

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

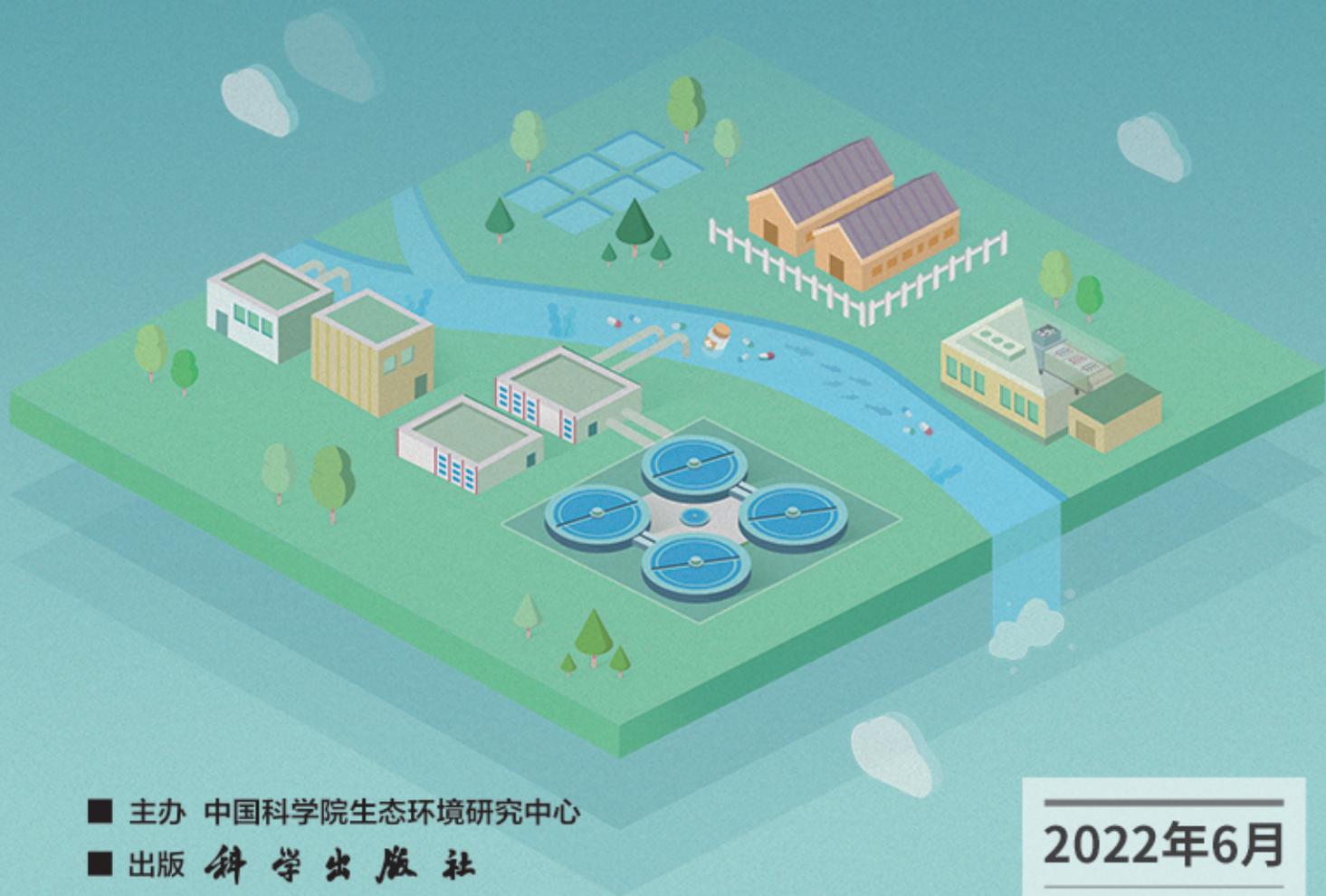
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价

武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年6月

第43卷 第6期

Vol.43 No.6

目次

COVID-19 管控期间气象条件变化对京津冀 PM_{2.5} 浓度影响 邱雨露, 陈磊, 朱佳, 马志强, 李梓铭, 郭恒, 唐颖潇 (2831)

新冠疫情管控措施对郑州市 PM_{2.5} 浓度、粒径分布、组分和来源的影响 黄兵, 王申博, 和兵, 薛若雨, 高更宇, 张瑞芹 (2840)

COVID-19 管控期间苏州市 PM_{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析 缪青, 杨倩, 吴也正, 魏恒, 周民锋, 张晓华, 邹强 (2851)

2015 ~ 2019 年南京北郊碳质气溶胶组成变化 谢添, 曹芳, 章炎麟, 林煜棋, 范美益, 宋文怀, 鲍孟盈, 项妍琨, 赵祝钰, 杨笑影, 谢锋, 张煜炯, 俞浩然, 张子金, 邢佳莉 (2858)

基于受体和化学传输的综合模型解析重庆 PM_{2.5} 来源 彭超, 李振亮, 曹云攀, 蒲茜, 方维凯, 王晓宸, 汪凌韬 (2867)

保定市冬季 PM_{2.5} 的氧化潜势特征及其影响来源分析 吴继炎, 杨池, 张春燕, 范美益, 吴爱坪, 章炎麟 (2878)

南京江北新区 PM_{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征及其来源 关璐, 丁铖, 张毓秀, 胡建林, 于兴娜 (2888)

广西十万大山背景点 PM_{2.5} 中非极性有机气溶胶组成及来源解析 邢佳莉, 曹芳, 王谦, 张煜炯, 章炎麟 (2895)

大气多环芳烃区域迁移转化模型比较与关键影响因素: 以京津冀地区为例 张馨露, 刘世杰, 韩美丽, 苏超, 张志鹏, 马琳琳, 李洋, 程苗苗 (2906)

基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因 唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 丁净, 樊文雁, 杨旭, 韩素芹 (2917)

天津市 PM_{2.5}-O₃ 复合污染特征及气象影响分析 肖致美, 李源, 孔君, 李鹏, 蔡子颖, 高璟, 徐虹, 戴运峰, 邓小文 (2928)

2016 ~ 2020 年山东省空气质量时空分布特征及影响因素分析 周梦鸽, 杨依, 孙媛, 张凤英, 李永华 (2937)

河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化 晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 秦凯, 张瑞芹 (2947)

热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响 赵伟, 吕梦瑶, 卢清, 高博, 梁小明, 刘明, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (2957)

武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源 苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 全继宏, 祁士华 (2966)

运城市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 张强, 王姝涛, 马俊杰, 刘新罡 (2979)

我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁 范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕 (2987)

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价 武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌 (2996)

内蒙古东北部地区地下水-地表饮用水源多环芳烃污染特征与风险 张坤峰, 昌盛, 付青, 樊月婷, 王思璐, 孙兴滨, 王山军 (3005)

不同尺度土地利用方式对地表水环境质量的影响及驱动机制 宋静雯, 张学霞, 姜东旸, 赵丞豪, 李鹏飞 (3016)

高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素 李桂芳, 杨恒, 叶远行, 陈清飞, 崔景阳, 陈安强, 张丹 (3027)

青海湖沉积物重金属分布及其潜在生态风险分析 张雅然, 车霏霏, 付正辉, 许野, 李薇 (3037)

东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价 赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 卢少勇, 王涛, 张森霖, 国晓春, 张静, 弥启欣, 刘晓贺, 宋书峰 (3048)

湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险 刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒, 李晓秀, 王圣瑞 (3058)

长三角一体化示范区青浦区水体表层沉积物有机质分布特征、来源解析及污染评价 张智博, 段艳平, 涂耀仁, 罗鹏程, 高峻 (3066)

香溪河流域微塑料的分布特征及其迁移规律分析 陈圣盛, 李卫明, 张坤, 熊伟唯, 张续同, 刘子健 (3077)

城市水体微塑料垂向分布下附着细菌群落结构和功能响应 陈玉芳, 闫振华, 张燕, 赵海洲 (3088)

2015 ~ 2020 年洪泽湖浮游植物群落结构及其环境影响因子 屈宁, 邓建明, 张祯, 蔡永久, 龚志军, 李明 (3097)

嘉兴南湖不同湖区浮游植物群落结构特征与环境因子关系 王雅雯, 李迎鹤, 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 韩松 (3106)

近 20 年来广东省农业面源污染负荷时空变化与来源分析 葛小君, 黄斌, 袁再健, 王栋栋, 王泉泉, 陈佳村, 谢真越 (3118)

长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制 谭少军, 刘洋, 朱小婕, 刘荷, 邵景安, 邓华 (3128)

高分辨率数据驱动的流域非点源污染输出风险评估方法 顾晶晶, 冶涛涛, 董甲平, 蒋钟钟, 曹引, 赵红莉 (3140)

不同面源强度影响下城市河流溶解性有机质光谱特征变化 陈旭东, 高良敏 (3149)

