文章编号: 0253-374X(2020)08-1169-10

DOI: 10. 11908/j. issn. 0253-374x. 20161

铁对厌氧氨氧化过程及其微生物群落的影响

谢 丽1,2. 何莹莹1,2. 陆 熙1,2. 卜 凡1,2. 张艺蝶1,2

(1. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:从电子传递机制、微生物活动和影响因子等角度出发,综述铁对厌氧氨氧化过程的影响。结果表明,不同价态的铁作为电子受体或电子供体生成厌氧氨氧化底物促进反应,且产生铁氨氧化(Feammox)、硝酸盐依赖型亚铁氧化反应(nitrate—dependent ferrous iron oxidation, NAFO)等不同反应。同时铁元素对厌氧氨氧化过程中功能微生物富集、血红素含量提升及颗粒化过程均有促进作用,从而明显提升对厌氧氨氧化工艺的处理效果。并总结了最佳的铁投加状态,铁元素加强厌氧氨氧化过程中的最适温度、pH值,为后续的铁元素加强厌氧氨氧化过程的研究提供参考。

关键词: 厌氧氨氧化;铁;电子传递;作用机制;影响因素 中图分类号: X703.1 **文献标志码**: A

Effect of Iron on Anammox Process and Microbial Community: A Review

 $\it XIE Li^{1,2}, HE Yingying^{1,2}, LU Xi^{1,2}, BU Fan^{1,2}, ZHANG Yidie^{1,2}$

(1. Key Laboratory of Yangtze Water Environment of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: This paper reviews the effects of iron on anammox process from the perspectives of electron transfer mechanism, microbial activities, and influencing factors. The results show that the iron with different valence statesas electron acceptor or electron donor canpromoteanammox by generating substrate and producing different reactions, such as Feammox and nitrate-dependent ferrous iron oxidation (NAFO). Meanwhile, iron element can promote the enrichment of functional microorganisms, the increase of heme c, and the granulation process, thus obviously improving the treatment effect of Anammox process. This paper also summarizes the optimal parameters such as iron dosing

state, temperature, and pH in the process of ironenhanced Anammox, which can provide reference for future study of iron-enhanced anammox.

Key words: anammox; iron; electron transfer; biochemical mechanism; impact factor

水体中过量的氮元素将导致富营养化,从而造成生态失衡,影响人类的身体健康。随着环境保护观念的深入,含氮废水处理受到了广泛关注[1]。城市污水处理厂中的高浓度氨氮废水的处理成为水污染治理的关键。传统的硝化反硝化脱氮工艺需要曝气或外加碳源,造成能源消耗。近年来,厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation,缩写为 anammox)作为一种经济高效、能耗低且脱氮效能高的新型工艺,已逐步应用于实际废水处理。厌氧氨氧化是指在厌氧或者缺氧的条件下,以碳酸盐作为碳源,以氨氮(NH_4^+-N)作为电子供体,与亚硝酸盐(NO_2^-N)反应生成氮气(N_2)的过程[2]。此过程化学反应式如下:

$$NH_4^+ + 1.32NO_2^- + 0.13H^+ \rightarrow 1.02N_2 + 0.26NO_3^- + 2.03H_2O$$
 (1)

但是 anammox 工艺的成功运行面临许多挑战,例如反应条件较为苛刻、菌种世代周期长、反应器启动时间长等^[3]。随着研究者对 anammox 过程的反应机制及代谢机理研究,发现很多物质(例如含氧阴离子、过渡金属以及有机质等)在厌氧条件下都可以作为电子受体与NH₄+进行反应,包括三价铁离子(Fe(III))^[4]、四价态锰离子(Mn⁴⁺)^[5]、硫酸根(SO₄²⁻)^[6]和有机酸^[7]等,anammox 菌只能利用 NO₂ 作为电子受体导致厌氧氨氧化工艺的应用受到严重制约,这些电子受体的发现使厌氧氨氧化受到更加广泛的应用。

