

短程硝化-厌氧氨氧化工艺的挑战与对策

任书博* 张宁 张瑞昌 周鸣 赵远 魏学锋*

(河南科技大学化学化工学院 洛阳 471000)

摘要 短程硝化-厌氧氨氧化(PN/A)工艺与传统生物脱氮工艺相比,具有能耗低、设备简单、污泥产率低等诸多优点,在污水脱氮领域备受关注。本文首先总结了 PN/A 工艺在实际应用中存在的一些挑战,如处理高 C/N 废水效果不佳、亚硝酸盐氧化细菌(NO₂-Oxidizing bacteria, NOB)抑制困难、启动缓慢等,针对上述挑战提出了一些 PN/A 工艺的改进措施。可使用多种预处理技术来降低废水有机物含量,以减弱高 C/N 比废水的负面影响;根据 NOB、厌氧氨氧化菌(AnAOB)、氨氧化细菌(AOB)之间生长条件的差异,通过调控温度、pH、溶解氧等环境条件或添加抑制剂来抑制 NOB 的生长。接着,总结了 PN/A 工艺快速启动的方法,即通过添加化学物质、物理场、外加 AnAOB 种泥并给予 AnAOB 最佳生长条件等方法,实现 PN/A 工艺的快速启动。最后,展望了该工艺未来有待深入研究的方向。

关键词 短程硝化-厌氧氨氧化 高碳氮比 厌氧氨氧化菌 亚硝酸盐氧化菌抑制 快速启动

Challenges and Countermeasures of Partial Nitrification-Anaerobic Ammonium Oxidation Process

Ren Shubo*, Zhang Ning, Zhang Ruichang, Zhou Ming, Zhao Yuan, Wei Xuefeng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, 471000)

Abstract The partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation (PN/A) process has many advantages over traditional biological nitrogen removal processes, such as low energy consumption, simple equipment, and low sludge yield, and is therefore of great interest in the field of wastewater nitrogen removal. Firstly, some challenges in the practical application of PN/A process, such as poor treatment effect of high C/N wastewater, difficulty in inhibiting nitrite oxidizing bacteria (NOB), and slow start-up of the PN/A process, etc. are summarized in this paper. Then, in response to the above challenges, some improvement measures for PN/A process have been proposed. Multiple pre-treatment techniques can be used to reduce the organic content of wastewater, in order to mitigate the negative impact of high C/N ratio wastewater. According to the differences in growth conditions among NOB, anammox (AnAOB), and ammonia-oxidizing bacteria (AOB), the growth of NOB bacteria can be inhibited by regulating environmental conditions such as temperature, pH, and dissolved oxygen, or by adding inhibitors. Next, the methods for rapid start-up of the PN/A process were summarized, including adding chemical substances, applying physical fields, adding AnAOB seed mud, and providing optimal growth conditions for AnAOB. Finally, the future directions of the pending in-depth research of PN/A technology are prospected.

Keywords Partial nitrification-anaerobic ammonium, High C/N ratio, Anaerobic ammonium oxidation bacteria, Nitrite oxidizing bacteria inhibition, Quick start-up

短程硝化-厌氧氨氧化(PN/A)工艺是目前生物脱氮领域内最有前景的耦合工艺之一。短程硝化是指氨氧化细菌(Ammonia oxidizing bacteria,

AOB)在好氧环境下,将 NH₄⁺-N 氧化为 NO₂⁻-N 的过程。厌氧氨氧化是指在厌氧或缺氧环境下,厌氧氨氧化细菌(Anammox bacteria, AnAOB)以 CO₂

* 联系人,任书博 男,硕士,主要从事污水脱氮研究,E-mail: 321219017@qq.com;魏学锋 男,博士,教授,主要从事水污染控制化学研究,E-mail: xfwei@huast.edu.cn

河南省自然科学基金项目(232300420134)和河南省引智项目(HNGD2022058)资助

2023-07-04 收稿,2023-09-01 接受

或 CO_3^{2-} 作为碳源,利用 NO_2^- -N 作为电子受体,将 NH_4^+ -N 氧化为 N_2 的自养生物脱氮的过程^[1]。PN/A 工艺反应示意图如图 1 所示。

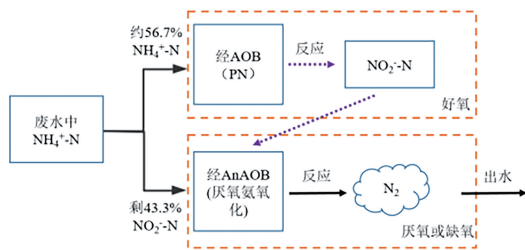


图 1 PN/A 工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PN/A process

与传统的硝化/反硝化生物脱氮相比,PN/A 工艺因占地面积小、能耗低、曝气量小、无需外加有机碳源、污泥产率低等优势^[2-5],在污水脱氮研究领域备受研究者们青睐。此外,AOB 是好氧菌,普遍分布在自然界的土壤、海洋及淡水中。AnAOB 厌氧菌,在海洋次氧层、海底沉积物、河流底泥等自然环境中都可被发现,目前已发现的 AnAOB 有 6 个属: *Ca. Brocadia*、*Ca. Scalindua*、

Ca. Kueningenia、*Ca. Anammoxoglobus*、*Ca. Anammoximicrobium* 和 *Ca. Jettenia*,共 27 种^[6]。AOB 与 AnAOB 在环境中的广泛分布,为 PN/A 工艺处理各种环境下废水氨氮提供了可行性依据,也是 PN/A 工艺能被投入到实际工程的重要原因之一,在未来脱氮领域里具有很大潜力。

1 短程硝化-厌氧氨氧化工艺存在的挑战

1.1 处理高 C/N 比废水效果差

PN/A 工艺处理高 C/N 比废水效果较差一般体现在两方面,一是对菌类无毒害的有机物会引起反硝化细菌等异养细菌大量繁殖,这将造成与 AOB 竞争 O_2 与 AnAOB 争夺 NO_2^- -N 的情况^[7],从而影响 PN/A 工艺脱氮效果,研究表明有机分子结构越小,影响效果越明显。二是对菌类有毒害的有机物,如醇类、酚类、抗生素类等含量较高时,会降低 AnAOB 与 AOB 的微生物活性^[8],进而影响 PN/A 工艺的脱氮效果,毒性有机物对细菌的影响详见表 1。解决高 C/N 比带来的这两个问题,是 PN/A 推向工程化应用的关键。