生态沟渠-生物滞留池组合控制农村径流污染 石雷, 杨小丽, 吴青宇, 王亦铭, 徐佳莹 (3160)

不同水力扰动强度对老化 PSMPs 在泥水两相间迁移的影响 吴香香, 艾萍, 李大鹏 (3168)

北京市中心城区屋面径流污染特征及来源分析 席玥, 郭婧, 陶蕾, 田颖, 陈吉吉, 吴悦, 徐苏士, 荆红卫, 刘保献 (3177)

不同植被绿色屋顶径流水质年际变化特征 章孙逊, 张守红, 葛德, 闫婧, 杨航, 王任重远, 魏良怡, 张成玉 (3187)

可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制 曹丝雨, 许路, 付权超, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3195)

4 种典型抗生素在反硝化体系中的去除特性 唐佳, 陈茜, 覃牧川, 唐溪, 唐崇俭 (3204)

农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 孙雅菲, 秦秦, 周斌, 薛永 (3211)

腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析 李芸, 崔楠, 熊星星, 黄志远, 李泽兵, 王东亮, 李朝明, 许丹, 李军 (3221)

2000 ~ 2020 年西南地区植被 NDVI 对气候变化和人类活动响应特征 徐勇, 黄雯婷, 窦世卿, 郭振东, 李欣怡, 郑志威, 靖娟利 (3230)

黄河三角洲湿地不同植被类型下土壤营养元素空间分布及其生态化学计量学特征 孙德斌, 栗云召, 于君宝, 杨继松, 杜朝红, 孙丹丹, 凌越, 马元庆, 周迪, 王雪宏, 赵佳怡 (3241)

青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析 温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 吴小娟, 郝云庆, 刘伟, 印红玲, 方淑红 (3253)

西南典型“退耕还林”区土地利用/覆被变化对土壤中硒及重金属含量的影响 刘永林, 刘属灵, 吴梅, 田兴鑫, 刘双燕 (3262)

贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价 张倩, 韩贵琳 (3269)

南丹盆地东部山区土壤锆分布特征及其影响因素分析 董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 温皓天, 严明疆, 杨振京 (3278)

神农架川金丝猴栖息地重金属污染特征及风险评价 严佳莉, 于紫玲, 余辉亮, 向明灯, 王传华 (3288)

石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复 许璐, 周春海, 刘梅, 孔辉, 李元, 黄志红 (3299)

水稻磷盈亏对镉吸收转运的影响 谭文韬, 霍洋, 周航, 仇银燕, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (3308)

改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应 罗会龙, 陈娟, 张云慧, 袁贝, 杨宾, 张昊, 杜平 (3315)

土壤真菌群落对五台山亚高山草甸退化的响应 罗正明, 赫磊, 刘晋仙, 胡砚秋, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (3328)

小麦与不同作物多样化轮作对土壤真菌群落的影响 靳海洋, 岳俊芹, 闫雅倩, 张德奇, 杨程, 张素瑜, 李向东, 邵运辉, 方保停, 王汉芳, 秦峰 (3338)

重庆农田土壤有机碳稳定性同位素空间分布特征 廖宇琴, 龙娟, 木志坚, 文首鑫, 李翠莲, 杨志敏, 赵秀兰 (3348)

长江三角洲 2018 年土壤 NO 排放特征 廖加强, 薛金, 王文锦, 朱永慧, 朱安生, 黄凌, 王杨君, 李莉 (3357)

基于多源数据的城市扩张中热环境演变及响应 梁建设, 白永平, 杨雪菡, 高祖桥, 李玲蔚, 张春悦, 王倩 (3365)

《环境科学》征订启事 (3004) 《环境科学》征稿简则 (3047) 信息 (3252, 3298, 3327)

腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析

李芸^{1,2}, 崔楠², 熊星星², 黄志远², 李泽兵², 王东亮^{1,2}, 李朝明², 许丹², 李军³

(1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013; 2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124)

摘要: 通过批次实验研究了两种典型重金属离子 [Cu(II) 和 Ni(II)] 与腐殖酸对厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 脱氮效果 (SAA) 的影响并进行了动力学模型分析, 同时探讨了腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 脱氮的影响. 结果表明, 在投加 ρ [Cu(II)] 和 ρ [Ni(II)] 均为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 ANAMMOX 有促进作用, SAA 分别提高了 8.64% 和 7.78%; 当 ρ [Cu(II)] 和 ρ [Ni(II)] 分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时则对 ANAMMOX 有抑制作用, 抑制效果随重金属离子浓度增加而越发显著, 指数拟合表明 Cu(II) 和 Ni(II) 对 ANAMMOX 的 IC50 分别为 $29.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $28.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在投加 ρ (腐殖酸) 为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 提高了 7.37%, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时抑制率即达到 36.80%. 线性拟合表明腐殖酸对 ANAMMOX 菌的 IC50 为 $58.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 修正的 Michaelis-Menten 模型能较好地描述重金属和腐殖酸对 ANAMMOX 的抑制动力学行为, 拟合获得的 Cu(II)、Ni(II) 和腐殖酸对 ANAMMOX 菌活性完全抑制时的浓度 (I^*) 分别为 49.59、74.46 和 $84.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 适量的腐殖酸有利于改善重金属对 ANAMMOX 菌活性的抑制, 过量的腐殖酸又会重新对 ANAMMOX 菌形成抑制.

关键词: 重金属; 厌氧氨氧化 (ANAMMOX); 腐殖酸; 动力学; 协同抑制

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)06-3221-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110114

Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis

LI Yun^{1,2}, CUI Nan², XIONG Xing-xing², HUANG Zhi-yuan², LI Ze-bing², WANG Dong-liang^{1,2}, LI Chao-ming², XU Dan², LI Jun³

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The effects of two typical heavy metal ions [Cu(II) and Ni(II)] and humic acid on ANAMMOX nitrogen removal (SAA) were studied through batch experiments, and the kinetic model was analyzed. At the same time, the effects of humic acid-heavy metal on ANAMMOX nitrogen removal were discussed. The results showed that ANAMMOX was promoted when ρ [Cu(II)] and ρ [Ni(II)] were $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and SAA was increased by 8.64% and 7.78%, respectively; ANAMMOX was inhibited when the ρ [Cu(II)] and ρ [Ni(II)] were $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, and the inhibition effect was more significant with the increase in heavy metal ion concentration. The index fitting showed that the IC50 of Cu(II) and Ni(II) on ANAMMOX were $29.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $28.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. SAA was increased by 7.37% when the ρ (humic acid) was $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the inhibition rate reached 36.80% when the humic acid concentration was $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The linear fitting showed that the IC50 of humic acid on ANAMMOX was $58.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The modified Michaelis-Menten model could better describe the inhibitory kinetic behavior of heavy metals and humic acid on ANAMMOX. The model fitting showed that the complete inhibition concentrations (I^*) of Cu(II), Ni(II), and humic acid on ANAMMOX were 49.59, 74.46, and $84.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. An appropriate amount of humic acid was beneficial to improve the inhibition of heavy metals on ANAMMOX bacteria activity, and excessive humic acid would cause inhibition on ANAMMOX bacteria again.

Key words: heavy metals; anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX); humic acid; kinetics; synergistic inhibition

厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 工艺是近年来受到较多关注的一种新型污水脱氮技术, 其具有脱氮效率高和能耗低等优点^[1], 尤其适用于高氨氮、低碳氮比 (C/N) 和可生化性差的污水脱氮处理, 可以说是目前最为经济节能的脱氮方式, 然而 ANAMMOX 菌对污水中的一些污染物质较为敏感^[2,3], 其中以重金属和有机物的影响尤为突出. 微量的重金属对于微生物而言是维持生命活动所需的营养物质, 可以活化活性并促进微生物生长^[4]. 有研究表明适当浓度的重金属均会促进 ANAMMOX 菌代谢进而强化

ANAMMOX 过程^[5,6]. 而重金属过量时, 则会与细胞内各官能团相互作用并使微生物蛋白质结构变性进而影响其正常功能^[7], 导致 ANAMMOX 菌活性降低, 从而对 ANAMMOX 菌和其工艺产生显著的短期毒性和长期的抑制作用^[8-11]. 目前 ANAMMOX 工艺

收稿日期: 2021-10-15; 修订日期: 2021-11-04

基金项目: 核资源与环境国家重点实验室开放基金项目 (NRE1810); 江西省重点研发计划项目 (20202BBGL73086, 20201BBG71012); 江西省自然科学基金项目 (20192BAB213021); 江西省教育厅科技项目 (GJJ180418)

作者简介: 李芸 (1985-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为污水生物脱氮处理理论与技术, E-mail: liyun_jps@163.com

多应用在一些高氨氮污废水(如垃圾渗滤液^[12]、养殖废水^[13]和工业生产废水^[14]等)的脱氮处理中,而这些污废水中往往存在较高浓度的Cu(II)^[15,16]和Ni(II)^[17,18],其中养殖废水中 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 高达 $34.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19],电镀工业废水中 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 高达 $394\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20].关于这两种重金属对ANAMMOX影响的研究也有一些,但大多集中在单个重金属对ANAMMOX过程的影响^[21,22],且所得到的不同重金属之间(甚至同种重金属之间)的抑制阈值均有差异.