收稿日期:2020-05-07

铁元素是地球上含量较多的元素之一,目前不少研究均围绕铁的厌氧氨氧化展开。由于铁的形态有不同的形式,如Fe(0)、Fe(II)、Fe(III)、纳米铁、铁氧化物等,涉及到不同的厌氧氨氧化反应机制,对氮的利用和转化也会存在差异,对控制条件也有不同要求[8+9]。2019年,吕冉等探讨过铁对废水微生物脱氮的影响,总结硝化、反硝化、同步硝化反硝化以及厌氧氨氧化等多个方面,但单独针对厌氧氨氧化的总结较少[10]。钟小娟等则从铁氨氧化(ferric ammonium oxidation, Feammox)的角度综述了其发展进程、发生机制和生态意义。因此本文从厌氧氨氧化的角度出发,综述铁对厌氧氨氧化的反应机理、微生物、颗粒化过程、条件控制的变化,并探讨其对N2O排放的影响,从而为以后铁强化厌氧氨氧化提供理论依据和技术支撑。

1 铁对厌氧氨氧化反应的电子传递机制

研究推断,厌氧氨氧化菌体内存在铁蛋白,铁蛋白可作为储存颗粒为血红素提供铁,血红素作为细胞的电子传递中心,因此铁在电子传递链中起到重

要作用 $^{[11-12]}$ 。铁作为厌氧氨氧化过程中电子传递载体的活性中心,可通过还原态Fe(0)、还原态Fe(II)、氧化态Fe(III)的氧化还原过程以及氧化态Fe(III)直接替代厌氧氨氧化反应电子受体来实现电子的传递,促进厌氧氨氧化反应进程(图1)。铁元素的加入产生了新的反应过程,如Feammox、硝酸盐依赖型亚铁氧化反应(nitrate-dependent ferrous iron oxidation,NAFO),对 N_2O 的排放产生不同的影响,改变原来厌氧氨氧化的电子传递机制。同时研究利用 ^{15}N 同位素示踪法探索铁在厌氧氨氧化过程中氮元素的反应途径 $^{[8.13-14]}$,为厌氧氨氧化的电子传递过程提供依据。

1.1 Fe(III)及其氧化物作为电子受体在厌氧氨氧 化过程中的作用

2006 年,Sawayama 首次提出铁氨氧化Feammox的概念,Fe(III)还原菌利用碳酸根为碳源,以Fe(III)-EDTA作为电子受体,氧化氨氮生成亚硝酸盐^[15]。铁氨氧化现象在河岸湿地土壤^[13]、热带旱地土壤^[16]、水稻田^[17]均有发现。相较于厌氧氨氧化过程,Feammox过程减少了N₂O的排放,并且拓宽了胞外电子传递领域^[18]。Zhou等研究发现Feammox 过程中以蒽醌-2,6-二磺酸酯

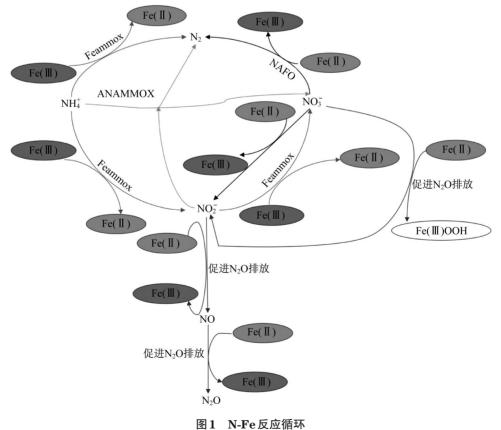


Fig.1 N-Fe reaction cycle

(anthraquinone-2,6-disulfonate, AQDS)为电子穿梭体能同时促进氨氮的转化和铁离子的循环^[19]。 Yang等同样发现 AQDS-Fe₂O₃体系的脱氮效率(82.6%)高于不添加 AQDS 的 Fe₂O₃体系^[20]。 ADQS作为Feammox菌的电子穿梭体,通过还原体和氧化体的变化传递电子,促进Feammox的反应进 程(图2)[18-19]。

