近期的研究结果^[19,20], SRAO 很可能是 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 盐各自独立转化的结果, 该现象的发生取决于环境中的溶解氧、有机物等条件, 可能的转化途径为: ANAMMOX 培养物中存在的氨氧化细菌 (aerobic ammonium oxidation bacteria, AOB) 利用环境中的微量溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 将氨氧化; 同时, 异养硫酸盐还原菌 (sulfate reduction bacteria, SRB) 利用污泥微生物衰亡释放出的有机物将 SO_4^{2-} 还原. 这一观点可以解释实验中 N/S 比差异、氨与硫酸盐转化不同步的现象, 但仍缺少相关证据以明确 SRAO 反应中氨与硫酸盐转化途径以及产 ANAMMOX 微生物在其中所起的作用. 为了解决上述问题, 在不同 DO、氧化还原电位 (ORP) 以及不同微生物组成的条件下进行批次实验和连续流实验, 借助 16S rDNA 高通量测序和功能基因表达定量分析获取分子生物学信息, 以更清晰地解析 ANAMMOX 培养物中氨与硫酸盐同步转化现象背后的反应机制. 本研究主要回答以下 3 个关键问题:

①SRAO 现象发生的条件;②SRAO 生物转化过程是否由 AnAOB 完成;③ ANAMMOX 培养物中氨与硫酸盐的转化途径.

1 材料与方法

1.1 实验装置、用水与接种污泥

连续流反应器装置(continuous flow stirred tank reactor, CFSTR) 采用厌氧发酵罐(No. Labfors 5 Bacteria, Switzerland) ^[19,20], 设置水力停留时间为 10 h. 批次实验(Batch)使用总体积 120 mL 的厌氧血清瓶, 将其固定在转速为 150 r·min⁻¹ 的恒温空气浴振荡器内. 实验用水主要含 60 mg·L⁻¹ NH₄⁺-N(以 NH₄Cl 形式添加) 和 90 mg·L⁻¹ SO₄²⁻-S(以 Na₂SO₄ 形式添加). 其他主要成分包括: 125 mg·L⁻¹ KHCO₃、54 mg·L⁻¹ KH₂PO₄ 和大量元素(包括 CaCl₂·2H₂O、NaCl、MgSO₄·7H₂O、KCl) ^[21]. 所有实验用水均以纯度为 99.5% 的氮气曝气 15~30 min, 使 DO 浓度低于 0.5 mg·L⁻¹, pH 调节为 7.0 ± 0.2.

所用污泥有两种, 分别为: ANAMMOX 污泥 1 L, 取自本实验室稳定运行的亚硝酸盐型 ANAMMOX 反应器, 氮负荷约 2 kg·(m³·d)⁻¹. 活性污泥 1 L, 取自苏州市某城市污水厂的污泥浓缩池. 污泥预处理方法如下: 上述两种污泥先分别用 0.9% NaCl 清洗数次, 12 000 r·min⁻¹ 离心 15 min 后撇去上清液; 再分别称取 100 g 上述污泥重新悬于 1 L 的 0.9% NaCl 溶液, 待用. 下文所述的 ANAMMOX 污泥即直接量取预处理后的

ANAMMOX 培养物(600 mL), 混合污泥由预处理后的 ANAMMOX 污泥与活性污泥各 300 mL 混合得到.

1.2 实验方案

本实验分为 ANAMMOX 组与混合污泥组, 方案设计如图 1 所示. 首先, 在两个相同的发酵罐中, 分别装入上述 ANAMMOX 污泥(CSTR_{An}) 和混合污泥(CSTR_{Mix}), 进行连续流实验, 反应器运行期均分别为 30 d 和 40 d. 待连续流实验结束, 从每个发酵罐中取出相同体积的污泥, 分别转移至厌氧血清瓶中进行两组批次实验, 分别记为 Batch_{An} 和 Batch_{Mix}; 每组又依据 ORP 不同, 分别记为 Batch_{An}-1、Batch_{An}-2 和 Batch_{Mix}-1 和 Batch_{Mix}-2. 本研究中, 不同的厌氧条件通过调控氮气(纯度 99.5%) 的曝气时长, 并以 ORP 和 DO 为指标进行表征. 具体实验条件如表 1 所述.

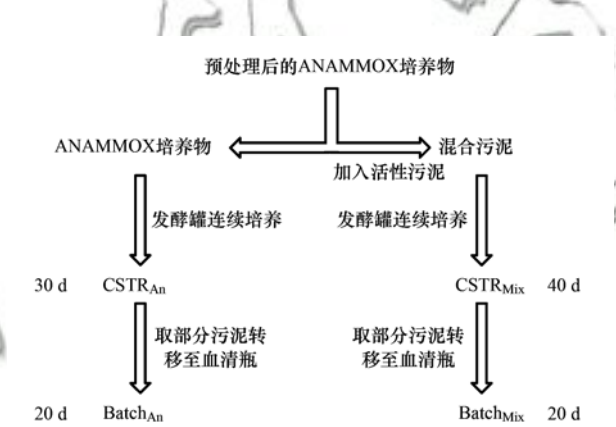


图 1 实验设计流程

Fig. 1 Schematic diagram of the up-flow bioreactor

表 1 连续流反应器和批次实验条件

Table 1 Operating conditions of the CSTR and batch tests

实验组	运行阶段	t/d	ORP/mV	接种污泥量/mL	
				ANAMMOX 污泥	混合污泥
CSTR _{An}	I	10	-100 ± 15	600	—
	II	10	-200 ± 10		
	III	10	-477 ± 10		
CSTR _{Mix}	I	10	-100 ± 10	—	600
	II	10	-200 ± 15		
	III	10	-490 ± 15		
	IV	10	-200 ± 15		
Batch _{An} -1	—	10	-100 ± 8	20	0
Batch _{An} -2		10	-480 ± 10	20	0
Batch _{Mix} -1		10	-100 ± 10	0	20
Batch _{Mix} -2		10	-480 ± 15	0	20

1.3 测定指标和方法

各项指标按照文献[22]进行测定, 如表 2 所示.

1.4 16S rDNA 高通量测序和功能基因实时荧光定量 PCR 分析

提取使用 Omega 基因组 DNA 抽提试剂盒 Mag-

Bind Soil DNA Kit 抽提微生物样品 DNA, 并进行定量分析(Qubit3.0 DNA 试剂盒). PCR 扩增采用细菌 16S V3-V4 可变区通用引物^[23], 每个 PCR 产物有 3 个重复, 将重复的 PCR 产物等量混合后用 AxyPrepDNA 凝胶回收试剂盒(AXYGEN 公司, 美

国) 纯化并切胶回收. 用 QuantiFluor™-ST 蓝色荧光定量系统 (Promega, USA) 定量检测 PCR 产物, 最后, 得到的 PCR 产物采用 Illumina MiSeq 测序仪进行 PE300 测序 (Majorbio Co.; Ltd., Shanghai, China).