此外,实际污废水的成分十分复杂,往往同时富含大量难降解的腐殖质类物质(humus, HS),如中晚期垃圾渗滤液中 ρ (腐殖质)为 $214\sim 2674\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[23,24],养殖废水中 ρ (腐殖质)为 $150\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25]等.腐殖质拥有多种能与重金属离子吸附、交换和络合的官能团,如:羧基和酚羟基等,可以将重金属吸附并结合到其分子结构中从而影响游离金属离子浓度和其在微生物中迁移效果^[26,27].另外,Lovley等^[28]的研究表明腐殖酸由于具有氧化还原特性,因此可以充当氧化还原介质以提高微生物活性,Liu等^[29]的研究也发现富里酸能提高ANAMMOX菌活性并优化其脱氮效果.可见腐殖质的存在会对ANAMMOX造成一定的影响,同时也会与污水中的重金属离子发生作用,从而形成腐殖质-

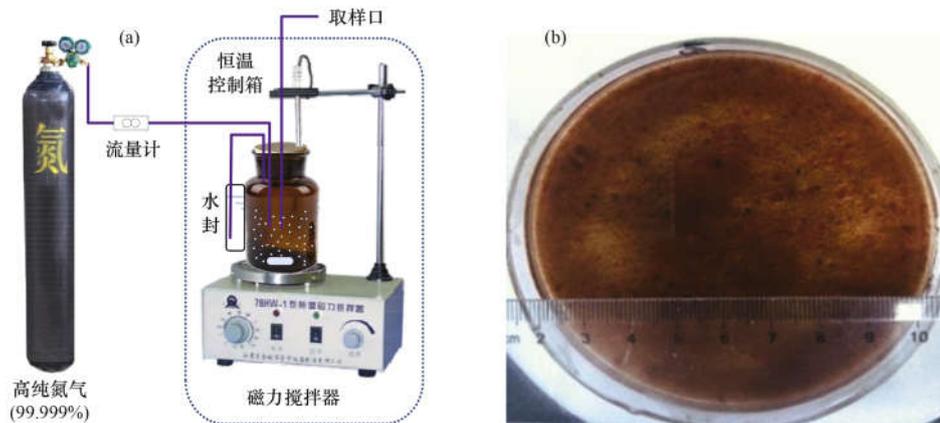
重金属离子对ANAMMOX的协同抑制作用.但是目前关于这类的相关研究鲜有报道,而这一点对于ANAMMOX的实际应用尤为重要.

因此,本文拟首先探讨Cu(II)、Ni(II)和腐殖酸对ANAMMOX脱氮过程的短期影响,并通过相关模型分析其动力学特征,考察腐殖酸-重金属对ANAMMOX菌脱氮效能的影响,以期对含重金属污废水的ANAMMOX高效脱氮工艺的调控提供科学依据与技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验装置与ANAMMOX颗粒污泥

本实验装置如图1(a)所示,采用500 mL血清瓶,瓶口橡胶塞开有3个孔,分别用于取样、水封和温度探头.实验开始前用高纯氮气(99.999%)曝气20 min以脱氧,采用恒温磁力搅拌器控制溶液混合均匀,磁力搅拌器转子转速控制在 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,反应温度控制在 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$,采用10 mL注射器取样. ANAMMOX颗粒污泥如图1(b)所示,为实验室UASB反应器中培养的ANAMMOX颗粒污泥,反应器有效容积为10 L,进水采用人工模拟无机废水, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 分别为 $40\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\sim 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其余组分和微量元素控制参照文献^[30],ANAMMOX颗粒污泥直径为 $0.1\sim 2.0\text{ mm}$.



(a) 实验装置示意, (b) ANAMMOX 颗粒污泥

图1 实验装置与ANAMMOX颗粒污泥

Fig. 1 Experimental device and ANAMMOX granular sludge

1.2 抑制动力学实验方案

重金属和腐殖酸抑制实验:取UASB反应器中ANAMMOX颗粒污泥,采用磷酸缓冲盐溶液洗3遍以去除基质,经过滤后待用.模拟配水以 NH_4Cl 和 NaNO_2 调节各批次实验的 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 分别为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,加入 $\rho(\text{NaHCO}_3)$ 为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并用HCl和NaOH调节pH为 7.0 ± 0.1 ,同时用高纯氮气(99.999%)曝气

20 min以脱氧.用分析天平称取湿污泥25 g,将污泥加入装有模拟配水的血清瓶中,同时按表1中的浓度梯度分别加入相应的重金属和腐殖酸溶液,在恒温磁力搅拌器上进行实验,每间隔1 h取样测定 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N .每次实验均取5 g左右测定其MLSS和MLVSS,依次反算血清瓶中的MLSS和MLVSS,并计算 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除速率.所有测试设3个平行并求平均值.

腐殖酸-重金属抑制实验:采用相应的重金属离子和腐殖酸钠,按照表 2 配置批次实验中的腐殖酸-

重金属浓度,静置 4 h 备用.其他步骤按照抑制动力学实验进行.

表 1 重金属和腐殖酸抑制实验浓度梯度¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Batch experiment concentration gradient of heavy metals and humic acid/mg·L⁻¹

项目	实验编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu(Ⅱ)	0	1	3	5	10	20	30	40
Ni(Ⅱ)	0	3	5	10	15	20	25	30
腐殖酸	0	1	10	20	50	—	—	—

1)“—”表示未检验

表 2 腐殖酸-重金属抑制实验浓度梯度/mg·L⁻¹

Table 2 Batch experiment heavy metal concentration and humic acid concentration gradient/mg·L⁻¹

项目	重金属浓度	腐殖酸编号						
		1	2	3	4	5	6	7
腐殖酸-Cu(Ⅱ)	20	0	10	50	100	200	300	400
腐殖酸-Ni(Ⅱ)	10	0	3	5	10	25	50	100

1.3 方程和模型

(1) 比厌氧氨氧化活性 [specific anammox activity, SAA, 以 N/VSS 计, mg·(g·h)⁻¹]:

$$SAA = (c_0 - c_i) \times V / (24 \text{ h} \times \text{MLVSS}) \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_i 为反应开始和反应结束时的氮浓度 (mg·L⁻¹), V 为反应溶液体积 (mL), MLVSS 为污泥浓度 (mg·L⁻¹).

(2) IC50 的确定

为了描述抑制剂对 ANAMMOX 菌的抑制作用,通常采用如下公式拟合计算 IC50 值:

①线性回归方程^[31]

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

式中, IP 为抑制率 (%), SAA_0 为未添加抑制剂时的比厌氧氨氧化活性, SAA_i 为仅添加单一抑制剂时的比厌氧氨氧化活性. 当 IP = 50% 时, 对应抑制剂的浓度即为 IC50, 表示导致生物活性降低 50% 的抑制剂浓度.

②指数回归方程^[32]

$$IP(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{1}{1 + (c_{\text{抑}}/IC50)^a} \right] \quad (3)$$

式中, $c_{\text{抑}}$ 为抑制剂的浓度 (mg·L⁻¹), IC50 为半抑制浓度 (mg·L⁻¹), a 为拟合参数.

(3) 恢复效率 RE

$$RE(\%) = \frac{SAA_{\text{lm}} - SAA_{\text{m}}}{SAA_{\text{m}}} \times 100 \quad (4)$$

式中, SAA_{m} 为添加单一重金属不添加腐殖酸时的比厌氧氨氧化活性, SAA_{lm} 为添加重金属与腐殖酸的比厌氧氨氧化活性, 用 RE (%) 表征腐殖酸对重金属离子抑制 ANAMMOX 效果的改善情况.

(4) 抑制动力学模型

浓度较高的重金属和腐殖酸对 ANAMMOX 菌具有毒性抑制作用, 其抑制动力学模型引入以下 3 种进行研究: 描述游离亚硝酸抑制硝化细菌活性的非基质动力学模型 (Vadivelu 模型和 Hellinga 模型)^[33, 34], 描述乙酸降解时氯酚抑制作用的动力学模型 (修正的 Michaelis-Menten 方程)^[35].