氧化态 Fe(III)不但可以直接代替亚硝酸盐氮进行 Feammox 过程^[4,21],也可以氧化氨氮生成亚硝酸盐氮进行厌氧氨氧化过程,可表示为式(2)^[4]。

$$6Fe^{3+} + 2H_2O + NH^{4+} \rightarrow 6Fe^{2+} + 8H^+ + NO_2^-$$

(2)

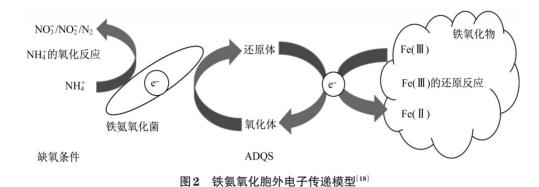


Fig.2 Model of extracellular electron transport for Feammox^[18]

1.2 **Fe**(**II**)作为电子供体在厌氧氨氧化过程中的作用

Fe(II)作为电子供体,可以在 anammox 菌作用下,将硝酸盐还原为亚硝酸盐,称为 NAFO 反应。NAFO 很早以前在水稻田^[22]、活性污泥^[23]等不同地方均有被发现,其对环境中的 N和铁循环都有影响。研究证明, anammox 菌可利用 Fe(II)和硝酸盐氮生成 Fe(III)和氮气^[14], Shu等研究发现还原态 Fe(II)利用硝酸盐氮生成亚硝酸盐氮或 Fe(III),为厌氧氮氧化和铁氨氧化过程提供充足的底物,可表示为式(3)^[24]。另外有研究者们发现,在 Fe(II)存在且亚硝酸盐氮浓度升高的系统中,铁的化学氧化可能是N₂O形成的重要原因^[24-25]。其反应方程式如下:

$$2Fe^{2+} + NO_3^- + 3H_2O \rightarrow 2FeOOH(s) +$$

$$NO_2^- + 4H^+$$
 (3)

$$NO_2^- + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O$$
 (4)
 $NO + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5N_2O + 0.5H_2O$ (5)

因此 Fe(II)的加入将导致 N_2O 的排放量增加。 Zhang 等进一步研究知,在 anammox 反应器中 N_2O 排放量与注入 Fe(II)浓度呈正相关。适量 Fe(II)应 控制在 0.25mL·L⁻¹(约 0.5mg·L⁻¹)以下能保证 N_2O 的排放量不再增加。通过计算推测,至少 60% 的 N_2O 排放来自其他来源, $Nitrosomonas\ sp.$ ENI-11可能就是 N_2O 产生另一个原因 [26]。目前关于铁对 N_2O 的排放研究较少,关于其促进 N_2O 的排放的原因有待进一步探讨。

1.3 Fe(0)作为电子供体在厌氧氨氧化过程中的作

Fe(0)具有很强的还原性,在非生物环境下,硝酸盐可以被Fe(0)还原成亚硝酸盐,最终还原成氨氮,可表示为式(6)^[27]。

NO₃⁻+10H⁺+4Fe→NH₄⁺+3H₂O+4Fe²⁺(6) 同时在生物环境下,细菌可以通过硝化氮异化还原成铵(dissimilatory nitrate reduction to Ammonia, DNRA)将硝酸盐转为氨氮^[28]。周健等在 anammox 菌利用Fe(0)还原硝酸盐脱氮的研究中,发现反应器中氨氮和亚硝酸盐的积累基本很难被检测到,推测Fe(0)通过化学还原反应生成亚硝酸盐和氨氮,从而厌氧氨氧化菌利用亚硝酸盐和氨氮为底物生成氮气^[29]。Bi等人利用测定DNRA过程的功能基因nrfA,更加确定硝酸盐可以通过生物异化作用和化学还原作用2条路径生成氨氮,最后可以通过厌氧氨氧化反应生成氮气,完成脱氮过程(图3)^[30]。