表 1 部分毒性有机物对细菌的影响汇总

Tab. 1 Summary of the impact of some toxic organics on bacterium

有机物	工艺类型	有毒有机物浓度梯度/(mg/L)	对脱氮造成的影响	是否可逆	微生物菌属种类及相对丰度变化	参考文献
甲醇	CANON	0, 20, 27, 38	甲醇对 AnAOB 的抑制作用随浓度增加而增大,却促进了 NOB 的生长,平均总脱氮率从 81.3% 下降到 43.6%	否	<i>Candidatus Brocadia</i> 下降 10.5%	[9]
乙醇	PN/A	0.02, 0.04, 0.06, 0.1	乙醇抑制 AOB 和 AnAOB 生长与富集,严重影响脱氮率	是	<i>Candidatus Brocadia</i> 下降 18.2%	[10]
苯酚	PN/A	0, 15, 45, 75, 150	45mg/L 时, AnAOB 对苯酚有抗性;75mg/L 时,活性受到抑制,且苯酚对 AOB 的抑制作用大于 AnAOB	是	<i>Candidatus Brocadia</i> 下降 0.4%, <i>Candidatus Kueningenia</i> 下降 0.3%	[11]
土霉素 (OTC)	Anammox	1, 2	1mg/L OTC, 3 周后,脱氮效率抑制;当加入 2mg/L OTC 3 周后, SAA 和血红素 c 分别下降了 81.3% 和 50.1%	是	<i>hzsA</i> 相对基于丰度下降 26.4%	[12]
四环素 (TC)	Anammox	0, 0.5, 2, 10	0.5mg/L TC 增强厌氧氨氧化活性;2mg/L TC 脱氮率降低 21.9%;10mg/L TC 脱氮率降低 57.28%	是	<i>Candidatus Brocadia</i> 下降 17.73%, <i>Candidatus Kueningenia</i> 略有增加	[13]
诺氟沙星 (NOR)	Anammox	0, 0.001, 1, 10, 50, 100	厌氧氨氧化的抑制阈值为 50~100 mg/L NOR, 脱氮率降低 42.61%	是	<i>Candidatus Kueningenia</i> 下降 7.05%	[14]
磺胺二甲噻啉 (SM)	Anammox	5, 7	低 SM 浓度没有显著影响,高浓度完全抑制	是	<i>Candidatus Brocadia</i> 下降 2.18%	[15]

1.2 亚硝酸盐氧化细菌抑制困难

在 PN/A 工艺中占主体的细菌有两种:AOB 和 AnAOB,此外还掺杂其他菌类,其中造成负面影响较大的是亚硝酸盐氧化细菌 (Nitrite oxidizing bacteria, NOB)。这三种细菌的群落关系如图 2

所示,AOB 将废水里部分 NH_4^+ -N 转化为 NO_2^- -N^[16]。AnAOB 则利用 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 反应生成氮气进行脱氮^[17]。但 NOB 则会转化 NO_2^- -N 为 NO_3^- -N,在生长速率上 NOB 远快于 AnAOB,若不对 NOB 进行抑制处理,将严重影响 PN/A 工艺的

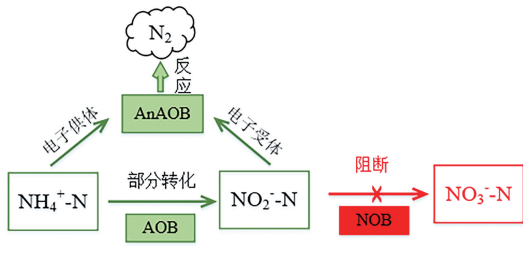


图2 PN/A工艺菌群关系示意图

Fig. 2 Schematic diagram of PN/A process microbial community relationship

脱氮效率^[18]。

1.3 工艺启动缓慢

AnAOB生长条件苛刻,世代时间长,其最大比增长率只有 0.0027h^{-1} ^[19],倍增时间长达7~14d^[20],世界上的第一个厌氧氨氧化生产装置的启动时间长达3.5年。活性污泥中AnAOB丰度较低时,厌氧氨氧化无脱氮的作用,自然富集AnAOB过程缓慢,反应器反应很久才能具有厌氧氨氧化作用。这也是PN/A工艺启动缓慢的直接原因^[21]。解决厌氧氨氧化启动时间长这个问题,将更有利于PN/A工艺进一步发展与应用。

2 短程硝化-厌氧氨氧化工艺改进对策

2.1 增强高C/N比废水处理效果的预处理对策

常规生活污水进水C/N比一般为10~12^[22],较高C/N比会引起异养菌过度繁殖或微生物中毒不适合PN/A工艺。使用PN/A工艺处理高C/N比废水前,可先利用物理或化学等预处理手段降低废水的C/N比,再通过PN/A工艺脱氮^[23]。整个过程可分为“A”和“B”两个阶段,如图3所示。

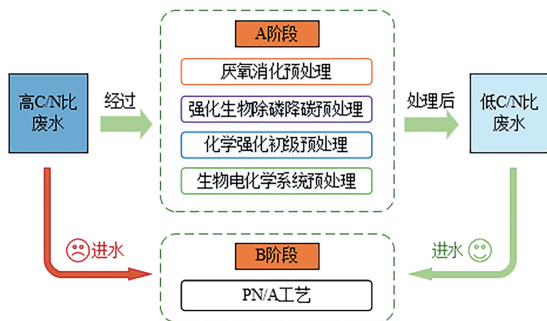


图3 高C/N比废水预处理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of pretreatment of wastewater with high C/N ratio

A阶段指的是预处理过程,它包括厌氧消化预处理、强化生物除磷降碳预处理、化学强化初级预处理或生物电化学系统预处理,这四种预处理均可实现有机物的降解或甲烷化,且相比于传统硝化/反硝化工艺甲烷产量可增加47%,机械曝气所耗能减少50%^[24]。B阶段则可利用PN/A工艺进行脱氮处理。

2.1.1 厌氧消化预处理工艺

厌氧消化预处理工艺能有效减少可生物降解的有机物,是目前降低废水有机物中最常用的方法之一^[25]。可生物降解有机物的甲烷最大产量约为 $0.35\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgCOD}$ ^[22]。经厌氧消化工艺处理后产生的甲烷可用于供热与发电,达到变废为宝的目的,符合可持续发展战略^[26]。一般初级废水在上流式厌氧污泥床反应器进行厌氧消化,达到降碳的目的,然后再通过纺织类过滤器过滤掉多余渣滓,即可完成废水中的有机物降解。厌氧消化预处理后出水C/N比约1.5左右,符合PN/A工艺处理较低C/N比水质的要求,故可作为PN/A工艺前期废水预处理的手段。研究表明直接厌氧消化反应时间较长,其主要原因是水解酸化阶段缓慢引起^[27],加快水解酸化阶段的进程可有效缩短厌氧消化的反应时间,表2汇总了加快厌氧消化过程中水解酸化阶段的方法及各自的原理和优缺点,并推测了可能对PN/A工艺造成的影响。