①Vadivelu 模型:

$$q = q_{\text{max}} / (KI^a + 1) \quad (5)$$

②Hellinga 模型:

$$q = q_{\text{max}} \cdot K_i / (K_i + I) \quad (6)$$

③Michaelis-Menten 模型:

$$q = q_{\text{max}} k_0 S x / (k_s k_1 + S) \quad (7)$$

式中, q 为基质去除速率 [以 N/VSS 计, mg·(g·h)⁻¹]; q_{max} 为最大基质去除速率 [以 N/VSS 计, mg·(g·h)⁻¹]; I 是抑制剂浓度 (mg·L⁻¹); K 和 a 是经验常数; K_i 是抑制常数; S 为基质浓度 (mg·L⁻¹); x 为活性微生物浓度 (mg·L⁻¹); k_s 为半饱和速率常数 (mg·L⁻¹); k_0 和 k_1 为抑制系数. k_0 和 k_1 按以下公式计算:

$$k_0 = [1 - (I/I^*)]^m \quad (8)$$

$$k_1 = [1 - (I/I^*)]^n \quad (9)$$

式中, I^* 为抑制剂完全抑制浓度 (mg·L⁻¹); m 和 n 为常数.

为了能采用统一的模式定量表征毒性物质对 ANAMMOX 降解速率的抑制作用, 引入速率比 λ 对上式进行修正, 得到反映毒性物质对 ANAMMOX 基质降解速率的抑制方程^[36] (修正的 Michaelis-Menten 模型):

$$\lambda = \left[1 - \left(\frac{I}{I^*} \right)^n \right] / \left[1 + \left(\frac{I}{I^*} \right)^m \right] \quad (10)$$

式 (10) 可用于描述重金属和腐殖酸对

ANAMMOX 的抑制作用,对于不同的抑制剂其 I^* 、 m 和 n 值不同, I^* 值越大说明需要更高浓度的抑制剂才能完全抑制微生物活性,其毒性越弱. 当 I^* 值相近时, m 值越大说明抑制剂的抑制作用越弱, n 值越大说明抑制剂的抑制作用越小.

1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 麝香草酚分光光度法; 悬浮固体 (MLSS) 和挥发性悬浮固体 (MLVSS): 重量法; pH 值、DO 和温度: WTW/Multi3420 便携式测定仪.

2 结果与讨论

2.1 重金属对 ANAMMOX 的影响及其动力学分析

2.1.1 重金属对 ANAMMOX 的影响

重金属离子 [Cu(II) 和 Ni(II)] 对 ANAMMOX 影响如图 2 所示, ANAMMOX 系统 SAA 随着重金属离子浓度的增加呈先上升后下降的趋势, 而 IP 则逐渐增加. 与 SAA_0 相比, 在投加 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 和 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 均为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 获得的 SAA 均有所提高, 增幅百分比分别为 8.64% 和 7.78%; 可见在两种重金属离子投加浓度较低时均对 ANAMMOX 菌活性具有促进作用, 并且 Cu(II) 的促进作用略高于 Ni(II). 这可能是由

于微量重金属是微生物生命活动必不可少的营养物质, 但微生物对不同重金属的需求量有所不同, 在脱氮过程中 Cu(II) 是参与电子转移链的众多酶的重要组成部分^[37], 因此 ANAMMOX 菌在脱氮过程中对 Cu(II) 的需求强于 Ni(II).

然而随着重金属离子浓度的持续增加, ANAMMOX 的 SAA 逐渐降低, 当 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 和 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SAA 的抑制率分别为 18.32% 和 4.24%, 抑制效果随重金属离子浓度增加而越发显著. 利用线性回归方程 [式(2)] 和指数回归方程 [式(3)] 对 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 和 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 与 ANAMMOX 脱氮抑制率进行拟合, 拟合曲线和结果如图 3 和表 3 所示, 其中线性拟合 R^2 分别为 0.9829 和 0.9649, 拟合得到其 IC50 分别为 $28.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $32.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 指数拟合 R^2 分别为 0.9994 和 0.9868, 拟合得到其 IC50 分别为 $29.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $28.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 通过线性拟合和指数拟合所获得的 IC50 值比较接近. 另外有研究显示, Cu(II) 的 IC50 为 $12.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[38], Ni(II) 的 IC50 为 $14.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[39]; 与本实验所获得的 IC50 有一定差异, 其主要原因可能是菌种类型、培养环境、污泥粒径和实验条件等的不同所造成.

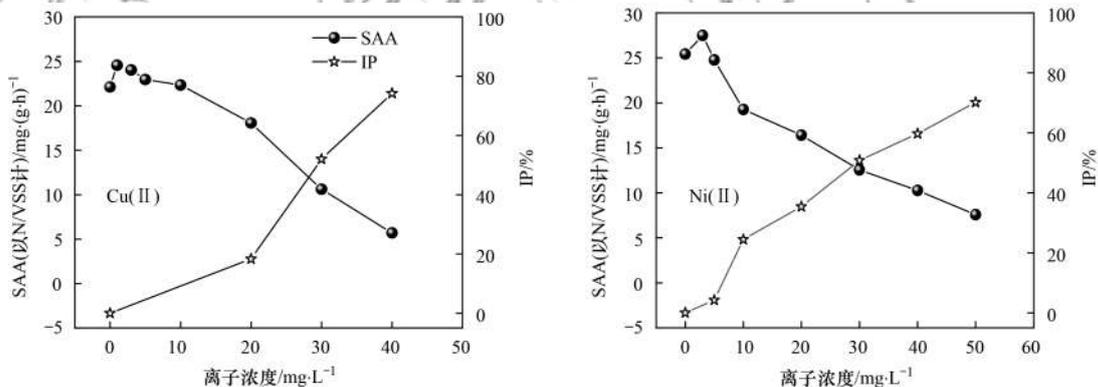


图 2 SAA 与 IP 随重金属离子浓度变化

Fig. 2 SAA and IP change with the concentration of heavy metal ions

表 3 重金属离子抑制 ANAMMOX 的拟合方程

Table 3 Fitting equation for heavy metal ions to inhibit ANAMMOX

项目	线性拟合		指数拟合	
	方程	R^2	方程	R^2
Cu(II)	$\text{IP} = (1.849c - 2.974) \times 100$	0.9829	$\text{IP} = 100 \times \{1 - 1/[1 + (c/29.672)^{3.678}]\}$	0.9994
Ni(II)	$\text{IP} = (1.421c + 3.547) \times 100$	0.9649	$\text{IP} = 100 \times \{1 - 1/[1 + (c/28.747)^{1.400}]\}$	0.9868

不同重金属对 ANAMMOX 菌毒性具有一定差异,其原因可能是 ANAMMOX 菌在受到高浓度重金属冲击时,其自身会产生大量的胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS), EPS 包含各种官能团,如羧基、磷酸、胺和羟基等能够与溶

液中的金属阳离子相互作用,位于蛋白质上的羰基和羟基更是参与重金属离子吸附的主要结合位点^[40],而不同的重金属在 EPS 上的可用结合位点有所差异,当 EPS 上某种重金属达到阈值之后重金属即进入细胞内部,从而抑制 ANAMMOX 菌活性,造

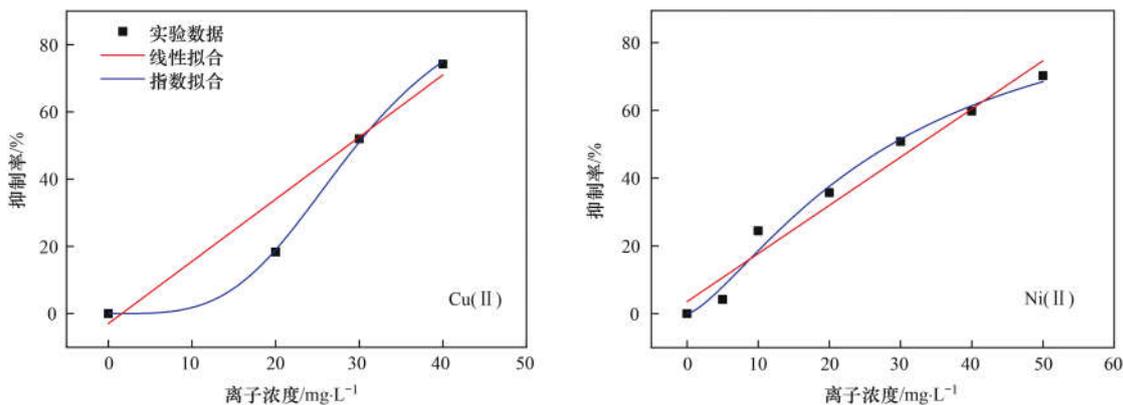


图3 重金属离子抑制 ANAMMOX 的 IC50 拟合曲线

Fig. 3 IC50 fitting curve of heavy metal ions inhibiting ANAMMOX

成不同重金属毒性强弱有所差异.