表 2 测定项目与方法

Table 2 Measurement items and methods		
测定项目	测定方法	设备
MLVSS/MLSS	重量法	马弗炉 JKKZ-4-10
NO ₂ ⁻ -N	离子色谱法	ThermoFisherICS900/AS22
NO ₃ ⁻ -N	离子色谱法	ThermoFisherICS900/AS22
SO ₄ ²⁻ -S	离子色谱法	ThermoFisherICS900/AS22
NH ₄ ⁺ -N	纳氏分光光度法	岛津 Uvmini-1240
S ²⁻	亚甲基蓝分光光度法	岛津 Uvmini-1240
pH	pH 计	pHS-3TC
ORP	ORP 在线监测	发酵罐在线监测探头
TOC	TOC 测定仪	德国耶拿 MultiN/C3100

对污泥样品的总细菌 16S rDNA^[2]、氨氧化酶标记基因 *amoA*^[24]、硝酸盐异化还原酶标记基因 *narG*^[25]、联氨合成酶标记基因 *hzsB*^[26] 和硫酸盐还原酶标记基因 *apsA*^[27] 进行 SYBR II 法荧光定量 PCR (qPCR) 分析.

2 结果与分析

2.1 混合污泥体系中氨与硫酸盐转化

在接种混合污泥的 CSTR_{Mix} 反应器中, 依据 ORP 值不同, 运行分为 I、II、III 和 IV 阶段, 图 2 为 CSTR_{Mix} 运行中 NH₄⁺、SO₄²⁻、TOC、S²⁻ 浓度及体系内 ORP、pH 变化. 阶段 I (1 ~ 10 d) 期间 ORP 值稳定在约 (−100 ± 10) mV, NH₄⁺-N 平均转化量为 16.1 mg·L^{−1}, 但 SO₄²⁻ 未发生转化且出水浓度高于进水浓度. 阶段 II (11 ~ 20 d) 期间, ORP 值维持在 (−200 ± 10) mV 水平, 反应器中观察到了 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 浓度同时降低的现象, 但二者转化量变化趋势并不一致, NH₄⁺-N 转化量由 8.2 mg·L^{−1} 提高至 20.7 mg·L^{−1}, SO₄²⁻-S 转化量由 22.4 mg·L^{−1} 降低至 8.7 mg·L^{−1}, 此时体系中 TOC 浓度较低, 且未检测到 S²⁻. 同时, 在这一阶段进、出水的 pH 差值增大. 在阶段 III (21 ~ 30 d), CSTR_{Mix} 内 ORP 平均值为 (−490 ± 15) mV, 此时 NH₄⁺ 几乎不转化, SO₄²⁻ 平均转化量为 14.79 mg·L^{−1}, TOC 和 S²⁻ 平均浓度为 29.0 mg·L^{−1} 和 8.8 mg·L^{−1}. 阶段 IV (31 ~ 40 d), ORP 恢复至 (−200 ± 10) mV 水平, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 浓度同时降低的现象再次出现, NH₄⁺-N 与 SO₄²⁻-S 平均转化量分别 15.55 mg·L^{−1} 和 6.96 mg·L^{−1}, TOC 浓度较低但仍未检测到 S²⁻, 这与阶段 II 内的反应现象类似.

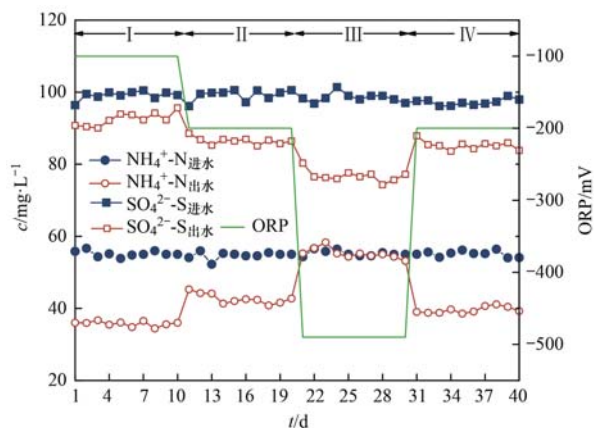


图 2 不同 ORP 条件下 CSTR_{Mix} 反应器中氨与硫酸盐的转化

Fig. 2 Conversion of ammonium and sulfate in CSTR_{Mix} under different ORP conditions

为了进一步明确 ORP 对 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的同步转化现象的影响, 取上述 CSTR_{Mix} 反应器中的部分污泥在 ORP 分别为 −100 mV (Batch_{Mix}-1) 和 −480 mV (Batch_{Mix}-2) 条件下进行 10 d 的批次实验, 结果如图 3 所示. 在 Batch_{Mix}-1 中, NH₄⁺ 浓度在前 4 d 由 55.4 mg·L^{−1} 降至约 25.7 mg·L^{−1}, 但随后上升, 第 10 d 时氨的最终浓度为 45.5 mg·L^{−1}. 在 Batch_{Mix}-2 中, ORP 值远远低于 Batch_{Mix}-1, 期间 NH₄⁺ 没有转化, 且在第 2 d 之后浓度持续升高. 然而, 硫酸盐转化速率明显高于 Batch_{Mix}-1, 在第 6 d 其浓度仅为 2.3 mg·L^{−1}. 由图 3 可以看出, 在第 6 d 之后, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 转化速率相当缓慢, 故选取前 6 d 实验数据计算 ORP 分别为 −100 mV (Batch_{Mix}-1) 和 −480 mV (Batch_{Mix}-2) 时, 氨的转化速率 (以 VSS 计) 分别为 0.12 mg·(g·d)^{−1} 和 −0.09 mg·(g·d)^{−1}; 硫酸盐转化速率 (以 VSS 计) 分别为 0.55 mg·(g·d)^{−1} 和 0.78 mg·(g·d)^{−1}.

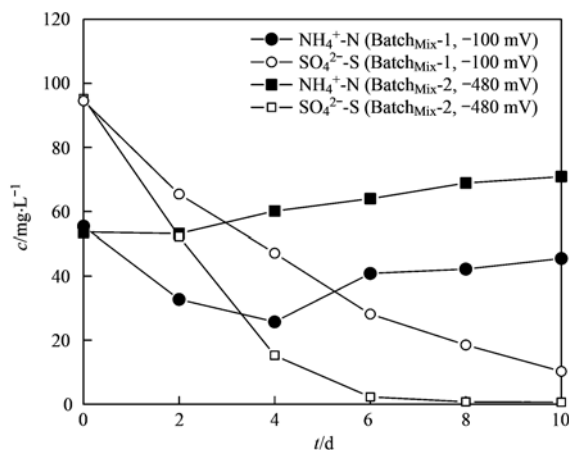


图 3 不同 ORP 条件下 Batch_{Mix} 中氨与硫酸盐的转化

Fig. 3 Conversion of ammonium and sulfate in Batch_{Mix} under different ORP conditions

2.2 ANAMMOX 污泥体系中氨与硫酸盐转化

与 $CSTR_{Mix}$ 反应器运行类似,在接种 ANAMMOX 污泥的 $CSTR_{An}$ 反应器中同样以 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 为基质,连续运行 30 d,在 3 个运行阶段内 ORP 分别控制在 (-100 ± 15) 、 (-220 ± 10) 和 (-477 ± 10) mV 水平.由图 4 可以看出,在 ANAMMOX 污泥体系中, NH_4^+ 转化量与 ORP 值密切相关.在阶段 I (1 ~ 10 d),氨转化量最大,平均转化速率(以 VSS 计)为 $0.90 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$;进入阶段 II (11 ~ 20 d),随着 ORP 降至 -200 mV 以下, NH_4^+ 平均转化速率明显降低;阶段 III (21 ~ 30 d) ORP 降至 -477 mV 时, NH_4^+ 停止转化.在上述 3 个阶段的运行期间,进、出水中 SO_4^{2-} 浓度几乎无差别,也未检测到 S^{2-} ,表明 SO_4^{2-} 始终未转化.此外,出水中也未检测到 TOC.