2.1.2 强化生物除磷降碳预处理

强化生物除磷降碳预处理工艺可同时去除废水中的有机物和磷元素^[37],如图4所示。Ma等^[38]采用强化生物除磷降碳预处理工艺,降低废水中的C/N比的同时也去除了大部分磷元素,经预处理后的废水,再通过PN/A工艺完成脱氮。采用该预处理方法,可将短程硝化阶段的 NO_2^- -N与 NH_4^+ -N浓度比稳定在1.0左右,为厌氧氨氧化反应提供有利的进水底物浓度,保证PN/A工艺较高的脱氮效率。Yang等^[39]使用两个SBR反应器将强化生物除磷降碳预处理工艺与PN/A相结合,处理实际生活废水。首先,在第一个SBR反应器中通过交替厌氧-好氧循环的方法除磷,其次,在第二个SBR反应器中通过PN/A工艺实现脱氮,该组合工艺最大NRR可达 $0.12\text{kg}\cdot\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,且能保证PN/A工艺长期稳定的运行。综上,该方法可有效降低废水的有机物,从而避免高C/N比废水对PN/A工艺的负面影响。

表 2 加快厌氧消化过程中水解酸化阶段的方法

Tab. 2 Methods for accelerating the hydrolytic acidification stage in anaerobic digestion process

强化厌氧消化的方式	原理	优点/缺点	可能对 PN/A 造成的影响	文献
超声波法	通过水的剪切力和空化作用,加快污泥中有机物质的释放,提高被处理废水的可生化性	反应条件简单,低耗,高效,应用场景广泛;不适合用于大型的反应器	超声波法可能促进 AnAOB 活性	[28,29]
热解法	高温破坏生物细胞结构流出有机质,进一步可热水解成小分子,被厌氧微生物消化	实现条件简单,可降解性强,有效去除病原菌;能耗大,设备维护成本高,释放氨	进水温度偏高抑制 PN/A	[30]
碱处理法	强碱可将硝化纤维转换为可溶性有机物,并促进大部分有机物和蛋白质水解成小分子	碱处理法简单高效,可促进污泥中有机物的溶出;要求反应器耐酸碱,成本高,易造成二次污染	进水 pH 偏高抑制 PN/A	[31,32]
臭氧氧化法	强氧化剂破坏生物细胞结构,释放的大分子有机物可被臭氧继续氧化为可溶性小分子	细胞裂解效率高,能耗低;成本高,易造成二次污染,副产物多	臭氧过量引起羟基自由基产生抑制 PN/A	[33,34]
电化学氧化法	氧化性、还原性的物质,能破坏生物细胞结构,并且降解大分子有机物	降低有机物浓度,并且可去除重金属、病原体;维护成本高,工程应用需进一步研发	残留的氧化、还原物抑制 PN/A	[35]
生物酶法	酶将大分子有机物分解为小分子有机物,促进污泥的水解,加速厌氧消化	产气量更高,无毒副产物产生;反应时间长,成本高,经济效益低	无	[36]

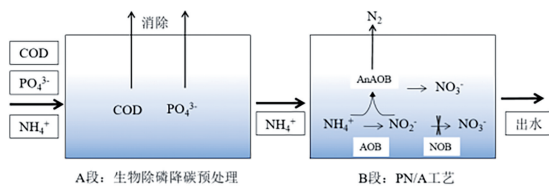


图 4 强化生物除磷降碳预处理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of enhanced biological phosphorus removal and carbon reduction pretreatment

2.1.3 化学强化初级预处理

化学强化初级预处理工艺一般指在初始废水中添加絮凝剂(如金属盐、聚合物)或强氧化剂,通过絮凝或氧化的手段去除废水中的有机物^[40]。例如,混凝沉淀法通过添加絮凝剂产生吸附架桥,使悬浮物和胶体聚集沉淀,可有效去除大分子有机物^[41]。化学氧化法通过添加强氧化剂(例如 O_3 、 H_2O_2)在废水中产生具有“强氧化作用”的羟基自由基($\cdot OH$),可将有机物矿化成 CO_2 和 H_2O ,进而降低废水C/N比^[42]。化学强化初级预处理工艺具有见效快、作用明显、出水水质稳定等优点。

需要注意的是化学强化初级预处理工艺会引入新的化学物质进入废水,采取此方案前,需要严格评估絮凝剂或强氧化剂的种类和添加量。常见的絮凝剂分铁盐类、钠盐类和铝盐类等^[43],废水中残留的铁盐浓度小于 0.12mmol/L 时,对AnAOB的活性和相对丰度有较大的促进作用,而大于 0.75mmol/L 时则又立即抑制厌氧氨氧化活

性^[44]。低浓度的钠盐对短程硝化工艺没有影响,但废水中钠盐浓度大于 1g/L 时则会抑制AOB活性,影响 NO_2^- -N的积累^[45]。强氧化剂与水分子作用可产生 $\cdot OH$,其易与细菌的磷脂膜、蛋白质等反应,抑制细菌活性,其中AnAOB受 $\cdot OH$ 影响较大,低浓度即可造成显著的抑制^[46],严禁预处理后的废水中存在 $\cdot OH$,否则严重影响PN/A工艺的脱氮效率。综上,絮凝剂与强氧化剂投加种类和计量需要被严格把控,以防对后续PN/A工艺产生负面影响。

2.1.4 生物电化学系统预处理

生物电化学系统是一种利用酶或细胞代谢有机物产电能或产氢气的技术^[47]。生物电化学系统的代表有微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFC)和微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC),如图5和6所示。MFC工作原理是阳极表面的微生物在厌氧条件下将有机物催化氧化成电子、 H^+ 和 CO_2 ,电子通过外接导线、 H^+ 通过质子交换膜都传递到阴极,并将阴极溶解氧还原成水的降碳产电能过程^[48]。MEC原理则是在外接电源作用下,阳极表面的微生物将催化氧化有机物产生的电子和 H^+ ,传递到阴极,并还原成氢气的降碳产氢气过程^[49]。

生物电化学预处理既能将废水中有机物降解转化成电能或氢气,又可降低剩余污泥的产出,减少后续处理污泥的费用^[50]。该技术可去除废水中75%以上有机物和90%的悬浮物,随后 NH_4^+ -N