2.1.2 抑制动力学模型分析

通过式(5)、(6)和(10)对实验结果进行拟合, 拟合结果与各参数如图4和表4所示. 根据拟合的结果, 除了 Hellinga 模型对 Cu(II) 的拟合外 ($R^2 = 0.8619$), 其他的模型拟合均有较高的相关系数 ($R^2 > 0.96$), 说明修正的 Michaelis-Menten 模型和 Vadivelu 模型能较好地描述重金属对 ANAMMOX 的抑制动力学行为. 其中, 通过 Vadivelu 模型和 Hellinga 模型, 可以拟合得到最大基质去除速率 (q_{\max}); 通过修正的 Michaelis-Menten 模型获得的 Cu(II) 和 Ni(II) 对 ANAMMOX 活性完全抑制时的浓度 (I^*) 分别为 $49.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $74.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说

明 Cu(II) 对 ANAMMOX 菌的毒性强于 Ni(II); 当 I^* 相差较大时, 通过比较指数 m 和 n 与抑制作用的关系可能会有一定误差, 但仍然可以看到拟合得到的指数 m 的值顺序为: $\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)}$, 也在一定程度上可以说明 Cu(II) 对 ANAMMOX 菌的毒性强于 Ni(II). 说明修正的 Michaelis-Menten 模型可以较好地描述重金属离子浓度与 ANAMMOX 活性之间的定量关系, 并可用于评价重金属离子对 ANAMMOX 活性抑制作用的强弱.

2.2 腐殖酸对 ANAMMOX 菌脱氮效能的影响及其动力学

2.2.1 腐殖酸对 ANAMMOX 的影响

不同腐殖酸浓度下 ANAMMOX 菌活性的变化

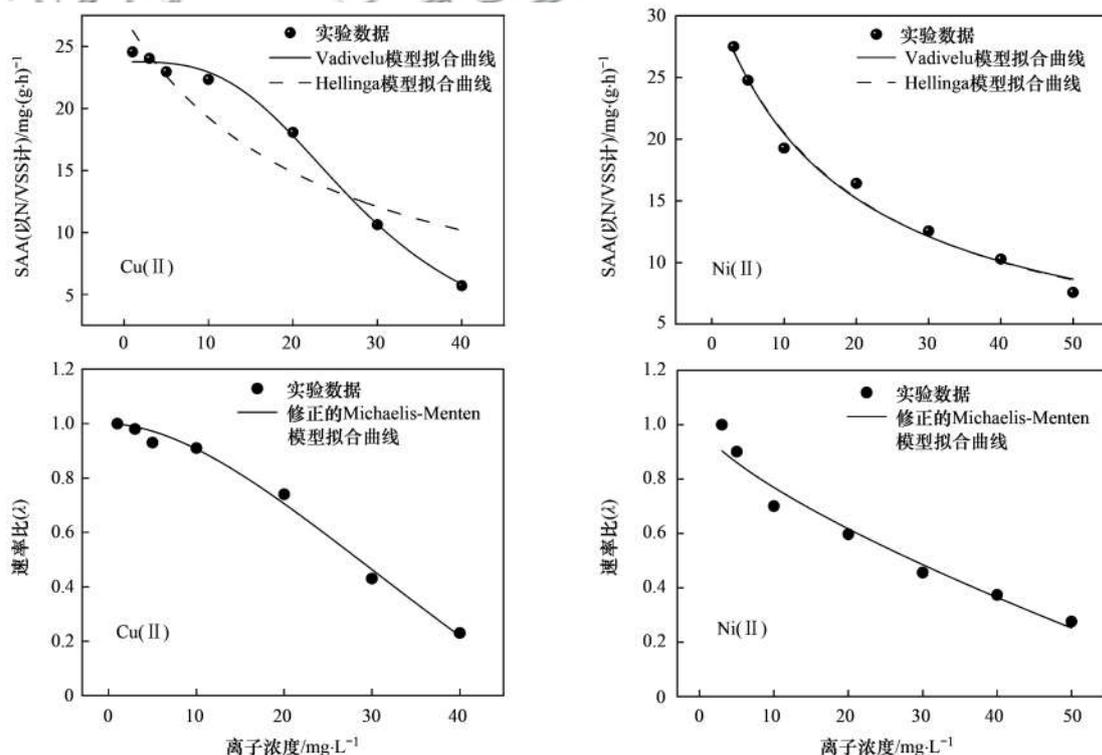


图4 重金属对 ANAMMOX 抑制动力学模型拟合

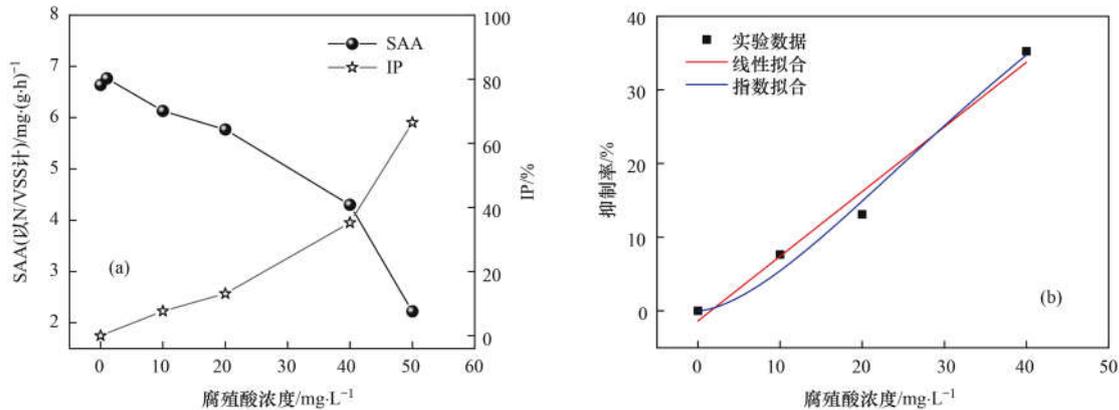
Fig. 4 Fitting of ANAMMOX inhibition kinetic model of heavy metals

表 4 抑制动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of heavy metal kinetic model

模型种类	参数	对应数值	
		Cu	Ni
修正的 Michaelis-Menten 模型	I^*	49.59	74.46
	m	1.67	2.70
	n	2.16	0.73
	R^2	0.992 2	0.960 2
Vadivelu 模型	q_{\max}	23.76	31.90
	K	2.33×10^{-5}	0.059
	a	3.20	0.97
	R^2	0.994 9	0.986 8
Hellenga 模型	q_{\max}	27.40	31.46
	K_i	23.62	18.78
	R^2	0.861 9	0.986 7

如图 5 所示,由图 5(a)可知,随着 ρ (腐殖酸) 从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SAA (以 NO_2^- -N 计) 有略



(a) SAA 与 IP 随腐殖酸浓度的变化; (b) 腐殖酸抑制 ANAMMOX 的 IC50 拟合曲线

图 5 腐殖酸对 ANAMMOX 脱氮性能影响与 IC50 拟合曲线

Fig. 5 Effect of humic acid on the denitrification performance of ANAMMOX and IC50 fitting curve

表 5 腐殖酸抑制 ANAMMOX 的拟合方程

Table 5 Fitting equation of humic acid inhibiting ANAMMOX

类型	方程	R^2
线性拟合	$IP = (0.88c - 1.36) \times 100$	0.990 1
指数拟合	$IP = 100 \times \{1 - 1/[1 + (c/59.27)^{1.6}]\}$	0.987 9

在腐殖酸影响下, ANAMMOX 的基质降解过程可通过零级反应动力学来描述,其方程如下:

$$dC/dt = -k_0 \quad (11)$$

$$C_t = C_0 - k_0 \cdot t \quad (12)$$

式中, C_0 (以 N/VSS 计, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 C_t (以 N/VSS 计, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别为起始时间和反应时间 t 的氮含量; k_0 为零级反应速率常数 [以 N/VSS 计, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]; t 为反应时间 (h); dC 为反应时间内氮含量差值 (以 N/VSS 计, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); dt 为反应时间差值 (h).

从表 6 中可知,当 ρ (腐殖酸) 从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, k_0 也在逐渐降低,由未添加抑

剂的增加,与 SAA_0 相比,投加腐殖酸后的 SAA 增加了 1.91%. 而随着腐殖酸浓度的持续增加,其对 ANAMMOX 菌开始产生抑制,且效果越发明,说明腐殖酸的添加抑制了 ANAMMOX 细菌的活性,影响了其脱氮效率. 通过线性回归方程和指数回归方程拟合,如图 5(b) 和表 5 所示,得到腐殖酸 IC50 分别为 $58.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $59.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 两者比较接近. 有研究表明氧化还原介质加入 ANAMMOX 系统可以促进 ANAMMOX 菌的活性^[41]. Zhang 等^[42] 的研究发现,加入低浓度的腐殖酸可以改善群体感应,进而提高脱氮性能,而高浓度也会抑制 ANAMMOX 菌脱氮效能. 本研究采用腐殖酸钠作为研究对象, Na 离子的引入可能会改变 ANAMMOX 菌渗透压,从而导致对 ANAMMOX 菌产生更为严重抑制^[43], 因此在较低浓度即产生抑制作用.