近年来,纳米Fe(0)在废水处理中的应用日益 广泛^[31]。纳米Fe(0)具有更小的粒径和更大的比表 面积,容易扩散到细胞之间。但是由于独特的大小 形状使其对细菌可能产生毒性,包括蛋白质失活、 DNA破坏等^[32-33]。研究发现,纳米Fe(0)对厌氧氨 氧化过程中的作用机制与Fe(0)并无太大差别^[34], 但是由于纳米Fe(0)具有更强的还原性,因此降低 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的效果更佳^[35-36]。

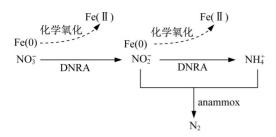


图3 厌氧氨氧化菌微生物利用零价铁还原硝酸盐为氮气体 系元素转化推测^[30]

Fig. 3 Deduced nitrate transformation pathway in reaction between nitrate and ZVI driven by anammox microbes^[30]

2 铁对厌氧氨氧化微生物的影响

微生物是厌氧氨氧化过程的重要部分,大量的研究者们从微生物及其酶的改变出发,探索铁对厌氧氨氧化微生物的影响,结合定量PCR(quantitative PCR, qPCR)^[37-38]、实时荧光定量PCR^[39]、荧光原位杂交技术(fluorescence in situ hybridization, FISH) ^[4]、高通量测序^[40]等研究技术,研究厌氧氨氧化微生物的群落结构、基因组和细胞色素 c等。铁作为微生物生长的重要元素,可以促进功能微生物群落的富集,提高微生物的脱氮能力。同时铁作为血红素 c的组成部分,有利于功能酶的形成,但是关于酶的研究目前还较少。最后,铁也积极影响微生物颗粒化,加速颗粒污泥的形成,调整颗粒污泥的粒径,促进整个厌氧氨氧化反应。

2.1 铁对厌氧氨氧化体系中微生物活动的影响

Erdim等发现投加纳米 Fe(0)后, anammox 菌占细菌总数的 $91\%\sim92\%$,说明纳米 Fe(0)对 anammox菌的生长有促进作用[35]。Guo等研究也发现, $Fe(0)(1\ 000mg\cdot L^{-1})$ 的加入可以释放 Fe(II)和 Fe(III)离子,降低水中溶解氧 $(0.1\sim0.3mg\cdot L^{-1})$ 和氧化还原电位 $(75\sim176mV)$,调节生境 pH值,抑制亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)的生长,并有利于 anammox 菌和氨氮化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)的活性, $1000mg\ Fe(0)\cdot L^{-1}$ 的实验组中 anammox 菌量增加了约54%[8]。李健敏等发现投加 Fe(II)或 Fe(III)均可提高厌氧氨氧化菌和反硝化菌丰度,并降低 NOB的丰度,但与 Guo等的研究不同的是,实验结果表明 Fe(II)或 Fe(III)会抑制 AOB的活性[39],因此可以看出铁的投加对 AOB的效果还不确定,跟 AOB的种类有关。

Tao 和同事研究证明加入Fe(III)(0.04mmol·

L-1)后, anammox 菌的活性略有提高(12%), 但在高浓度(0.3mmol·L-1)的 Fe(III)时, 活性受到严重抑制(61%)^[41]。 Zhang等研究也发现, Fe(II)1~5mg·L-1对厌氧氨氧化活动有明显的促进作用, 但当逐渐增加 Fe(II)浓度从 10mg·L-1 到 50mg·L-1 时, anammox 菌的相对丰度从最初的 35.46%下降到11.04%, 经过长期驯化后逐渐回升到19.39%, 证明高浓度的 Fe(II)对厌氧氨氧化体系有可逆的抑制作用,不可逆抑制侧侧值为 50mg·L-1, Candidatus Kuenenia 是主要的 anammox 菌^[42]。 因此适宜的铁离子浓度有利于 anammox 菌的活动, Gao等研究证明合理的 Fe(II)/Fe(III)浓度维持较高聚集酰基高丝氨酸内酯(AHLs), 在 anammox 菌细菌中,诱导信号阈值可以快速传递,加强细菌活性^[43]。