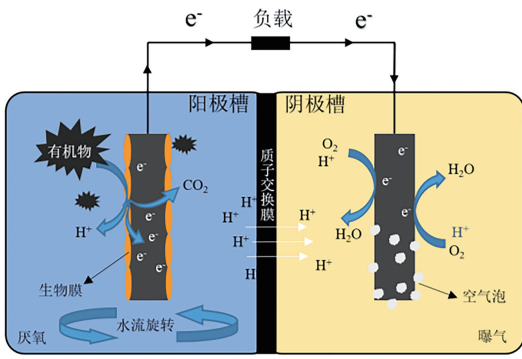


图5 双室微生物燃料电池示意图

Fig. 5 Schematic diagram of dual-chamber microbial fuel cell

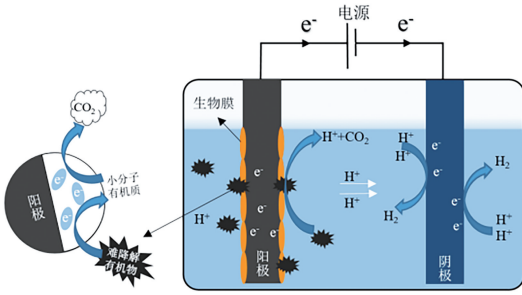


图6 单室微生物电解池示意图

Fig. 6 Schematic diagram of single-chamber microbial electrolysis cell

可以直接用PN/A工艺处理,在电流刺激作用,PN/A工艺的脱氮效果还能得到增强^[51,52]。Yang等^[53]指出生物电化学系统与PN/A工艺联用,去除废水COD的同时,也降低了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。相较于其他降碳方式,可减小对废水造成的二次污染问题^[54],有助于PN/A工艺脱氮系统的稳定性^[55]。

综上,高C/N比废水预处理方法存在各自的优缺点,相比之下,厌氧消化预处理工艺目前技术最成熟,由于其操作简单,运行成本较低,应用场景广泛,可处理大量、持续产生的高C/N比废水,在实际应用中更受欢迎;不足是反应时间相对较长。强化生物除磷降碳预处理有同时去除磷与碳的优点,可满足实际废水处理的需求;但该工艺操作难度较高,存在技术难度大,污泥龄矛盾等问题,在实际应用中需进一步发展与研究。化学强化初级预处理具有见效快、作用效果显著、针对性强、出水更稳定、效率高等优势,可用于难降解的有机废水;但缺点是成本高,容易引起二次污染,对废水水质的稳定性要求较高。生物电化学系统预处理具有产氢气或产电的功能,与PN/A工艺相耦合具有创新性,既能有效降低废水的有机物含量,产生的电能又可作用于AnAOB提高脱氮

效率,具有潜在的研究价值,目前还处于实验研究阶段。总之,在实际应用中优先使用厌氧消化预处理,若废水中存在大量难降解有机物时,优先采用化学强化初级预处理,若需将有机物转换为电能、氢气时,则可考虑使用生物电化学系统预处理。

2.2 抑制NOB并富集AOB对策

AOB和NOB都属于硝化细菌的范畴,但二者在生存环境和生理生态上稍有不同,可通过控制环境参数,如温度、溶解氧(DO)、pH或添加抑制剂等,抑制NOB活性并促进AOB生长,达到短程硝化促进厌氧氨氧化的目的^[56]。

2.2.1 控制温度

温度能够改变细菌的反应活化能和酶活性^[57]。多种细菌存在时,可通过调控温度筛选菌群。王亚宜等^[58]通过调整PN/A反应器的温度,发现在30~35℃可有效富集AnAOB和AOB,并抑制NOB的生长。其原因是在一定温度区间内,温度对细菌活性的影响与细菌的活化能呈正相关,活化能按大小排列:AnAOB>AOB>NOB,故随温度提高,AnAOB的活性提升最大,AOB次之,NOB最小。利用此机理可以有效抑制NOB。

然而有实验表明低温条件下也可实现短程硝化的稳定运行。Gilbert等^[59]研究了PN/A工艺受温度梯度的影响,提出低温有助于抑制NOB。当温度低于13℃时,NOB受抑制更明显,且NOB活性无法恢复。张功良等^[60]在11℃的条件启动短程硝化,实现了稳定的NOB抑制,且亚硝化率维持在95%以上。Tommaso等^[61]同样在低温(10℃)条件下成功稳定启动了PN/A工艺。综上,调控反应器温度可有效抑制NOB。

2.2.2 控制溶解氧浓度

低溶解氧和间接曝气相结合是实现富集AOB且抑制NOB的有效方法,原因有两方面:一方面废水处于低溶解氧状态时,AOB和NOB的细菌活性都会降低,但由于AOB的氧半饱和系数低于NOB,在低溶解氧环境下,相对NOB所受抑制较小,而NOB彻底不能“进食”,因此能够实现短程硝化反应;另一方面间接曝气时,微小的曝气量会被AOB菌所消耗,对AnAOB活性影响较小。所以低溶解氧和间接曝气相结合策略是PN/A工艺抑制NOB的重要手段。

Khanaki等^[62]研究表明DO为0.5mg/L时,可抑制NOB而不会抑制AOB。DO<1.0mg/L情

况下, AOB 的生长速率是 NOB 的 2.6 倍^[63]。此外, Xu 等^[64]研究间歇曝气的时长对 NOB 的抑制效果, 结果表明, DO 小于 0.5 mg/L, 且缺氧时间减少到 20 min 可以有效抑制 NOB 活性, 总氮的去除率可达到 85.4%, 相对于其他的间歇曝气时长脱氮率提高了近 40%。Chen 等^[65]对短程硝化过程的间歇曝气时长进行研究, 结果表明, 从曝气 (30 min) - 缺氧 (30 min) 的阶段开始, 逐渐缩短缺氧时间 (5 min 为一个阶段), 等到曝气 (30 min) - 缺氧 (15 min) 的阶段时, 短程硝化反应器的出水 NO_2^- -N 浓度从 19.96 mg/L 增加到 38.62 mg/L, 反应出 NOB 明显受到抑制。综上, 低溶解氧与间歇曝气相结合策略可成功富集 AOB 并抑制 NOB。

2.2.3 控制 pH

pH 对厌氧氨氧化的影响主要有两个方面; 一方面, pH 直接影响各种微生物周围环境, 进而影响各类微生物的酶活性^[66]; 另一方面, pH 通过影响游离氨、游离亚硝酸的浓度从而影响 AOB 与 NOB 的活性。AOB 生长的最佳 pH 在 7.9 ~ 8.5 之间, NOB 生长的最佳 pH 为 7.5 ~ 8.3。He 等^[67]发现, pH 是弱碱性时 NOB 活性被抑制, 有利于 NO_2^- -N 的积累。所以适当调节 pH 为弱碱性可有效抑制 NOB 的生长。