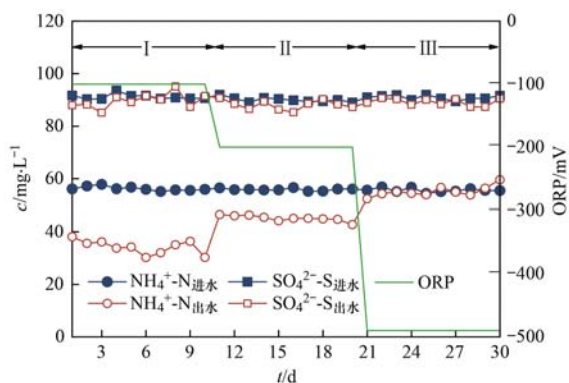


图 4 不同 ORP 条件下 $CSTR_{An}$ 反应器中氨与硫酸盐的转化

Fig. 4 Conversion of ammonium and sulfate in $CSTR_{An}$ under different ORP conditions

鉴于 $CSTR_{Mix}$ 实验结果,较低的 ORP 值可能更有利于 SO_4^{2-} 的转化,因此取上述 $CSTR_{An}$ 反应器中的部分 ANAMMOX 污泥在 ORP 分别为 -100 mV ($Batch_{An-1}$) 和 -480 mV ($Batch_{An-2}$) 条件下进行 10 d 的批次实验.由图 5(a) 可以看出,当 ORP 处于极低的 -480 mV 水平时, NH_4^+ 停止转化,其浓度无变化,这一现象与 $Batch_{Mix-2}$ 中所观察到表现一致; SO_4^{2-} 仍无明显转化,在实验后期浓度有所上升.图 5(b) 显示了 2 组实验中,ORP 和 TOC 随时间的变化情况.随着反应时间的延长, $Batch_{An-1}$ 中 ORP 由 -100 mV 快速下降至 -350 mV 以下,而 $Batch_{An-2}$ 中的 ORP 值变化不大.同时,2 组实验中 TOC 浓度均有不同程度地升高,相比之前,ORP 在 -480 mV 水平下的 $Batch_{An-2}$ 中 TOC 增幅更大.

2.3 微生物群落结构变化

为了进一步探究氨与硫酸盐同步转化过程中的主要功能微生物及其丰度变化,取接种时的 ANAMMOX 污泥(S_{An-1})、混合污泥(S_{Mix-1})和连续

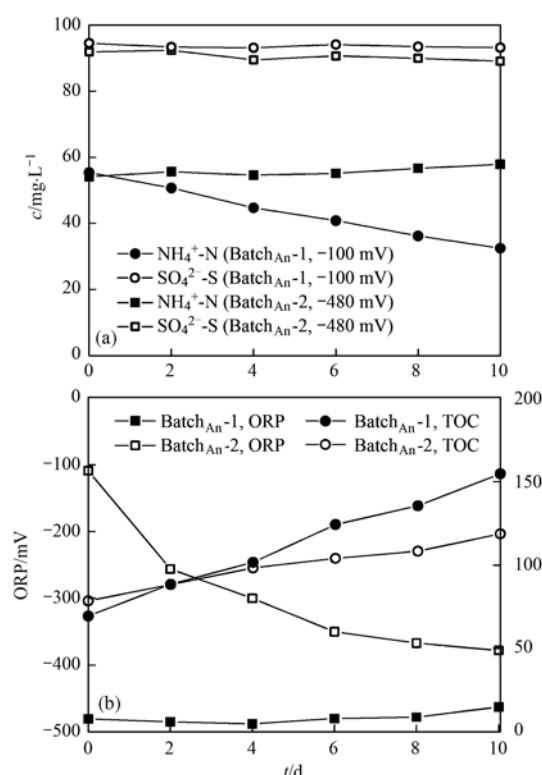


图 5 不同 ORP 条件下, $Batch_{An}$ 中氨与硫酸盐的转化以及 TOC 浓度变化

Fig. 5 Conversion of ammonium and sulfate in $Batch_{An}$ under different ORP conditions

流实验后的 ANAMMOX 污泥(S_{An-2})、混合污泥(S_{Mix-2})样品进行 16S rDNA 高通量测序,测序结果如表 3 所示.

各样品有效序列数分别为 77 707、80 598、70 996 和 75 033,有效操作单元(OTUs)数在 4 666 ~ 5 694 之间,覆盖度(coverage)大于 94%,以 Shannon 指数为纵坐标的稀释曲线图说明各个样品的测序数据量合理. Chao1、Shannon 和 Simpson 指数描述了反应器运行期间 ANAMMOX 污泥和混合污泥样品中微生物群落结构的演变.以 Shannon 指数为例,可以看出 S_{An-1} 较 S_{An-2} 该指数升高,而 S_{Mix-1} 较 S_{Mix-2} 该指数下降.这表明以 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 为基质时,ANAMMOX 污泥的微生物群落多样性增加,物种总数降低,而混合污泥的微生物群落多样性下降,物种总数增多.

在门分类水平上(图 6),4 个样品中共检测到 37 种细菌及古菌,其中相对丰度大于 1% 的有 9 个门,包括: Chloroflexi (绿弯菌门)、Proteobacteria (变形菌门)、Planctomycetes (浮霉菌门)和 Bacteroidetes (拟杆菌门)等.在混合污泥中,ANAMMOX 菌所属的 Planctomycetes 丰度分别由 26.1% (S_{Mix-1}) 增加至 33.9% (S_{Mix-2});相反地,在 ANAMMOX 污泥中,ANAMMOX 菌丰度由 34.1% (S_{An-1}) 略提高至

35.7% ($S_{An}-2$). Proteobacteria 微生物在混合污泥中的丰度略有上升,但其在 ANAMMOX 污泥中的丰度由 34.1% 降至 17.5%,变化更为显著. 拟杆菌门 (Bacteroidetes) 始终是混合污泥中丰度最高的一类微生物,相对丰度约 43.1%. 然而,此类微生物在

ANAMMOX 污泥中的丰度由 23.8% ($S_{An}-2$) 下降至 21.5% ($S_{An}-1$). 此外,其他主要微生物中,Firmicutes 在两种污泥中的丰度均有所增加; Acidobacteria 以及 Chloroflexi 的相对丰度在混合污泥中有均所增加,但在 ANAMMOX 污泥中减少.