剂时的 $5.38 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 降低到了 $3.40 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 抑制率为 36.80%, 这表明腐殖酸的存在不仅降低了 ANAMMOX 脱氮效率, 还减缓了 ANAMMOX 脱氮速率, 这可能是因为腐殖酸含有大量的羧基和酚羟基基团, 在体系内水解后携带负电, 在共价键作用下空缺点位极易与带正电的酶分子结合, 导致酶活性受到抑制甚至完全失活^[44]; 其次, 腐殖质类物质能够通过聚集、络合或沉积的作用与细菌细胞分泌的胞外聚合物 EPS 结合形成腐殖质-

表 6 腐殖酸影响 ANAMMOX 零级动力学模型参数

Table 6 Humic acid affects ANAMMOX zero-order

kinetic model parameters		
腐殖酸浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_0/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
0	5.38	0.955 6
1	4.55	0.938 9
10	4.12	0.964 0
20	5.15	0.931 6
40	3.40	0.998 0

蛋白复合物,使细菌细胞的胞外活性失活,影响 ANAMMOX 菌的活性^[45].

2.2.2 抑制动力学模型分析

通过式(5)、(6)和(10)对实验结果进行拟合,拟合结果与获得的各参数如图 6 和表 7 所示.通过对比相关系数 R^2 可以发现,修正的 Michaelis-Menten 模型 R^2 最高(0.994 2),Vadivelu 模型和 Hellinga 模型也有较高的 R^2 ,分别为 0.984 8 和 0.956 8,说明修正的 Michaelis-Menten 模型比 Vadivelu 模型和 Hellinga 模型更适合描述腐殖酸对 ANAMMOX 的抑制行为.修正的 Michaelis-Menten 模型拟合得出的腐殖酸存在条件下 ANAMMOX 活性完全抑制时的浓度为 $84.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,动力学常数 m 和 n 分别为 1.18 和 3.21,通过与前文两种重金属

的完全抑制 ANAMMOX 活性时的浓度相比较,3 种抑制剂对 ANAMMOX 菌的毒性顺序为: $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{腐殖酸}$.

表 7 腐殖酸动力学模型拟合参数

Table 7 Fitting parameters of humic acid kinetic model		
模型种类	参数	对应数值
修正的 Michaelis-Menten 模型	I^*	84.27
	m	1.18
	n	3.21
	R^2	0.994 2
Vadivelu 模型	q_{\max}	6.72
	K	0.002
	a	1.51
	R^2	0.984 8
Hellinga 模型	q_{\max}	6.97
	K_i	73.83
	R^2	0.956 8

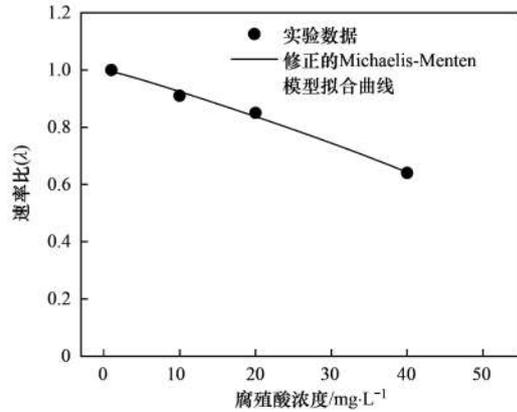
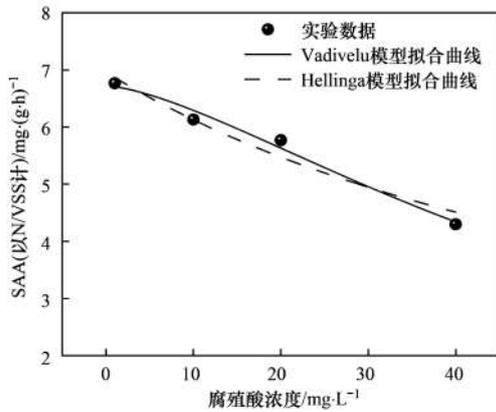


图 6 腐殖酸对 ANAMMOX 抑制动力学模型拟合

Fig. 6 Fitting of the kinetic model of the inhibition of humic acid on ANAMMOX

2.3 腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮效能的影响

腐殖酸-重金属离子对 ANAMMOX 菌脱氮效能的影响如图 7 所示,整体而言,随着投加腐殖酸浓度与重金属离子比例的增大, SAA(以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 计)呈现先升高后降低的趋势,在投加腐殖酸浓度与 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度比值 $[\rho(\text{腐殖酸})/\rho[\text{Cu}(\text{II})]]$ 为 10 时可获得最大 SAA;而当 $[\rho(\text{腐殖酸})/\rho[\text{Ni}(\text{II})]]$ 为 1 时可

获得最大 SAA.通过与 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 作为单一抑制剂时对 ANAMMOX 的抑制作用对比,在加入腐殖酸之后, SAA 较开始时分别最高增加了 72.31% 和 38.35%,这说明投加适宜浓度的腐殖酸有利于改善重金属对 ANAMMOX 菌活性的抑制,这可能是因为投加的腐殖质会与重金属离子反应形成难溶的重金属-腐殖酸络合物(腐殖质与重金属离子混合的实验过程中可明显观察到有黑色沉淀物产生),导致反

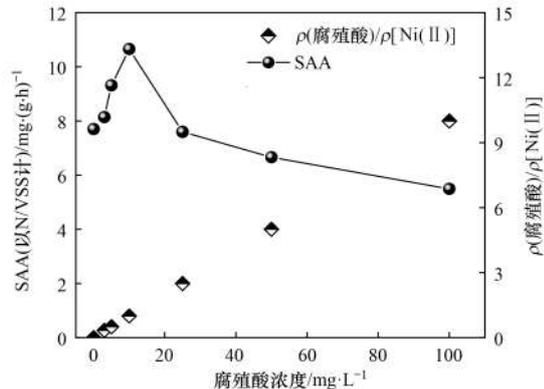
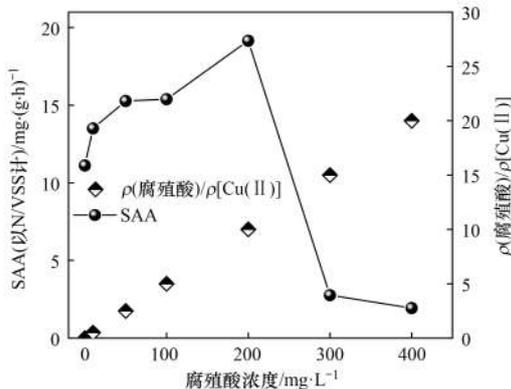


图 7 腐殖酸-重金属协同作用对 ANAMMOX 脱氮性能影响

Fig. 7 Effect of humic acid-heavy metal synergy on the denitrification performance of ANAMMOX

应溶液体系中游离的重金属离子浓度减少,从而改善了 ANAMMOX 菌活性.然而随着腐殖酸浓度的提高,Cu(II)在腐殖酸浓度由 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 降低了 85.57%,Ni(II)在腐殖酸浓度由 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 降低了 48.47%;此时可能是因为腐殖酸投加过量后,过量的溶解态腐殖酸会对 ANAMMOX 活性产生抑制,此时的主要抑制物为腐殖酸.

3 结论

(1) 低浓度的 Cu(II) 和 Ni(II) 对 ANAMMOX 有促进作用,在投加 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 和 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 均为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 均有所提高,分别提高了 8.64% 和 7.78%. 当 $\rho[\text{Cu(II)}]$ 和 $\rho[\text{Ni(II)}]$ 分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 受到抑制,抑制率分别为 18.32% 和 4.24%,抑制效果随重金属离子浓度增加而越发显著,指数拟合表明 Cu(II) 和 Ni(II) 对 ANAMMOX 的 IC50 分别为 $29.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $28.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 投加 ρ (腐殖酸)为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SAA 较对照组提高了 7.37%, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时抑制率达到 36.80%,线性拟合的 IC50 为 $58.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高浓度的腐殖酸不仅降低了 ANAMMOX 脱氮效率,还减缓了其脱氮速率.

(2) 修正的 Michaelis-Menten 模型能较好地描述重金属和腐殖酸对 ANAMMOX 的抑制动力学行为,拟合获得的 Cu(II)、Ni(II) 和腐殖酸对 ANAMMOX 活性完全抑制时的浓度 (I^*) 分别为 49.59、74.46 和 $84.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(3) 随着投加腐殖酸浓度及其与重金属离子比例的增大, SAA 呈现先升高后降低的趋势.适量的腐殖酸有利于改善重金属对 ANAMMOX 菌活性的抑制,其与 Cu(II) 和 Ni(II) 在浓度比分别为 10 和 1 时, SAA 分别提高了 72.31% 和 38.35%;过量的腐殖酸又会重新对 ANAMMOX 菌形成抑制.