2.2 铁对厌氧氨氧化体系中酶的影响

血红素c是anammox菌中某些功能酶的重要组 成部分,如肼合成酶(hydrazine synthesis, HZS)、肼 脱氢酶(hydrazine dehydrogenase, HDH)等,见图4 (图中Nir,为亚硝酸盐还原酶,Nar为硝酸盐氧化还 原酶)[44],而厌氧氨氧化菌吸收铁离子合成血红素 c^[45],因此铁对厌氧氨氨氧化的酶系统有重要影响。 Liu和Ni研究表明,当Fe(II)浓度从0.03mmol·L-1 增加到 0.09 mmol·L-1,有利于促进 anammox 菌的生 长速率和血红素 c 的合成, anammox 菌的比生长率 从 0.118d⁻¹增长到 0.172 d^{-1[46]}。张黎等也发现,当 Fe(II)浓度为0.085mmol·L-1时,样品中的亚铁血红 素含量达到 0. 143μmol·mg⁻¹, 是对照组的 2. 04 倍[47]。Bi 和他们的团队通过多次研究均发现适当增 加Fe(II)有利于血红素c的合成,提高HDH的活性。 在Fe(II)浓度为0.09mmol·L·1时,HDH的活性分别 是 0. 03mmol·L⁻¹和 0. 06mmol·L⁻¹的 1. 42 倍和 1. 20 倍[48]。Zhang等在新型铁电极 anammox 反应器强化 脱氮的研究中发现,Fe(II)作为铁阳极腐蚀的产物, 促进了血红素 c 的合成,加强了脱氮酶系统的作 用^[49]。因此Fe(II)被认为是加速 anammox 工艺启 动周期的内在因素。但是当Fe(II)浓度升高到 0.18mmol·L⁻¹时,会对 anammox 细菌造成不良影 响,进一步恶化脱氮性能[38]。因此适宜的Fe(II)浓 度才能有利于厌氧氨氧化过程的进行。

2.3 铁对厌氧氨氧化体系中微生物颗粒化的影响

颗粒污泥因其优良的沉降能力和生化反应性能,广泛地应用于厌氧系统。目前关于厌氧氨氧化颗粒污泥的研究很多,与絮状污泥和生物膜比较,颗

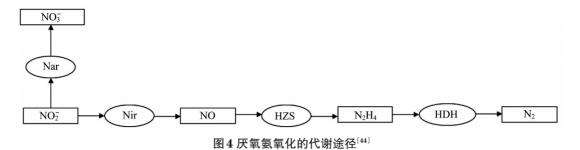


Fig.4 Metabolic pathways of anammox bacteria^[44]

粒污泥的平均脱氮效率最高,达到81.1%,絮状污泥脱氮效率最低,为74.1%^[50]。因此颗粒污泥的粒径大小、微生物群落沿内核的分布等均成为决定厌氧氨氧化工艺成败的关键^[51]。研究人员发现,铁对微生物颗粒化的作用在以下几个方面。

- (1)促进胞外聚合物质分泌。Ni等认为,大量胞外聚合物质(EPS)在anammox细菌的快速颗粒化中起着重要作用^[52]。Ren等研究发现,使用纳米Fe(0)可能有利于分泌胞外聚合物质(EPS),从而增强厌氧氨氧化细菌的颗粒化^[34]。Zhang等也研究发现纳米磁铁矿与EPS官能团的相互作用可能有也助于anammox 絮体的粒化^[40]。
- (2)抑制丝状菌的生长。Gao等研究发现,ZVI粉和 Fe_3O_4 通过抑制丝状菌的生长,提高颗粒污泥的沉降性能,改善颗粒形状,有利于氮气的释放[43]。
 - (3)利用盐桥效应。负电荷 anammox 细菌细胞