游离氨和游离亚硝酸对细菌都有毒害作用, 但 NOB 对游离氨和游离亚硝酸浓度的敏感度均高于 AOB。游离氨对 AOB 产生抑制的起始浓度为 10 mg/L, 对 NOB 产生抑制的起始浓度为 0.1 mg/L^[68]。此外, 游离亚硝酸浓度为 0.24 mg/L 时, 对 NOB 就有明显的抑制作用^[69], 而达到 1.35 mg/L 才开始对 AOB 产生抑制作用^[70]。因此, 可以通过调控适当的游离氨和游离亚硝酸浓度, 达到抑制 NOB 但不影响 AOB 活性的效果。综上, pH 控制在弱碱环境对厌氧氨氧化反应有利, 同时可以控制游离氨、游离亚硝酸的浓度来抑制 NOB 活性。

2.2.4 添加抑制剂

对 NOB 产生抑制作用的物质主要有硫化物、羟胺类、扑热息痛等。硫化物对 AOB 和 NOB 均有抑制作用, 其对 NOB 的影响更大^[71]。Erguder 等^[72]研究表明, 在原 NO_2^- -N 积累率仅仅 13% 的反应器中加入适当浓度的硫化物, 可将 NO_2^- -N 积累率提升到 75%。硫化物对 NOB 的抑制阈值低于对 AOB 抑制阈值, 使用该方法时要注意硫化物的使用量。

此外, 有研究表明羟胺对 NOB 的抑制效果明显高于 AOB 和 AnAOB^[73]。Li 等^[74]研究羟胺对 NOB 的抑制作用得出, 在羟胺浓度梯度增加 (2.5、3.5、4.5 mg/L) 的情况下, 当羟胺浓度为 4.5 mg/L 时, NO_2^- -N 积累率可达 93.3%, 证明 NOB 被明显抑制。Sui 等^[75]等在添加 2 mg/L 羟胺后, 对比等量其他抑制剂, 羟胺对 NOB 的抑制效果更稳定。Gao 等^[76]通过对三种体系 (流动污泥、颗粒污泥、生物膜) 进行一年的长期实验, 证明扑热息痛是一种有效的亚硝酸盐氧化抑制剂, 定量聚合酶链式反应 (qPCR) 和高通量测序结果显示, 硝化螺旋体菌受到抑制; PICURSt2 分析显示, 扑热息痛处理后硝化螺旋体的关键酶即亚硝酸氧化还原酶显著下调, 这可能也是三个系统中“短程硝化”启动的关键原因。综上, 通过投加抑制剂能实现 NO_2^- -N 的快速积累, 但需要注意投入外源物质是否造成的二次污染, 是否对 AnAOB 造成影响等问题。

综上, 抑制 NOB 并富集 AOB 对 PN/A 工艺至关重要, 它决定着是否有足够的 NO_2^- -N 供厌氧氨氧化反应。在实验或工程上, 抑制 NOB 的具体措施是将上述方法联合使用: 控制反应器温度在 35℃ 左右, 以间歇曝气的方式运行, 并在线检测 DO, 保持 DO 在 0.5 mg/L, 调控反应器进水的 pH, 以 8.3 ~ 8.5 之间为宜, 满足以上条件可达到抑制 NOB 的目的。若 NO_2^- -N 的积累较低, 则可考虑添加适当浓度的抑制剂如扑热息痛、硫化物或羟胺类来辅助抑制 NOB, 提高 NO_2^- -N 的积累率, 达到总氮的 56% 左右, 以保证厌氧氨氧化反应正常运行。

2.3 快速启动对策

快速启动厌氧氨氧化工艺是实现 PN/A 工艺快速启动及推广应用的前提, 研究表明只有活性污泥中 AnAOB 达到一定的丰度才能体现出厌氧氨氧化反应^[21]。促进 AnAOB 丰度快速增长有下列四种方法。

2.3.1 添加化学物质

通过加入化学物质增强 AnAOB 酶的活性, 可加快厌氧氨氧化工艺启动。已报道的增强 AnAOB 酶活性的物质包括金属离子、导电材料和部分矿物质。

Wang 等^[77]研究 Fe^{3+} 对厌氧氨氧化过程启动的影响, 4 个膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 反应器分别加入 0、0.04、0.08 和 0.14 mmol/L Fe^{3+} 。结果表

明, Fe^{3+} 显著提高了反应器的脱氮负荷和脱氮效率。高通量测序结果表明, Fe^{3+} 可促进 AnAOB 的富集, qPCR 分析结果显示, 厌氧氨氧化 16SrRNA 基因和功能基因 *hzsB* 的丰度增加, 且与 Fe^{3+} 的浓度呈正相关。Zhen 等^[44]在添加不同 Fe^{2+} 浓度的条件下, 对比三组反应器中厌氧氨氧化工艺启动快慢的情况。结果表明, 添加 $0.09\text{mmol/L Fe}^{2+}$ 的反应器能缩短近 2/7 的启动时间, 可能是适量的 Fe^{2+} 促使 AnAOB 血红素 c 的合成并提高了 N_2H_4 脱氢酶活性, 进而加快启动厌氧氨氧化工艺。

导电材料可以加快“厌氧氨氧化”的启动。研究表明, 接种传统活性污泥与不同浓度石墨烯启动厌氧氨氧化工艺时, 当石墨烯质量浓度为 100mg/L , 厌氧氨氧化工艺启动耗时由 67d 缩短至 49d^[78], 可能是由于石墨烯比表面积较大, 较好的电子传递能力, 并有很高的生物相容性, 可增强 N_2H_4 脱氢酶和亚硝酸盐还原酶的活性。

Li 等^[79]适量添加羟基磷灰石不但可以做到脱氮除磷, 还有助于加快启动 PN/A 工艺, 接种时反应器中的生物量较低, 然而 3 个月后生物量达到 3.7g/L , 脱氮负荷达到 $1.1\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, 脱氮效率达到 54.2%, 污泥中生物质增长速度和羟基磷灰石投加量的协调是实验成功的关键所在。王建芳等^[80]投加浓度为 30mg/L 的纳米铁, 43d 即可成功启动厌氧氨氧化, 这可能发生了铁氨氧化、厌氧氨氧化和硝酸盐依赖的铁氧化等综合反应, 且 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除由铁氨氧化和厌氧氨氧化过程共同作用的结果, 此外纳米铁会消耗水中的溶解氧生成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 可促进厌氧环境的形成, 为厌氧氨氧化提供更稳定性的反应条件。