参考文献:

- [1] 王丝可,于恒,左剑恶. 温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N_2O 释放的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 5082-5088.
Wang S K, Yu H, Zuo J E. Effects of temperature and substrate concentration on N_2O release of ANAMMOX process [J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 5082-5088.
- [2] Jin R C, Yang G F, Yu J J, et al. The inhibition of the Anammox process; a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **197**: 67-79.
- [3] Adams M, Xie J X, Xie J W, et al. The effect of carrier addition on Anammox start-up and microbial community: a review[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, **19**(2): 355-368.
- [4] Jefferson B, Burgess J E, Pichon A, et al. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater[J]. Water Research, 2001, **35**(11): 2702-2710.
- [5] Zhang Q, Cheng Y F, Huang B C, et al. A review of heavy metals inhibitory effects in the process of anaerobic ammonium oxidation; J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **429**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128362.
- [6] 李祥,黄勇,刘福鑫,等. 铜、锌离子对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(4): 924-929.
Li X, Huang Y, Liu F X, et al. Effect of Cu(II) and Zn(II) on nitrogen removal efficiency in anammox sludge [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(4): 924-929.
- [7] Wang C, Hu X, Chen M L, et al. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **119**(1-3): 245-249.
- [8] Zhang Z Z, Zhang Q Q, Xu J J, et al. Long-term effects of heavy metals and antibiotics on granule-based anammox process: granule property and performance evolution [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, **100**(5): 2417-2427.
- [9] Zhang Q Q, Zhang Z Z, Guo Q, et al. Analyzing the revolution of anaerobic ammonium oxidation (anammox) performance and sludge characteristics under zinc inhibition [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, **99**(7): 3221-3232.
- [10] Christensen J B, Jensen D L, Grøn C, et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater[J]. Water Research, 1998, **32**(1): 125-135.
- [11] 孙琪,赵白航,范飒,等. 重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2779-2786.
Sun Q, Zhao B H, Fan S, et al. Effect of Ni(II) on anaerobic ammonium oxidation and changes in kinetics[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2779-2786.
- [12] Xu Z Y, Zeng G M, Yang Z H, et al. Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophic denitrification [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(1): 79-86.
- [13] 刘铭羽,夏梦华,李远航,等. 3种基质材料对高浓度养殖废水处理效果及降解过程[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3650-3659.
Liu M Y, Xia M H, Li Y H, et al. Treatment of highly concentrated swine wastewater and its degradation processes using three matrix materials [J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3650-3659.
- [14] 黄丽坤,王广智,韩利明,等. 悬浮载体复合 MBR 工艺处理电镀废水效能研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(7): 2490-2497.
Huang L K, Wang G Z, Han L M, et al. Efficiency of electroplating wastewater treatment by suspended carrier integrated with MBR technology [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(7): 2490-2497.
- [15] Chen H, Yu J J, Jia X Y, et al. Enhancement of anammox performance by Cu(II), Ni(II) and Fe(III) supplementation [J]. Chemosphere, 2014, **117**: 610-616.
- [16] Suzuki K, Waki M, Yasuda T, et al. Distribution of phosphorus, copper and zinc in activated sludge treatment process of swine wastewater [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(23): 9399-9404.
- [17] Hanif M A, Nadeem R, Zafar M N, et al. Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **145**(3): 501-505.

- [18] Li R W, Li L, Zhang Z M, *et al.* Limiting factors of heavy metals removal during anaerobic biological pretreatment of municipal solid waste landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126081.
- [19] Steinmetz R L R, Kunz A, Dressler V L, *et al.* Study of metal distribution in raw and screened swine manure [J]. *Clean*, 2009, **37**(3): 239-244.
- [20] Akbal F, Camct S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation[J]. *Desalination*, 2011, **269**(1-3): 214-222.
- [21] Zhang X J, Chen Z, Zhou Y, *et al.* Impacts of the heavy metals Cu(II), Zn(II) and Fe(II) on an Anammox system treating synthetic wastewater in low ammonia nitrogen and low temperature: Fe(II) makes a difference [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **648**: 798-804.
- [22] Gutwiński P, Cema G, Ziembińska-Buczyńska A, *et al.* Long-term effect of heavy metals Cr(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) on the anammox process performance[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, **39**, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101668.
- [23] 陈炜鸣, 张爱平, 李民, 等. O₃/H₂O₂ 降解垃圾渗滤液浓缩液的氧化特性及光谱解析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2160-2172.
- Chen W M, Zhang A P, Li M, *et al.* Decomposition of organics in concentrated landfill leachate with ozone/hydrogen peroxide system: oxidation characteristics and Spectroscopic analyses[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2160-2172.
- [24] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 2002, **36**(16): 4023-4032.
- [25] Łomińska-Platek D, Anielak A M. Quantitative balance and analysis of fulvic acids changes in the process of municipal sewage treatment[J]. *Water Resources and Industry*, 2021, **26**, doi: 10.1016/j.wri.2021.100155.
- [26] Li M, Chen Y G, Su Y L, *et al.* Effect of fulvic acids with different characteristics on biological denitrification [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(18): 14993-15001.
- [27] Linnik P N, Ivanechko Y S, Linnik R P, *et al.* Humic substances in surface waters of the Ukraine[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2013, **83**(13): 2715-2730.
- [28] Lovley D R, Fraga J L, Coates J D, *et al.* Humics as an electron donor for anaerobic respiration[J]. *Environmental Microbiology*, 1999, **1**(1): 89-98.
- [29] Liu L J, Ji M, Wang F, *et al.* Insight into the short-term effect of fulvic acid on nitrogen removal performance and N-acetylated-L-homoserine lactones (AHLs) release in the anammox system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **704**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135285.
- [30] 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.
- [31] Aktan C K, Uzunhasanoglu A E, Yapsakli K. Speciation of nickel and zinc, its short-term inhibitory effect on anammox, and the associated microbial community composition[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **268**: 558-567.
- [32] Jiang X Y, Cheng Y F, Zhu W Q, *et al.* Effect of chromium on granule-based anammox processes[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **260**: 1-8.
- [33] Vadivelu V M, Yuan Z G, Fux C, *et al.* The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter culture* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(14): 4442-4448.
- [34] Hellinga C, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows[J]. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 1999, **5**(4): 351-371.
- [35] Kim I S, Tabak H H, Young J C. Modeling of the fate and effect of chlorinated phenols in anaerobic treatment processes [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(6-7): 287-294.
- [36] 陈皓, 陈玲, 黄爱群, 等. 重金属对 2-氯酚厌氧降解的抑制动力学研究[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(3): 328-332.
- Chen H, Chen L, Huang A Q, *et al.* Inhibition dynamics of heavy metals on the anaerobic degradation of 2-chlorophenol [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(3): 328-332.
- [37] Stouthamer A H. Metabolic regulation including anaerobic metabolism in *Paracoccus denitrificans* [J]. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, 1991, **23**(2): 163-185.
- [38] Yang G F, Ni W M, Wu K, *et al.* The effect of Cu(II) stress on the activity, performance and recovery on the anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **226**: 39-45.
- [39] Wu D, Zhang Q, Xia W J, *et al.* Effect of divalent nickel on the anammox process in a UASB reactor[J]. *Chemosphere*, 2019, **226**: 934-944.
- [40] Poznyak T, Bautista G L, Chafrez I, *et al.* Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 1108-1114.
- [41] Xu J J, Li C, Zhu N W, *et al.* Particle size-dependent behavior of redox-active biochar to promote anaerobic ammonium oxidation (anammox) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **410**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127925.
- [42] Zhang L, Wang Y P, Soda S, *et al.* Effect of fulvic acid on bioreactor performance and on microbial populations within the anammox process[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **318**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124094.
- [43] Li X, Yuan Y, Yuan Y, *et al.* Effects of salinity on the denitrification efficiency and community structure of a combined partial nitrification- anaerobic ammonium oxidation process [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **249**: 550-556.
- [44] Liu X, Zhang M, Li Z W, *et al.* Inhibition of urease activity by humic acid extracted from sludge fermentation liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **290**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121767.
- [45] Kraiem K, Wahab M A, Kallali H, *et al.* Effects of short- and long-term exposures of humic acid on the Anammox activity and microbial community[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(19): 19012-19024.