可以聚集在铁离子(Fe(II)、Fe(III))周围,使 anammox细菌凝聚到铁离子上形成新的颗粒,有利 于anammox细菌的颗粒化^[43,53]。

Gao等在研究铁对微生物颗粒化的影响时提出不同价态铁投加下的颗粒污泥形成过程(图5)。从图5a可以看出,胞外聚合物(EPS)通过改变细菌表面的负电荷,使2个相邻的细菌相互连接,同时细菌分泌更多的胞外聚合物,形成更大的 anammox 颗粒。但 anammox 细菌被胞外聚合物和丝状细菌包围,使颗粒过于致密,导致 anammox 颗粒产生的氮气不能释放,从而形成气体空腔甚至颗粒爆裂,与上文的胞外聚合物质(EPS)增强厌氧氨氧化细菌的颗粒化不同,因此适当分泌的胞外聚合物才会对颗粒化有积极影响,具体的需要研究者进一步探索。而加入Fe(0)与Fe₃O₄后,两者均可以通过氧化或者电离生成Fe(II)、Fe(III),然后 anammox 细菌通过盐

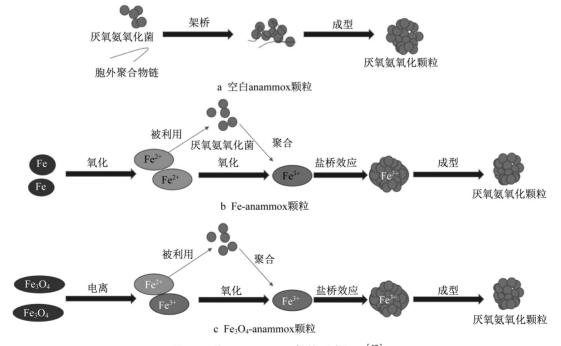


图 5 三种 anammox 颗粒的形成机理^[43]

Fig.5 Forming mechanism of three anammox granules $^{[43]}$

桥效应聚集在铁离子周围,且细菌周围未发现丝状细菌,有利于颗粒内产生的氮气释放(图 5b、5c) [43]。 铁的投加在促进厌氧氨氧化过程中的微生物颗粒化的同时,也促进生成最优粒径范围的颗粒。李津青等研究得到颗粒污泥在 $0.5\sim1.0$ mm的粒径范围内活性最高[54]。 Fu 等研究表明在 Fe (III) 浓度是 0.06mmol·L $^{-1}$ 的时候,微生物颗粒粒径在 1mm 左右,生长周期较于对照组变短,anammox活性最高,颗粒性能最好[55]。 Gao 等研究发现,Fe $_3$ O $_4$ -anammox 颗粒的粒径在第 72d达到 988.5µm,活性最高[43]。

3 铁-厌氧氨氧化工艺的影响因素研 究进展

不同的条件控制是造成厌氧氨氧化菌群落结构 差异和多样性的主要原因。厌氧氨氧化菌对温度和 pH 的要求比较严格,铁与微生物脱氮系统中的 pH 存在相互作用,环境中的 pH 易受到铁的投加而改变,同时需要考察铁-厌氧氨氧化工艺中最适温度的变化。由于铁对厌氧氨氧化过程的影响,其投加浓度和价态组合也需要进行考察,才能更加全面地了解铁对厌氧氨氧化过程的影响。目前关于铁-厌氧氨氧化工艺的影响因素还在探索,对于影响因素的研究较少,主要集中温度、pH 和铁的浓度上,提供了理论依据。