2.3.2 添加物理场

Zhang 等^[81]等研究负压耦合直流电场对系统脱氮性能的影响, 7d 后与对照组相比总氮的去除率提高 43.2%, *Ca. Kuenenia* 的相对丰度从 51.9% 显著提高到 57.6%, 脲脱氢酶和脲合成酶的比活性也显著高于对照组。这些结果表明 AnAOB 的生长速率得到了适当加快。负压耦合直流电场在厌氧氨氧化的启动和长期稳定上具有巨大潜力, 发挥着积极作用。此外, 在固定床反应器接种传统活性污泥启动厌氧氨氧化工艺实验中, 当超声频率为 25kHz , 强度为 $0.2\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 作用时间 3min, 与对照组相比, AnAOB 最大比活性提高了 20.95%^[82]。在填有无纺布填料的固定床反应器外设置 60mT 强度的永久磁场, 可使厌氧

氨氧化工艺启动周期缩短 1/4^[83]。Zhu 等^[84]研究结合振动技术的新型厌氧氨氧化工艺时发现, 当两组反应器的脱氮负荷都达到 $1\text{kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 实验组比对照组用时缩短了 2/3。综上, 电场、压强、磁场和超声波可能具有改善生物膜的通透性、提高微生物的新陈代谢和生化反应速度的作用。物理场可刺激生物酶活性, 促使 AnAOB 产生更多胞外聚合物, 或减弱对代谢酶活性的抑制, 进而加快 AnAOB 活性与生长速率。

2.3.3 添加厌氧氨氧化污泥

研究表明, 通过驯化活性污泥的方式来启动厌氧氨氧化工艺时, 在活性迟滞阶段投加 AnAOB 污泥可加快启动的速率, 接种新鲜厌氧氨氧化污泥启动实验所用时间最短, 接种储藏厌氧氨氧化污泥启动实验时长次之, 接种厌氧产甲烷污泥启动实验所用时间最长^[85]。与接种其他活性污泥相比, 接种厌氧氨氧化污泥能更快启动厌氧氨氧化工艺^[86]。此外, Guo 等^[87]通过接种高氯酸盐还原污泥和少量厌氧氨氧化污泥(体积比 50:1)实现了快速启动厌氧氨氧化工艺, 原因在于接种的两种污泥产生了正协同效应, 促进厌氧氨氧化的生态发展, 最终实现厌氧氨氧化的快速启动。直接接种厌氧氨氧化污泥或添加部分 AnAOB 污泥是快速启动厌氧氨氧化工艺的可行方案。

2.3.4 提供适宜的生长环境

PN/A 工艺易受外界因素如温度、pH 和溶解氧等的影响。当反应器满足 AnAOB 的最佳生长条件时, 可加快 AnAOB 的生长繁殖, 达到快速厌氧氨氧化工艺的目的^[88]。

AnAOB 的最适合生长温度在 30°C 左右, 在高于 45°C 之后, AnAOB 细胞裂解, 发生不可逆的失活^[6]。王思凡等^[89]研究得出, 厌氧氨氧化颗粒污泥在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 性能最佳。AnAOB 适合生长的 pH 在 8.0 左右, 杨洋等^[90]研究发现, pH 为 8.3 时 AnAOB 的活性最大。AnAOB 是厌氧微生物, 但在微氧环境下也可以生存。郑平等^[91]研究发现, AnAOB 能在氧分压低于 5% 氧饱和环境下生存, 如果高于该值, AnAOB 的活性受到可逆性抑制。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是厌氧氨氧化反应不可缺少的底物, 初期驯化时两种进水浓度应控制在 100mg/L 以下为宜, 且两者浓度比最合适的比值是 $1:1.32$ ^[92]。

综上, PN/A 工艺快速启动的重点在于快速“厌氧氨氧化”。添加化学物质和外设物理场的

优点是能在原活性污泥中加快富集 AnAOB, 实现快速启动 PN/A 工艺。采用添加化学物质的方法时需要特别注意添加量, 避免添加过量导致 AnAOB 抑制或造成水体二次污染, 外设物理场则存在反应器设计困难和日常维护繁琐的不足。添加含高丰度 AnAOB 的活性污泥是最直接高效的方式, 能极大缩短启动时间, 由于高丰度的 AnAOB 污泥较难培养, 成本高, 故更适用于前期小试实验的启动。因此在实际工程上, 为降低工艺启动成本, 可在污泥中接种少量厌氧氨氧化污泥后, 结合添加化学物质或外设物理场的方法, 快速启动 PN/A 工艺。

3 总结与展望

本文根据前人研究总结出通过四种预处理工艺, 可降低废水中 C/N 比, 避免反硝化细菌过多繁殖, 为 PN/A 工艺处理高 C/N 比废水提供了可能。通过控制温度、溶解氧、pH 和添加合适抑制剂等措施, 能有效抑制 NOB 的活性。通过向反应器中加入微量化学物质、施加物理场、投加高活性厌氧氨氧化污泥等, 可加快厌氧氨氧化工艺启动。然而, 要实现 PN/A 工艺的推广以及大规模工程应用, 仍需要深入研究。

(1) 如何稳定抑制 NOB 仍有待深入研究。目前关于 NOB 抑制措施, 大多停留在操作策略的优化层面, 未来应多从微生物细胞学或传质机理上深入研究 NOB 菌的抑制机制, 进一步优化 PN/A 工艺参数。

(2) 成分复杂的实际废水对 PN/A 工艺的影响仍有待深入研究。实际废水可能包含多种干扰 AnAOB 活性的物质, 例如, 重金属、有机物、抗生素或环境内分泌干扰物等, 利用细菌的抗性机制或预处理方法, 减少对 PN/A 工艺的抑制效果, 对未来 PN/A 工艺处理实际废水有重大意义。

(3) 除磷工艺与 PN/A 工艺的联合仍有待深入研究。研究表明除磷工艺与 PN/A 工艺的联合时, 会相互影响去除磷与氮的效果, 探究出厌氧氨氧化污泥耦合生物诱导除磷的关键控制因素, 展开对功能微生物细胞内外储能物质的定性定量分析, 以及促进两类菌的种群和谐共生仍有待深入研究。