表 3 α 多样性指数

Table 3 Indexes of α diversity					
样品名称	Shannon 指数	Ace 指数	Chao1 指数	Simpson 指数	覆盖率/%
$S_{Mix}-1$	4.34	89 457.51	34 790.60	0.05	94
$S_{Mix}-2$	5.37	58 027.11	29 067.40	0.03	94
$S_{An}-1$	4.59	125 539.59	50 532.31	0.05	95
$S_{An}-2$	3.70	238 877.19	71 658.7	0.13	95

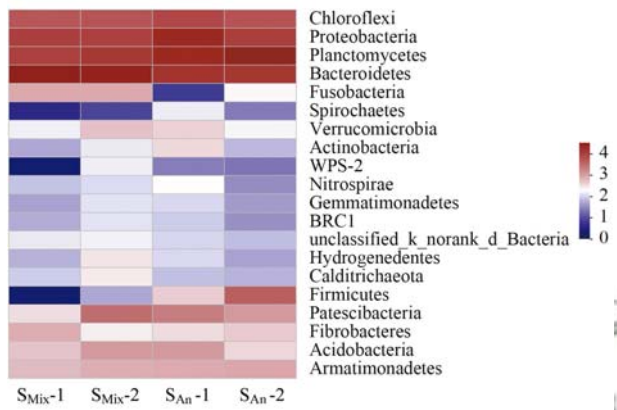


图 6 各污泥样品门水平微生物群落 Heatmap 图

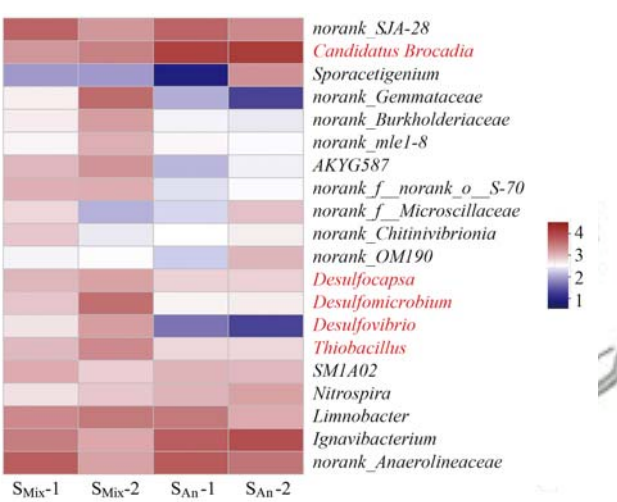
Fig. 6 Heatmap analysis of mixed sludge and ANAMMOX sludge at the phyla level

在属水平上丰度前 20 的物种如图 7 所示. 在混合污泥样品 $S_{Mix}-1$ 和 $S_{Mix}-2$ 中,可以看出以 AnAOB *Candidatus Brocadia* (*Ca. Brocadia*) 相对丰度由 20.2% 增大到 25.5%,增幅显著;在 ANAMMOX 污泥中其相对丰度由初始的 32.1% 提高至 34.6%,增幅较小. 相比之下,好氧硝化菌 *Nitrospira* (硝化螺菌属) 以及与硫酸盐还原相关的 *Thiobacillus* (硫杆菌属)、*Sulfurisoma* (硫体属) 和 *Desulfomicrobium* (脱硫化微菌属) 等微生物的丰度均明显提高. 而在 ANAMMOX 污泥样品 $S_{An}-1$ 和 $S_{An}-2$ 中, AnAOB (*Ca. Brocadia*) 丰度变化较小, *Thiobacillus* 属、*Nitrosomonas* (亚硝化单胞菌属) 和 *Desulfovibrio* (脱硫弧菌属) 等丰度明显降低.

2.4 功能基因表达分析

为了明确 ANAMMOX 污泥和混合污泥中 NH_4^+ 氧化和 SO_4^{2-} 盐还原的生物转化途径,选取了好氧氨氧化标记基因 *amoA*、异养硫酸盐还原标记基因 *apsA*、异养硝酸盐还原标记基因 *narG* 以及 ANAMMOX 标记基因 *hzsB* 的丰度变化进行定量 qPCR 分析.

(1) *amoA* *amoA* (氨单加氧酶) 是亚硝化过程



红色字体为重点关注物种,下同

图 7 各污泥样品属水平微生物丰度比例差异

Fig. 7 Abundance of ANAMMOX sludge and mixed sludge at the genus level

的关键酶编码基因,被广泛应用于 AOB 菌的研究^[28]. 图 8 所示为混合污泥样品 ($S_{Mix}-1$ 、 $S_{Mix}-2$) 和 ANAMMOX 污泥样品 ($S_{An}-1$ 、 $S_{An}-2$) 中携带 *amoA* 基因的微生物 (属水平) 和其中 *amoA* 基因的相对丰度,以及相应丰度值在 95% 置信区间内的差异显著性 ($P < 0.05$).

从图 8 中可以看出,在混合污泥样品以及 ANAMMOX 污泥样品中,携带 *amoA* 基因的微生物类别并无差异,其中绝大部分微生物为 *Nitrosomonas*,其余少量为 *Nitrospira*. 在混合污泥 $S_{Mix}-2$ 与 $S_{Mix}-1$ 中, *Nitrosomonas* 丰度随着实验进行明显增加、*Nitrospira* 丰度下降;而对比 ANAMMOX 污泥 $S_{An}-2$ 与 $S_{An}-1$, *Nitrosomonas* 和 *Nitrospira* 的相对丰度均随反应进行有所提高.

(2) *apsA* *apsA* 是腺苷酰硫酸还原酶的功能基因,常用于鉴别 SRB 的存在^[29]. 图 9 是混合污泥 ($S_{Mix}-1$ 和 $S_{Mix}-2$) 和 ANAMMOX 污泥 ($S_{An}-1$ 和 $S_{An}-2$) 中携带 *apsA* 基因的微生物在属水平分布情况及

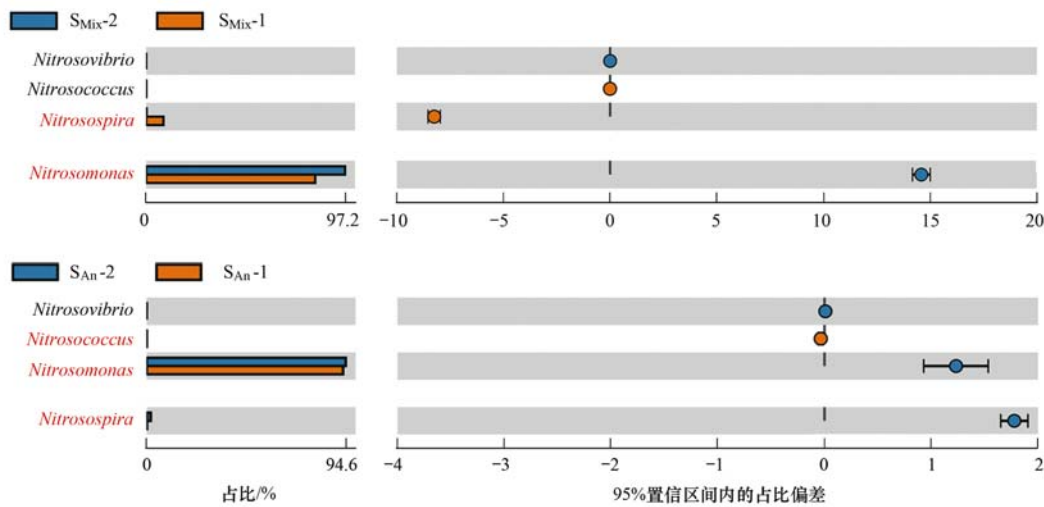


图 8 混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$) 与 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 与 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *amoA* 基因的微生物 (属水平) 丰度变化