CONTENTS

Impacts of Changes in Meteorological Conditions During COVID-19 Lockdown on PM _{2.5} Concentrations over the Jing-Jin-Ji Region	QIU Yu-lu, CHEN Lei, ZHU Jia, <i>et al.</i> (2831)
Influence of COVID-19 Prevention and Control Measures on PM _{2.5} Concentration, Particle Size Distribution, Chemical Composition, and Source in Zhengzhou, China	HUANG Bing-yi, WANG Shen-bo, HE Bing, <i>et al.</i> (2840)
Concentration Variation and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} During COVID-19 Control in Suzhou	MIAO Qing, YANG Qian, WU Ye-zheng, <i>et al.</i> (2851)
Changes in Carbonaceous Aerosol in the Northern Suburbs of Nanjing from 2015 to 2019	XIE Tian, CAO Fang, ZHANG Yan-lin, <i>et al.</i> (2858)
Source Apportionment of PM _{2.5} Based on Hybrid Chemical Transport and Receptor Model in Chongqing	PENG Chao, LI Zhen-liang, CAO Yun-qing, <i>et al.</i> (2867)
Analysis on the Characteristics of Oxidation Potential and Influence Sources of PM _{2.5} in Baoding City in Winter	WU Ji-yan, YANG Chi, ZAHNG Chun-yan, <i>et al.</i> (2878)
Pollution Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Nitrogen in PM _{2.5} in Jiangbei New Area, Nanjing	GUAN Lu, DING Cheng, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2888)
Organic Aerosols and Source Analysis of Fine Particles in the Background of Shiwanda Mountain, Guangxi	XING Jia-li, CAO Fang, WANG Qian, <i>et al.</i> (2895)
Comparison of Regional Transport and Transformation Models of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Research on Key Influencing Factors: Take the Beijing-Tianjin-Hebei Region as Example	ZHANG Xin-lu, LIU Shi-jie, HAN Mei-li, <i>et al.</i> (2906)
Exploring Formation of Ozone in Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region Using Process Analysis	TANG Ying-xiao, YAO Qing, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics and Meteorological Factors of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, LI Yuan, KONG Jun, <i>et al.</i> (2928)
Spatio-temporal Characteristics of Air Quality and Influencing Factors in Shandong Province from 2016 to 2020	ZHOU Meng-ge, YANG Yi, SUN Yuan, <i>et al.</i> (2937)
Trend Changes in Ozone Pollution and Sensitivity Analysis of Ozone in Henan Province	YAN Yang-yang, YIN Sha-sha, HE Qin, <i>et al.</i> (2947)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in the Pearl River Delta in Autumn	ZHAO Wei, LÜ Meng-yao, LU Qing, <i>et al.</i> (2957)
Real-time Composition and Sources of VOCs in Summer in Wuhan	SU Wei-feng, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2966)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City	WEN Xiao-yu, ZHAO Wen-ting, LUO Shu-zhen, <i>et al.</i> (2979)
Neonicotinoid Insecticides Threaten Surface Waters at the National Scale in China	FAN Dan-dan, LIU Hong-ling, YANG Liu-yan (2987)
Spatiotemporal Distribution and Risk Assessment of Pharmaceuticals in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River	WU Jun-mei, WEI Lin, PENG Jing-qian, <i>et al.</i> (2996)
Pollution Characteristics and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Underground and Surface Drinking Water Sources in Northeast Inner Mongolia	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, FU Qing, <i>et al.</i> (3005)
Impact of Land Use Types at Different Scales on Surface Water Environment Quality and Its Driving Mechanism	SONG Jing-wen, ZHANG Xue-xia, JIANG Dong-yang, <i>et al.</i> (3016)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Nitrogen and Its Driving Factors	LI Gui-fang, YANG Heng, YE Yuan-hang, <i>et al.</i> (3027)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Lake Qinghai	ZHANG Ya-ran, CHE Fei-fei, FU Zheng-hui, <i>et al.</i> (3037)
Analysis of Heavy Metal Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Surface Sediments in Dongjiang Lake	ZHAO Xiao-liang, LI Xiang, LU Hong-bin, <i>et al.</i> (3048)
Kinetic Release Characteristics of Organic Phosphorus of Sediment-water and Water Quality Risks	LIU Zhe-zhe, NI Zhao-kui, LIU Si-ru, <i>et al.</i> (3058)
Distribution Characteristics, Source Analysis, and Pollution Evaluation of Organic Matter in Surface Sediments of Qingpu District, Yangtze River Delta Integration Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, TU Yao-ji, <i>et al.</i> (3066)
Distribution Characteristics of Microplastics and Their Migration Patterns in Xiangxi River Basin	CHEN Sheng-sheng, LI Wei-ming, ZHANG Kun, <i>et al.</i> (3077)
Community Structure and Microbial Function Responses of Biofilms Colonizing on Microplastics with Vertical Distribution in Urban Water	CHEN Yu-fang, YAN Zhen-hua, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (3088)
Community Structure of Phytoplankton and Environmental Impact Factors in Lake Hongze from 2015 to 2020	QU Ning, DENG Jian-ming, ZHANG Zhen, <i>et al.</i> (3097)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Nanhu Lake in Jiaxing City	WANG Ya-wen, LI Ying-he, ZHANG Bo, <i>et al.</i> (3106)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Source Analysis of Agricultural Non-point Source Pollution Load in Guangdong During the Past 20 Years	GE Xiao-jun, HUANG Bin, YUAN Zai-jian, <i>et al.</i> (3118)
Output Characteristics and Driving Mechanism of Agricultural Non-point Source (AGNPS) Pollutant in Plain and Valley Region of Upper Yangtze River, China	TAN Shao-jun, LIU Yang, ZHU Xiao-jie, <i>et al.</i> (3128)
Risk Assessment Method of Non-point Source Pollution Output for Watershed Using High Resolution Data	GU Jing-jing, YE Yun-tao, DONG Jia-ping, <i>et al.</i> (3140)
Spectral Characteristics Change in Dissolved Organic Matter in Urban River Under the Influences of Different Intensities of Non-point Source Pollution	CHEN Xu-dong, GAO Liang-min (3149)
Combination of Ecological Ditch and Bioretention Pond to Control Rural Runoff Pollution	SHI Lei, YANG Xiao-li, WU Qing-yu, <i>et al.</i> (3160)
Influence of Different Hydraulic Disturbance Intensities on the Migration of Aged PSMPs Between Sediment and Water	WU Xiang-xiang, AI Ping, LI Da-peng (3168)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Rainfall Runoff from Roofs in the Central District of Beijing	XI Yue, GUO Jing, TAO Lei, TIAN Ying, <i>et al.</i> (3177)
Inter-annual Changes in Runoff Quality from Green Roofs with Different Vegetation	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, GE De, <i>et al.</i> (3187)
Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Autochthonic Photoelectron	CAO Si-yu, XU Lu, FU Quan-chao, <i>et al.</i> (3195)
Removal Characteristics of Four Typical Antibiotics in Denitrification System	TANG Jia, CHEN Xi, QIN Mu-chuan, <i>et al.</i> (3204)
Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions	GONG Pei-yun, SUN Li-juan, SONG Ke, <i>et al.</i> (3211)
Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis	LI Yun, CUI Nan, XIONG Xing-xing, <i>et al.</i> (3221)
Responding Mechanism of Vegetation Cover to Climate Change and Human Activities in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, HUANG Wen-ting, DOU Shi-qing, <i>et al.</i> (3230)
Spatial Distribution and Eco-stoichiometric Characteristics of Soil Nutrient Elements Under Different Vegetation Types in the Yellow River Delta Wetland	SUN De-bin, LI Yun-zhao, YU Jun-bao, <i>et al.</i> (3241)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Soils of the Northeast Tibetan Plateau	WEN Xiang-jie, CHEN Zhao-hui, XU Wei-xin, <i>et al.</i> (3253)
Effect of Land Use/Land Cover Change on the Concentration of Se and Heavy Metals in Soils from a "Return Cropland to Forest" Area, Southwest China	LIU Yong-lin, LIU Shu-ling, WU Mei, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province	ZHANG Qian, HAH Gui-lin (3269)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Germanium in Soil in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	DONG Qiu-yao, LAI Shu-ya, SONG Chao, <i>et al.</i> (3278)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Risk Assessment of Golden Snub-nosed Monkey (<i>Rhinopithecus roxellana</i>) Habitat in Shennongjia Mountains	YAN Jia-li, YU Zi-ling, YU Hui-liang, <i>et al.</i> (3288)
Utilization and Remediation of Heavily Cadmium-Contaminated Agricultural Soils by Two Crop Rotation Patterns After Lime and Sepiolite Passivation	XU Lu, ZHOU Chun-hai, LIU Mei, <i>et al.</i> (3299)
Effects of Phosphorus Sufficiency and Deficiency on Cadmium Uptake and Transportation by Rice	TAN Wen-tao, HUO Yang, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3308)
Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments	LUO Hui-long, CHEN Juan, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (3315)
Responses of Soil Fungal Communities to Subalpine Meadow Degradation in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, HE Lei, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (3328)
Response of Soil Fungal Communities in Diversified Rotations of Wheat and Different Crops	JIN Hai-yang, YUE Jun-qin, YAN Ya-qian, <i>et al.</i> (3338)
Spatial Characterization of Stable Isotope Composition of Organic Carbon from Farmland Soils in Chongqing	LIAO Yu-qin, LONG Juan, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3348)
Characteristics of Soil NO Emissions in the Yangtze River Delta Region for Year 2018	LIAO Jia-qiang, XUE Jin, WANG Wen-jin, <i>et al.</i> (3357)
Thermal Environment Evolution and Response Mechanism of Urban Sprawl Based on Multi-source Data	LIANG Jian-she, BAI Yong-ping, YANG Xue-di, <i>et al.</i> (3365)