3.1 温度和pH值

研究表明anammox菌的最佳反应温度范围在

35~38°C之间,最适pH值为7.5~8.0^[56]。然而,铁 元素在中性的条件下会以Fe(OH)。或者Fe(OH)。 的形态存在,这种絮体易沉淀在反应器中,影响微生 物传质,在不同温度环境下,铁-厌氧氨氧化工艺中 的 anammox 菌活性也不尽相同,因此需要选择合适 的温度和pH值。周健等研究得到添加Fe(0)的厌 氧氨氧化体系中,当温度为20~35℃时,总氮去除率 逐步升高并且始终保持较高的水平(76.17%~ 94.84%); 当温度为45°C时, 总氮去除率急剧降低, 得到其最佳温度为35°C。并且总氮去除率随着pH (7.49~2.20)降低而降低,从5.14降低至2.20过程 中,总氮去除率从89.41%快速降至1.01%[29]。陈 方敏和他的同事研究不同温度、pH值对铁氨氧化过 程影响,得到最适温度和pH分别是30°C和6.5,氨 氮转化量最高到80.2%[57]。Oshiki 和他的同事在研 究利用 anammox 菌实现硝酸盐氮依赖 Fe(II)的氧化 中得到,温度范围30~45℃、pH范围5.9~9.8内,硝 酸盐氮依赖Fe(II)的氧化活性最高,同时促进厌氧 氨氧化反应的进行[14]。因此投加铁对厌氧氨氧化的 最适温度没有明显影响,然而由于铁元素的沉淀,最 适pH变低。

3.2 Fe的浓度与价态组合

不同价态的铁对微生物的作用不同,其最佳浓度也会不同,过量的铁可能抑制微生物的活性,引起微生物的中毒甚至死亡,产生不可逆转的抑制作用,因此需要合理投加含铁物质的用量至关重要,研究者们针对不同价态的铁的最优浓度也开展了一些研究(表1)。

表1 不同价态的铁的最优浓度及影响

Tab.1 Optimal concentration of iron in different valence states and its impact

投加形式	最优浓度	反应器	对厌氧氨氧化过程的影响	参考
				文献
粉末Fe(0)	1 000 mg•L ^{−1}	血清瓶(0.6L)	在120d以后anammox菌增加了54%,启动时间从96d缩短到了8d	[8]
Fe(II)	$0.08 \mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$	SBR反应器	anammox 菌比生长率最高达到 $0.2648d^{-1}$	[24]
Fe(II)	$0.08~\text{mmol} \bullet L^{-1}$	SBBR 反应器(1.5L)	反应器对氨氮和亚硝酸盐的去除率均稳定在95%以上,VS值提高了1.33倍	[58]
Fe(II)	$5~\mathrm{mg}$ - L^{-1}	有机玻璃缺氧反应器(1L)	氨氮去除率提高至90%,比不添加Fe(II)的组提高13%	[59]
Fe(III)	$50~\mathrm{mg}$ • L^{-1}	ASBR反应器(3L)	氨氮转化量第 $12d$ 为 67.56 mg·L $^{-1}$	[60]

如表1所示,Guo等在研究不同浓度(0、100 mg·L¹、1 000 mg·L¹)Fe(0)对厌氧氨氧化的长期影响下,得到1 000 mg·L¹浓度下 anammox 量增加得最多,且明显缩短了 anammox 反应器的启动时间^[8]。对于Fe(II)来说,最优浓度在 $0.08 \sim 0.09$ mmol·L¹之间^[24,58-59],进一步提高 Fe(II)浓度,anammox 菌的生长受到抑制,高浓度的 Fe(II)会诱导芬顿反应^[43]。Zhang 和他的同事们指出 Fe(II)对 anammox 过程的

不可逆抑制阈值为50mg·L·1[42],Li等进一步发现,添加109.29和378.57mg·L·1Fe(II)可部分抑制和完全抑制厌氧氨氧化过程[60]。姚海楠等通过设置不同Fe(III)浓度(50mg·L·1,200mg·L·1,500mg·L·1)处理模拟垃圾渗滤液,得到50mg·L·1Fe(III)浓度试验组的氨氮转化量和转化速率最高,主要由于高Fe(III)浓度在中性条件下会迅速水解并沉淀在微生物表面阻碍传质,并且高浓度的Fe(III)达到一定浓度会具