Fig. 8 Abundance of *amoA* gene expressed microorganisms at the genera level in mixed sludge ($S_{\text{Mix-1}}/S_{\text{Mix-2}}$) and ANAMMOX sludge ($S_{\text{An-1}}/S_{\text{An-2}}$)

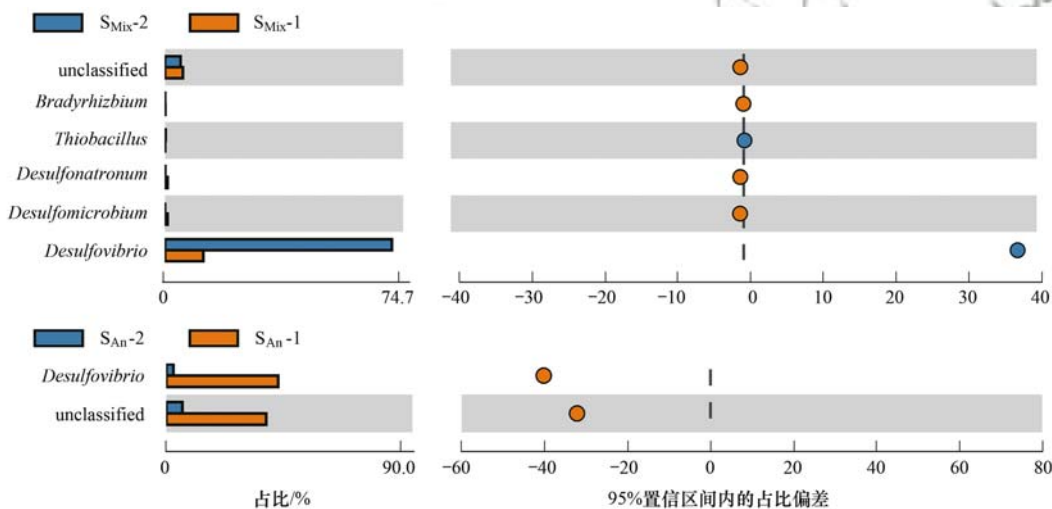


图 9 混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$) 与 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 与 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *apsA* 基因的微生物 (属水平) 丰度变化

Fig. 9 Abundance of *apsA* gene expressed microorganisms at the genera level in mixed sludge ($S_{\text{Mix-1}}/S_{\text{Mix-2}}$) and ANAMMOX sludge ($S_{\text{An-1}}/S_{\text{An-2}}$)

其相对丰度. 对比 $S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$ 样品可以看出, *Desulfomicrobium*、*Desulfovibrio* 和 *Desulfonatronum* (脱硫化泡碱菌属) 丰度增幅约为 1% ~ 3%, 这与 CSTR_{Mix} 反应器中逐渐增强的硫酸盐转化现象一致. 其中, *Desulfovibrio* 属和 *Desulfomicrobium* 属主要参与硫化物还原, 而 *Desulfonatronum* 属主要参与硫及硫化物的氧化过程^[29~31]. 在 $S_{\text{An-1}}$ 和 $S_{\text{An-2}}$ 中, *Desulfovibrio* 的丰度比例降幅约为 90%, 这一变化可能由于 CSTR_{An} 反应器中 ORP 值始终在 $(-100 \pm 15) \text{ mV}$ 水平, 高于硫酸盐还原菌所适宜的 ORP 值环境 $(< -100 \text{ mV})$ 导致, 这与 CSTR_{An} 、 Batch_{An} 中的硫酸盐无转化现象一致.

(3) *narG* *narG* 是编码 Nar (nitrate reductase, 硝酸盐还原酶) 的功能基因, 图 10 是混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$

和 $S_{\text{Mix-2}}$) 和 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 和 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *narG* 基因的微生物. 在 $S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$ 中携带 *narG* 基因的微生物为常见的反硝化细菌, 包括: *Denitronmonas*、*Haloferax*、*Sterolibacterium* 和 *Stenotrophomonas*, 除去 *Stenotrophomonas* 为好养反硝化菌^[32], 其他均为厌氧反硝化菌^[33]. 其中, 只有 *Stenotrophomonas* 丰度下降, 其余 *narG* 基因携带微生物的丰度均增加, 原因在于 CSTR_{Mix} 中 NO_3^- 浓度始终低于检测限, 且实验过程中反应器内 DO 和 ORP 均较低, 不利于好氧反硝化菌的生长.

(4) *hzsB* *hzsB* 基因编码联氨合成酶, 常用作 AnAOB 的标记基因. 图 11 是混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$) 和 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 和 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *hzsB* 基因的菌属及其中 *hzsB* 基因的丰度. 可以看出随着反应的持续, *Candidatus Jettenia* (*Ca. Jettenia*)、

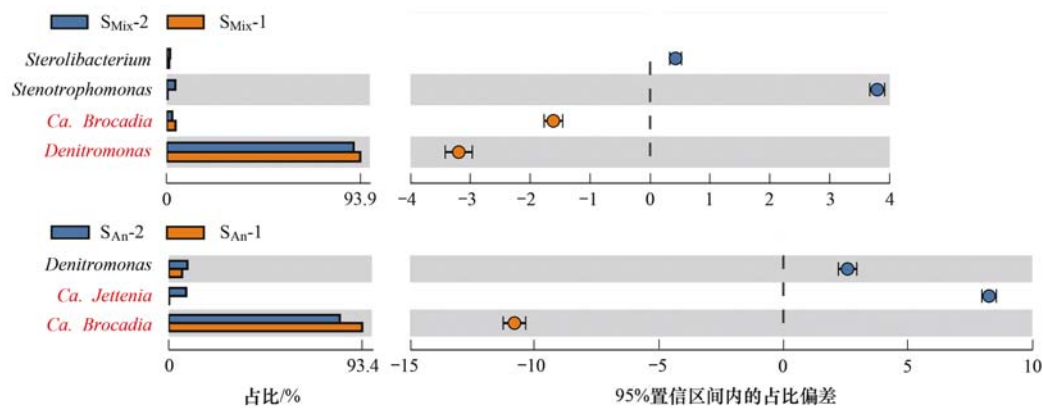


图 10 混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$) 与 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 与 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *narG* 基因的微生物 (属水平) 丰度变化

Fig. 10 Abundance of *narG* gene expressed microorganisms at the genera level in mixed sludge ($S_{\text{Mix-1}}/S_{\text{Mix-2}}$) and ANAMMOX sludge ($S_{\text{An-1}}/S_{\text{An-2}}$)