参 考 文 献

- [1] 李权, 王少坡, 李博洋, 等. 水处理技术, 2018, 44(7): 10~16.
- [2] Xie G J, Cai C, Hu S H, et al. Environ. Sci. Technol., 2017, 51(2): 819~827.
- [3] 汪涛, 张沙, 刘鹏霄, 等. 工业水处理, 2016, 36(9): 7~11.
- [4] 马金元, 左陆坤, 李华宇, 等. 中国环境科学, 2017, 37(3): 925~931.
- [5] 王永磊, 刘宝震, 张克峰. 山东建筑大学学报, 2016, 31(3): 259~269.
- [6] 王建辉, 游庆国, 申渝, 等. 环境化学, 2021, 40(4): 1216~1231.
- [7] Miao Y Y, Peng Y Z, Zhang L, et al. Chem. Eng. J., 2018, 334: 664~672.
- [8] Huang X L, Gao D W, Tao Y, et al. Chem. Eng. J., 2014, 253: 402~407.
- [9] Xiu Y, Ao Y, Yang L, et al. Water Sci. Technol., 2023, 87: 1130~1143.
- [10] Yue X, Xu Z A, Wu H Y, et al. Biochem. Eng. J., 2022, 191: 108773.
- [11] He C H, Ren X S, Xu G Q, et al. Water Environ. Federat., 2021, 100: 1~10.
- [12] Ma J, Li J, Zhang Z M, et al. Bioresource Technol., 2022, 348: 126756.
- [13] Chang B A, Bao J G, Du J K, et al. Bioresource Technol., 2021, 341: 125730.
- [14] Zhang X J, Chen T, Chen Z, et al. Chemosphere, 2018, 210: 1185~1192.
- [15] Du L F, Cheng S J, Hu Y Q, et al. Bioresource Technol., 2018, 267: 84~92.
- [16] 杨庆, 程蓉, 刘秀红, 等. 环境工程学报, 2022, 16(3): 775~787.
- [17] Zhang M, Wang S Y, Ji B, et al. Sci. Total Environ., 2019, 692: 393~401.
- [18] Parthasarathi C, Krushna V, Darwin R, et al. Marine Pollut. Bull., 2014, 81(1): 282~288.
- [19] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1998, 50(5): 589~596.
- [20] 张星星, 王昕竹, 吴鹏, 等. 水处理技术, 2020, 46(11): 16~23.
- [21] Strous M, Pelletier E, Mangenot S, et al. Nature, 2006, 440(7085): 790~794.
- [22] Fernandez I, Dosta J, Alvarez J M. Desalinat. Water Treat., 2016, 57(57): 27890~27898.
- [23] Susanne L, Akihiko T, F S B. Water Res., 2008, 42(4): 1102~1112.
- [24] Mccarty P L. Environ. Sci. Technol., 2018, 52(7): 3835~3841.
- [25] Zhang B W, Zhao J, Zuo J, et al. J. Environ. Sci., 2019, 75(1): 193~200.
- [26] Taylor P, Jones C L W, Laubsche R K. J. Water Process Eng., 2020, 40: 101797.
- [27] Xu G H, Chen S H, Shi J W, et al. J. Hazard. Mater., 2010, 180(1): 340~346.

- [28] 童文锦, 孙水裕, 郑莉, 等. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 133~135.
- [29] 曾燕玲, 秦永丽, 黄清辉, 等. 环境污染与防治, 2021, 43(12): 1506~1512.
- [30] Appelst L, Degreve J, Vander B, et al. *Bioresource Technol.*, 2010, 101(15): 5743~5748.
- [31] Alleman J E, Kim B J, Quiver D M, et al. *Water Sci. Technol.*, 1994, 30(3): 63~72.
- [32] Heo N H, Park S C, Lee J S, et al. *Water Sci. Technol.*, 2003, 48(8): 211~219.
- [33] Ternes T A, Stube R J, Herrmann N, et al. *Water Res.*, 2003, 37(8): 1976~1982.
- [34] Snyder S A, Wert E C, Hexing D J, et al. *Ozone-Sci. Eng.*, 2006, 28(6): 445~460.
- [35] Schaefer C E, Lavorgna G M, Webster T S, et al. *Water Sci. Technol.*, 2017, 17(2): 526~536.
- [36] 潘维, 莫创荣, 李小明, 等. 环境科学学报, 2011, 31(4): 785~790.
- [37] 吕浩田, 卞晓崢, 黄健平, 等. 河南化工, 2022, 39(4): 1~4.
- [38] Ma B, Zhang S J, Zhang L, et al. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(17): 8331~8334.
- [39] Yang Y Y, Zhang L, Shao H D, et al. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2017, 11(2): 1~6.
- [40] Diamantis V, Verstraete W, Eftaxias A, et al. *Water Sci. Technol.*, 2013, 67(6): 1188~1193.
- [41] 聂发辉, 李文婷, 刘玉清. 水处理技术, 2015, 41(1): 70~72.
- [42] Luo J C, Gao Y J, Song T H, et al. *Water Sci. Technol.*, 2021, 83(10): 2327~2344.
- [43] Zhao Y X, Gao B Y, Cao B C, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185(2/3): 1536~1542.
- [44] Bi Z, Qiao S, Zhuo J T, et al. *Bioresource Technol.*, 2014, 170: 506~512.
- [45] Aslan S, Simsek E. *Bioresource Technol.*, 2012, 118: 24~29.
- [46] 张东峰. 羟基自由基灭菌与降解有机环境污染物机理研究. 河北科技师范学院硕士学位论文, 2013.
- [47] Slate A J, Whitehead K A, Brownson D C, et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, 101: 60~81.
- [48] 刘嘉润, 何怡静, 乔宇, 等. 上海师范大学学报, 2023, 52(01): 110~117.
- [49] 王静, 蒋明, 李天国, 等. 工业水处理, 2022, 42(05): 26~33.
- [50] Stefanos G E, Irini A F, Roshanak R K, et al. *Environ. Res.*, 2023, 229: 115843.
- [51] Ge Z, He Z. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2016, 2(2): 274~281.
- [52] Li W W, Yu H Q, He Z. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 7(3): 911~924.
- [53] Yang Y L, Li X J, Yang X L, et al. *Bioresource Technol.*, 2017, 238: 22~29.
- [54] Wang D J, Liu H J, Liu R Q, et al. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(23): 10803~10809.
- [55] Meyer R L, Zeng R J, Giugliano V, et al. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2005, 52(3): 329~338.
- [56] Peng Y Z, Zhu G B. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, 73(1): 15~26.
- [57] Mariusz T, Grzegorz C, Aleksandra Z B. *Chemosphere*, 2017, 182: 203~214.
- [58] 王亚宜, 黎力, 马骁, 等. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1362~1374.
- [59] Glibert E M, Agrawal S, Karst S M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(15): 8784~8792.
- [60] 张功良, 李冬, 张肖静, 等. 中国环境科学, 2014, 34(3): 610~616.
- [61] Tommaso L, Robbert K, Charlotte V. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(14): 7874~7880.
- [62] Keisuk H, Chalermra W, Shinichiro O. *Water Res.*, 1990, 24(3): 297~302.
- [63] Tokutomi T. *Water Sci. Technol.*, 2004, 49(5~6): 81~88.
- [64] Xu Z Z, Zhang L, Gao X J, et al. *Chemosphere*, 2020, 261: 127670.
- [65] Chen Y Z, Zhao Z C, Liu H, et al. *Chemosphere*, 2020, 245: 125650.
- [66] Park S, Bae W, Chung J, et al. *Process Biochem.*, 2007, 42(12): 1671~1676.
- [67] He Y L, Tao W D, Wang Z Y, et al. *J. Environ. Manag.*, 2012, 110: 103~109.
- [68] 韩晓宇, 张树军, 甘一萍, 等. 环境科学, 2009, 30(3): 809~814.
- [69] Baw W, Baek S, Chung J, et al. *Biodegradation*, 2001, 12(5): 359~366.
- [70] Wang Q L, Ye L, Jiang G M, et al. *Water Res.*, 2014, 55: 245~255.
- [71] Noriega G, Mateo O, Macia A, et al. *J. Environ. Manag.*, 2020, 274: 111191.
- [72] Eeguder T H, Vlaeminck S E, Verstraete W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(23): 8715~8720.
- [73] Owaes H M, Sheena K. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2022, 97(8): 2186~2195.
- [74] Li J, Zhang L, Liu J, et al. *Bioresource Technol.*, 2019, 294: 122183.
- [75] Sui Q W, Wang Y Y, Wang H Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2020, 707: 135648.
- [76] Cui Y C, Gao J F, Wu Z J, et al. *Chem. Eng. J.*, 2023, 454: 140139.
- [77] Wang H Y, Peng L, Mao N J, et al. *Bioresource Technol.*, 2021, 320: 124326.
- [78] Yin X, Qiao S, Zhou J T, et al. *Chem. Eng. J.*, 2016, 283: 160~166.
- [79] Shen J H, Qin Y, Li Y Y, et al. *Bioresource Technol.*, 2022, 347: 126~692.