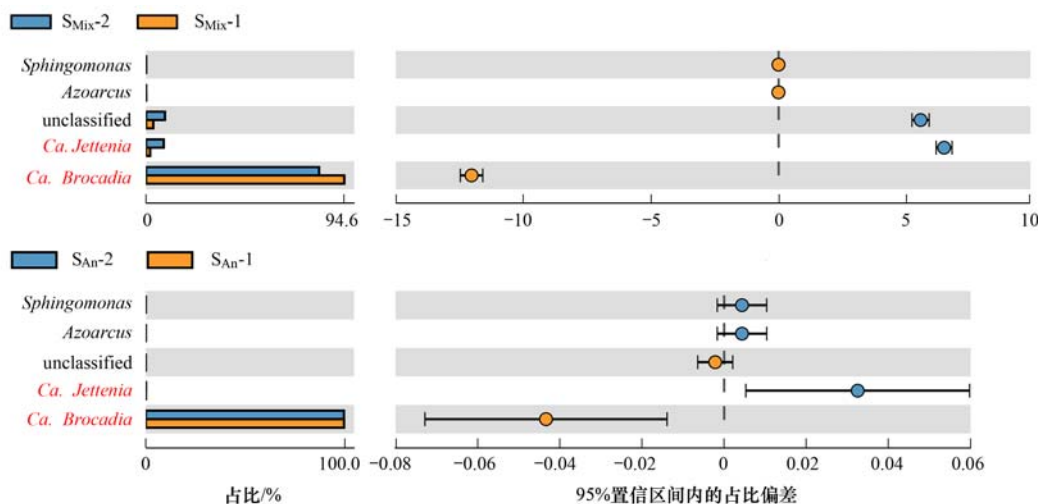


图 11 混合污泥 ($S_{\text{Mix-1}}$ 和 $S_{\text{Mix-2}}$) 与 ANAMMOX 污泥 ($S_{\text{An-1}}$ 与 $S_{\text{An-2}}$) 中携带 *hzsB* 基因的微生物 (属水平) 丰度变化

Fig. 11 Abundance of *hzsB* gene expressed microorganisms at the genera level in mixed sludge ($S_{\text{Mix-1}}/S_{\text{Mix-2}}$) and ANAMMOX sludge ($S_{\text{An-1}}/S_{\text{An-2}}$)

Azoarcus, *Sphingomonas* 和 *Ca. Brocadia* 所占丰度均略有增加, 因此体系中存在 ANAMMOX 反应. 但由于体系内 NH_4^+ 和 NO_2^- 始终浓度较低, 因此 AnAOB 处于营养贫乏的环境中, 其相对丰度没有明显提高.

3 讨论

本研究通过连续流实验和批次实验, 在不同厌氧状态下 (微氧: $-100 \text{ mV} < \text{ORP} < 0 \text{ mV}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \text{DO} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 缺氧: $-300 \text{ mV} < \text{ORP} < -100 \text{ mV}$, $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \text{DO} < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 厌氧: $\text{ORP} < -300 \text{ mV}$, $\text{DO} < 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别接种 ANAMMOX 污泥与混合污泥对 SRAO 现象的发生条件进行识别, 并结合 16S rDNA 高通量测序与相关功能基因表达解析上述实验条件下氨与硫酸盐的转化途径. 结果显示, 氨与硫酸盐可以各自独立转化, 只有在某些特定条件下 SRAO 现象才会发生, 这主要取决于与厌氧条件和微生物群落组成.

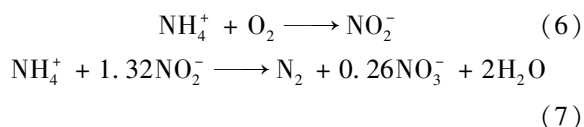
3.1 氨与硫酸盐同步转化发生的条件

CSTR_{An} 实验的接种污泥为 ANAMMOX 污泥, 在微氧和缺氧条件下, 无论是连续流实验 (ORP 平均分别为 -100 mV 和 -200 mV) 还是批次实验 (ORP 平均为 -100 mV), 均可以观察到氨氧化的现象, 且微氧条件下氨转化速率更快. 而在厌氧条件下, 无论是连续流实验或批次实验, 氨都不会转化. 上述所有使用 ANAMMOX 污泥的实验中均未观察到硫酸盐的转化. 在接种混合污泥的 CSTR_{Mix} 实验中, 氨与硫酸盐的转化同样与厌氧状态密切相关. 微氧条件下, 氨被转化但硫酸盐不转化; 而当 ORP 降至约 -490 mV 达到厌氧条件时, 硫酸盐转化加快, 氨停止转化. 实验过程中发现, 只有在缺氧状态下, 氨与硫酸盐同步转化的现象发生, 但相比微氧条件时, 氨的转换速率减缓. 在接种混合污泥的批次实验过程中, 也观察到相同的实验规律. 显然, 氨与硫酸盐是各自独立转化的, 并非是由同一个生物反应过程完成的;

而二者的同步转化现象只有在特定条件下(混合污泥和缺氧条件)才发生,这与本课题组前期的研究成果吻合^[18~20]。

3.2 氨转化条件与途径

通过分析 ANAMMOX 污泥(S_{An-1} 和 S_{An-2})中氨氧化功能基因 *amoA* 表达变化以及微生物群落结构,可以发现:混合污泥和 ANAMMOX 污泥中均存在携带 *amoA* 功能基因的氨氧化细菌(*Nitrosomonas* 属和 *Nitrosospira* 属),且 *amoA* 基因的表达在连续流实验 CSTR_{An} 与 CSTR_{Mix} 中被强化(图 8);微生物群落结构分析也证实上述微生物的相对丰度有所增加(图 7)。上述实验结果表明:在混合污泥和 ANAMMOX 污泥中发生了氨氧化反应,以 *Nitrosomonas* 和 *Nitrosospira* 为主的氨氧化细菌是完成这一过程的主要功能微生物。显然,氨氧化过程受到厌氧条件的直接影响:厌氧程度越高(ORP 和 DO 越低)、氨转化速率越慢,微氧条件下的氨转化速率明显高于缺氧条件下的氨转化速率,而厌氧条件下氨无法被转化。由于在实验过程中,进水未添加硝酸盐、亚硝酸盐等氧化态化合物,故氨氧化的电子受体应为氧气,而不是硫酸盐。正是依赖于氨氧化细菌的作用,氨被氧化为亚硝酸盐,为 ANAMMOX 细菌的生长代谢提供了必要的底物。微生物群落结构分析也可为这一结论提供直接证据。在图 7 中可以看出,相比接种初期,活性污泥与 ANAMMOX 污泥中 ANAMMOX 细菌的相对丰度均有所增加。经氨氧化反应[式(6)]与 ANAMMOX 反应[式(7)],氨最终被转化为氮气和少量硝酸盐,然而在实现过程中硝酸盐浓度始终较低,相关讨论在 3.3 部分展开。



好氧氨氧化的发生需同时满足两个条件:AOB 和氧。在 SRAO 相关研究中,不同研究者所使用的接种污泥不同,包括活性污泥^[29]、厌氧污泥^[8,9,34~36]、以及 ANAMMOX 污泥^[14],其中大部分研究都发现微生物群落中存在 AOB,这类好氧或兼性好氧微生物可以保护 AnAOB 免受氧气的抑制作用。此外,ANAMMOX 微生物群落中的 *Armatimonadetes*、*Acidobacteria*、*Verrucomicrobia* 和 *Nitrosomonas* 也可以在厌氧条件下氧化氨^[37]。

氧是氨氧化过程的电子受体。在课题组前期研究中发现,在连续流反应器中,需依靠蠕动泵完成进、出水操作,搅拌桨与容器间的密封性等问题都会导致氧气进入反应器系统。在这种情况下,即使通过常规的厌氧实验操作(如采用惰性气体对进水曝气

除氧和出水管水封等)也难以维持反应器始终处于严格厌氧条件,实际上往往是缺氧或微氧状态。在相关研究中,SRAO 现象也是在非严格厌氧条件下(ORP 值在 $-300 \sim -150$ mV)被观察到的^[18,19]。相比之下,厌氧血清瓶的密封性更优,因此可以为批次实验提供更为严格的厌氧反应条件。在课题组前期研究中,就通过控制血清瓶中是否被液体充满来实现厌氧(充满)或缺氧(不充满)条件,并推测缺氧环境是 SRAO 现象发生的必要条件之一,而厌氧条件下 SRAO 现象不会发生。在此基础上,本研究通过控制氮气的曝气时长,以 ORP 和 DO 为依据,实现更精确地调节反应系统的厌氧状态。本实验结果证实,只有在缺氧条件下,SRAO 现象才有可能发生。

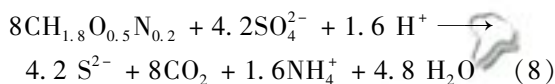
除了上述讨论的溶解氧之外,可能造成氨被氧化的其他氧化态物质包括:羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、 Fe^{3+} (进水中的 Fe^{2+} 被氧化)和 NO_3^- (ANAMMOX 反应副产物),这些氧化性物质的存在也会影响体系内的氧化还原电位(即 ORP 值)。有研究者认为来自于微生物衰亡自由基或者活性氧也可以作为厌氧状态下氨氧化的电子供体^[11~13]。也有部分研究认为在缺乏电子供体的环境中,兼性异养微生物可以通过产生 H_2O_2 、进而释放 O_2 来实现氧化氨的目的。这部分氧同样可被 AOB 利用易产生亚硝酸盐,为 AnAOB 提供必要的代谢基质^[37]。

3.3 硫酸盐转化条件与途径

通过连续流实验和批次实验结果不难看出,无论是连续流实验还是批次实验,混合污泥在厌氧和缺氧条件下均可观察到硫酸盐还原现象,而 ANAMMOX 污泥在不同厌氧条件下均无法将硫酸盐还原,即硫酸盐还原现象的发生需同时满足两个条件:SRB 和溶解性有机物(作为硫酸盐还原的电子供体)。联合 16S rDNA 高通量测序(图 7)以及异养硫酸盐还原功能基因 *apsA* 表达分析(图 9)的结果,混合污泥样中存在多种携带 *apsA* 基因的微生物,包括: *Desulfomicrobium*、*Desulfovibrio* 以及 *Desulfonatronum*,且上述微生物在反应器运行期间的相对丰度均有所增加,这些微生物主要涉及硫化物还原和氧化过程^[29~31]。因此,混合污泥中硫酸盐的转化是由 SRB 完成的。相比之下,ANAMMOX 污泥中, *Desulfovibrio* 是唯一携带 *apsA* 基因的 SRB,且随着反应进程丰度比例大幅降低,导致这一结果的主要原因在于在 ANAMMOX 污泥中缺乏溶解性有机物,故异养微生物 *Desulfovibrio* 因底物匮乏逐渐被淘汰。同时,由于 SRB 是专性厌氧微生物,其生存环境的 ORP 值往往低于 -100 mV^[31,32],故异养硫酸盐还原这一过程也受限于厌氧状态,这与本研究观

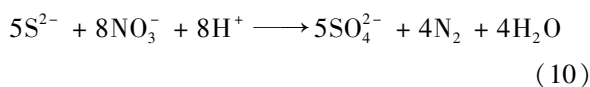
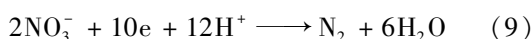
察到的实验现象相吻合. 由图 2 和图 3 可以看出, 厌氧程度越高 (ORP 和 DO 越低) 有利于硫酸盐还原, 厌氧条件下硫酸盐还原速率明显高于缺氧条件下硫酸盐还原速率, 而微氧条件下硫酸盐几乎难以被还原, 符合异养硫酸盐反应的客观规律.

异养硫酸盐还原发生的另一个必要条件是环境中存在溶解性有机物作为电子供体. 由于本研究所有实验进水中均不含有机物, 故其来源有两方面: ①实验过程中微生物衰亡导致溶解性有机物释放到环境中; ②在混合污泥系统中, 活性污泥的加入也会带入部分溶解性有机物. 但是, 在实验过程中, 混合污泥体系内可被检测到的 TOC 浓度非常低, 原因是: 相对硫酸盐而言, TOC 含量较低, 因而成为浓度限制因子, 在 SRB 的作用下会被迅速消耗. 综上, 硫酸盐转化是在 SRB 的作用下通过异养硫酸盐还原途径实现的, 其反应方程式如下^[35]:



3.4 可能的其他生物反应

在观察到 SRAO 现象的实验中, 异养硫酸盐还原的产物为 S^{2-} 以及 ANAMMOX 反应副产物 NO_3^- 都始终维持很低浓度水平甚至未检测到. 这一现象说明体系内除了好氧氨氧化、ANAMMOX、异养硫酸盐还原之外, 还有其他生物过程发生, 可能性最大的是异养反硝化和硫自养反硝化过程. ①异养反硝化: 在 3.3 节中已经讨论了体系内溶解性有机物的来源, 这部分有机物除了为异养硫酸盐还原提供电子供体, 同时也会为异养反硝化过程提供电子供体, 从而将 ANAMMOX 反应产生的硝酸盐还原为氮气[式 (9)]. ②硫自养反硝化: 该生物反应可以利用硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体将还原态的 S^{2-} 或 S^0 氧化成 SO_4^{2-} [式 (10)]^[34,38], 因此推测这是本研究观察到 SRAO 现象时并未检测到 S^{2-} 的原因. 这一推论在其他研究中也可以得到证实^[34], 上述研究者认为硫自养反硝化的作用是 SRAO 现象中硫酸盐转化总是不明显的原因.



4 结论

(1) SRAO 现象发生的必要条件为: 存在 SRB 和缺氧条件 ($-300\text{ mV} < \text{ORP} < -100\text{ mV}$ 、 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{DO} < 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下才能发生;

(2) 没有证据表明 AnAOB 可以利用硫酸盐为电子供体氧化氨;

(3) SRAO 现象实际上是好氧氨氧化、ANAMMOX 和异养硫酸盐还原过程的联合作用的结果, 上述生物转化过程分别由 AOB、AnAOB 和 SRB 完成.