- 2019, 552: 179~185.
- [32] Xu Y, Tu W, Zhang B, et al. *Adv. Mater.*, 2017, 29(11): 1605957.
- [33] Wang C, Yang H, Zhang Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(18): 6099~6103.
- [34] Wu Z P, Shan S, Xie Z H, et al. *ACS Catal.*, 2018, 8: 11302~11313.
- [35] Wang C, Yang H, Zhang Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(18): 6099~6103.
- [36] Liu S, Wang Z, Zhou S, et al. *Adv. Mater.*, 2017, 29(31): 1700874.
- [37] 吕振春. *广州化工*, 2021, 49(7): 10~13.
- [38] 叶朕, 罗皓霖, 江治, 等. *分子催化*, 2023, 37(02): 174~186.
- [39] Huang G, Niu Q, He Y, et al. *Nano Res.*, 2022, 15(9): 8001~8009.
- [40] Li P, Zhang X, Hou C, et al. *Appl. Catal. B*, 2018, 238: 656~663.
- [41] Luo C, Yang T, Huang Q, et al. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1303.
- [42] Duan B, Mei L. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2020, 575: 265~273.
- [43] Kumar A, Ananthkrishnan R. *Green Chem.*, 2020, 22(5): 1650~1661.
- [44] Majhi J, Dhungana R K, Rentería-Gómez N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(34): 15871~15878.
- [45] Dai Y, Poidevin C, Hernández C O, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(14): 5788~5796.
- [46] Wang H, Yan J, Chang W, et al. *Catal. Commun.*, 2009, 10(6): 989~994.
- [47] Chen P, Guo Z, Liu X, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(47): 27074~27080.
- [48] Xiao Q, Sarina S, Waclawik E R, et al. *ACS Catal.*, 2016, 6(3): 1744~1753.
- [49] Yoon H S, Ho X H, Jang J, et al. *Org. Lett.*, 2012, 14(13): 3272~3275.
- [50] 高峰, 贲莹, 杨秀娜, 等. *当代石油石化*, 2022, 30(08): 22~27.
- [51] Veisi H, Joshani Z, Karmakar B, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 172: 104~113.
- [52] Sabnis S S, Gogate P R. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, 54: 198~209.
- [53] Dalvi S V, Yadav M D. *Ultrason. Sonochem.*, 2015, 24: 114~112.
- [54] Wang T, Li X, Dong J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59(18): 8805~8812.
- [55] Shen S, Xia G, Jiang Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2018, 19(1): 320~327.
- [56] Xiong Y, Deng N, Wu X. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 285: 120321.
- [57] Jiang H, Yang K, Zhao X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 143(1): 390~398.
- [58] Wilbraham L, Mehr S H M, Cronin L. *Acc. Chem. Res.*, 2020, 54(2): 253~262.
- [59] Tomas H, Nisar A. *Chem. Sci.*, 2020, 11(44): 11973~11988.
- [60] Mok N Y, Chadwick J, Kellett K A B, et al. *J. Med. Chem.*, 2013, 56(5): 1843~1852.
- [61] 李芬, 屠雪英, 归丽丽, 等. *化工管理*, 2020(36): 181~182.

(上接第 217 页)

- [80] 王建芳, 贺志豪, 李星燃, 等. *环境工程学报*, 2023, 17(3): 1024~1032.
- [81] Li D, Dang Z X, Zhang J, et al. *J. Environ. Manage.*, 2022, 315: 115167.
- [82] 张典典, 汪涛, 邵敬敬, 等. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1356~1363.
- [83] Liu S T, Yang F L, Meng F G, et al. *J. Biotechnology*, 2008, 138(3): 96~102.
- [84] Zhang K, Yang B, Ma Y G, et al. *Bioresource Technol.*, 2018, 256: 277~284.
- [85] 杨瑞丽, 王晓君, 吴俊斌, 等. *环境工程学报*, 2018, 12(12): 3341~3350.
- [86] 闫刚, 李田, 徐乐中, 等. *环境科学*, 2017, 38(10): 4324~4331.
- [87] Wang T, Liu Y M, Guo J B, et al. *Biochem. Eng. J.*, 2020, 164: 107784.
- [88] 魏彩莹, 张静, 任露露, 等. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(3): 671~680.
- [89] 王思凡, 刘雨馨, 王建芳, 等. *环境工程学报*, 2022, 16(7): 2436~2446.
- [90] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. *环境科学*, 2006, 27(4): 691~695.
- [91] 郑平, 张蕾. *浙江大学学报*, 2009, 35(5): 473~481.
- [92] 王莹, 杨开亮, 王博, 等. *水处理技术*, 2019, 45(7): 6~12.