参考文献:

- [1] Sawayama S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, **101**(1): 70-72.
- [2] Javanaud C, Michotey V, Guasco S, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation mediated by Mn-oxides: from sediment to strain level [J]. *Research in Microbiology*, 2011, **162**(9): 848-857.
- [3] Suzuki T, Moribe M, Oyama Y, *et al.* Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: equilibrium and kinetics studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **183**: 271-277.
- [4] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, *et al.* Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, **79**(13): 4087-4093.
- [5] Sumino T, Isaka K, Ikuta H, *et al.* Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, **102**(4): 346-351.
- [6] Schrum H N, Spiyaek A J, Kastner M, *et al.* Sulfate-reducing ammonium oxidation: a thermodynamically feasible metabolic pathway in subsurface sediment [J]. *Geology*, 2009, **37**(10): 939-942.
- [7] Canfield D E, Stewart F J, Thamdrup B, *et al.* A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast [J]. *Science*, 2010, **330**(6009): 1375-1378.
- [8] Fdz-Polanco F, Fdz-Polanco M, Fernández N, *et al.* Combining the biological nitrogen and sulfur cycles in anaerobic conditions [J]. *Water Science & Technology*, 2001, **44**(8): 77-84.
- [9] Fdz-Polanco F, Fdz-Polanco M, Fernandez N, *et al.* Simultaneous organic nitrogen and sulfate removal in an anaerobic GAC fluidised bed reactor [J]. *Water Science & Technology*, 2001, **44**(4): 15-22.
- [10] 董凌霄, 吕永涛, 韩勤有, 等. 硫酸盐还原对氨氧化的影响及其抑制特性研究 [J]. *西安建筑科技大学学报 (自然科学版)*, 2006, **38**(3): 425-428, 432.
- [11] Sabumon P C. Anaerobic ammonia removal in presence of organic matter: a novel route [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(1): 49-59.
- [12] Sabumon P C. Development of a novel process for anoxic ammonia removal with sulphidogenesis [J]. *Process Biochemistry*, 2008, **43**(9): 984-991.
- [13] Sabumon P C. Effect of potential electron acceptors on anoxic ammonia oxidation in the presence of organic carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1): 280-288.
- [14] Liu S T, Yang F L, Gong Z, *et al.* Application of anaerobic ammonium-oxidizing consortium to achieve completely autotrophic ammonium and sulfate removal [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(15): 6817-6825.
- [15] Yang Z Q, Zhou S Q, Sun Y B. Start-up of simultaneous removal of ammonium and sulfate from an anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in an anaerobic up-flow bioreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 113-118.
- [16] 袁怡, 黄勇, 李祥, 等. 硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4362-4369.

Yuan Y, Huang Y, Li X, *et al.* Characteristics of sulfate

- reduction-ammonia oxidation reaction [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4362-4369.
- [17] 张丽, 黄勇, 袁怡, 等. 硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4356-4361.
- Zhang L, Huang Y, Yuan Y, *et al.* Study on the biotransformation of sulfate and ammonia in anaerobic conditions [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4356-4361.
- [18] 完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 等. 硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3406-3414.
- Wanyan D Q, Huang Y, Bi Z, *et al.* Conversion pathways of substrates in sulfate-reducing ammonia oxidation system [J]. Environmental Science, 2017, **38**(8): 3406-3414.
- [19] 董石语, 毕贞, 张文静, 等. ANAMMOX 体系中氨与硫酸盐的同步转化条件[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3691-3698.
- Dong S Y, Bi Z, Zhang W J, *et al.* Simultaneous conversion conditions of ammonia and sulfate in anammox systems [J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3691-3698.
- [20] Bi Z, Wanyan D Q, Li X, *et al.* Biological conversion pathways of sulfate reduction ammonium oxidation in anammox consortia [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, **14**(3), doi: 10.1007/s11783-019-1217-1.
- [21] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, **142**(8): 2187-2196.
- [22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [23] Shu D T, He Y L, Yue H, *et al.* Effects of Fe(II) on microbial communities, nitrogen transformation pathways and iron cycling in the anammox process: kinetics, quantitative molecular mechanism and metagenomic analysis [J]. RSC Advances, 2016, **6**(72): 68005-68016.
- [24] Harms G, Layton A G, Dionisi H M, *et al.* Real-time PCR quantification of nitrifying bacteria in a municipal wastewater treatment plant [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(2): 343-351.
- [25] Bi Z, Zhang W J, Song G, *et al.* Iron-dependent nitrate reduction by anammox consortia in continuous-flow reactors: a novel prospective scheme for autotrophic nitrogen removal [J]. Science of the Total Environment, 2019, **692**: 582-588.
- [26] Wang S Y, Zhu G B, Peng Y Z, *et al.* Anammox bacterial abundance, activity, and contribution in riparian sediments of the Pearl River estuary [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(16): 8834-8842.
- [27] Xu X M, Fu S Y, Zhu Q, *et al.* Depth-related coupling relation between methane-oxidizing bacteria (MOBs) and sulfate-reducing bacteria (SRBs) in a marine sediment core from the Dongsha region, the South China Sea [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, **98**(24): 10223-10230.
- [28] Pester M, Rattei T, Flechl S, *et al.* amoA-based consensus phylogeny of ammonia-oxidizing archaea and deep sequencing of amoA genes from soils of four different geographic regions [J]. Environmental Microbiology, 2012, **14**(2): 525-539.
- [29] Prachakittikul P, Wantawin C, Noophan P, *et al.* Anammox-like performances for nitrogen removal from ammonium-sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequencing batch reactor [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, **51**(3): 220-228.
- [30] 王慧. 硫酸盐型厌氧氨氧化同步脱氮除硫实验研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- [31] Rozanova E P, Tourova T P, Kolganova T V, *et al.* *Desulfacinum subterraneum* sp. nov., a new thermophilic sulfate-reducing bacterium isolated from a high-temperature oil field [J]. Microbiology, 2001, **70**(4): 466-471.
- [32] Ryan R P, Monchy S, Cardinale M, *et al.* The versatility and adaptation of bacteria from the genus *Stenotrophomonas* [J]. Nature Reviews Microbiology, 2009, **7**(7): 514-525.
- [33] Chiang Y R, Ismail W, Heintz D, *et al.* Study of anoxic and oxic cholesterol metabolism by *Sterolibacterium denitrificans* [J]. Journal of Bacteriology, 2008, **190**(3): 905-914.
- [34] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* Sulfate-reducing anaerobic ammonium oxidation as a potential treatment method for high nitrogen-content wastewater [J]. Biodegradation, 2012, **23**(4): 509-524.
- [35] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* Comparison of sulfate-reducing and conventional anammox upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2014, **118**(4): 426-433.
- [36] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* Sulfate-reducing anammox for sulfate and nitrogen containing wastewaters [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, **57**(7): 3132-3141.
- [37] Zhang Z, Liu S. Insight into the overconsumption of ammonium by anammox consortia under anaerobic conditions [J]. Journal of Applied Microbiology, 2014, **117**(6): 1830-1838.
- [38] Li W, Zhao Q L, Liu H. Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulfurization-denitrification process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 848-853.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing, <i>et al.</i>	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou, <i>et al.</i>	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian, <i>et al.</i>	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage-polys to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)