有生物毒性,从而降低微生物的代谢^[61],同李祥等研究发现一致^[62]。研究者也考虑组合投加不同价态的铁。Bi等考察了在升流式反应器中,Fe(0)、Fe(II)、Fe(0)/Fe(II)对厌氧氨氧化过程的影响。研究表明,相比单独投加Fe(0)和Fe(II),组合投加Fe(0)/Fe(II)从第16d硝酸盐去除率和总氮去除率才开始下降,其平均值分别为88.43%和80.77%。重新投加的周期长,效率提高^[30]。

4 结语

铁的投加对厌氧氨氧化反应有明显的促进作 用。不同价态的铁投加对厌氧氨氧化的电子传递机 制有不同的影响,可以通过氧化还原作用生成厌氧 氨氧化底物,且耦合Feammox、NAFO反应促进脱 氮效果。针对厌氧氨氧化的缺点,不同价态的铁投 加对缩短启动时间(Fe(0))、提供更好的外界环境 (Fe(0)、Fe(II)、Fe(III))、促进厌氧氨氧化菌生长代 谢(Fe(0)、Fe(II)、Fe(III))均有显著的改善作用,并 表现在多个方面的反应机制。在厌氧氨氧化反应 中,铁作为微生物生长的必需因素,调节血红素c含 量促进酶系统的活动,并提高优势微生物群落富集 促进厌氧氨氧化反应进行。铁还可以加速颗粒污泥 形成,改善反应过程中颗粒污泥的粒径,提高颗粒污 泥的活性。同时铁的投加影响整个脱氮系统中的 pH,因此铁-厌氧氨氧化工艺的最佳pH范围相较于 厌氧氨氧化工艺有所下降,但是最佳温度范围并没 有太多改变。不同价态的铁产生促进作用的适宜浓 度也有所差别,且组合投加不同价态的铁对脱氮效 率有积极影响。

铁对厌氧氨氧化的研究目前仍处在实验室探索阶段,投入实际生产的不多。为了工程实践应用,结合目前的研究,提出几个未来值得关注的方向:①铁的投加形式目前较为单一(铁粉、FeCl₂、FeCl₃),寻找廉价、易被微生物利用的铁源对铁-厌氧氨氧化工艺具有重大意义,且需要系统研究铁投加过量对微生物、酶造成的影响。②针对底物浓度(氨氮、亚硝酸盐)、C/N、Fe/N等因素,系统研究铁-厌氧氨氧化工艺的影响因素,为后续的应用提供参考价值。③关于厌氧氨氧化的强化方式很多,关注铁与其他强化手段的耦合效果,比如碳源、物理场等。④目前研究涉及与铁相关的功能酶和功能基因较少,借助宏基因组、宏蛋白组等技术手段,更加全面深入了解铁-厌氧氨氧化工艺。

参考文献:

- [1] 骆其金, 谌建宇, 叶万生, 等. 氮肥行业高氨氮废水处理工艺应用及研究进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 1.

 LUO Qijin, CHEN Jianyu, YE Wansheng, *et al.* Application of the treatment technologies of wastewater containing high-concentration ammonia nitrogen in nitrogenous fertilizer industry and its research progress [J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(2): 1.
- [2] VAN DE GRAAF Astrid A , MULDER Arnold, DE BRUIJN Peter, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. Applied And Environmental Microbiology, 1995, 61(4): 1246.
- [3] 董堃, 苑宇杭, 陈宇超, 等. 膜生物反应器中厌氧氨氧化的启动研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(5): 87. DOI: 10.16796/j. cnki.1000-3770.2020.05.017.
 - DONG Kun, YUAN Yuhang, CHEN Yuchao, *et al.* Study on start-up of anaerobic ammonia oxidation in a membrane bioreactor[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(5): 87. DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2020.05.017.
- [4] LI Xiang, HUANG Yong, LIU Hengweiet al. Simultaneous Fe(III) reduction and ammonia oxidation process in Anammox sludge [J]. Journal of Environmental Science, 2018, 64: 42. DOI: 10.1016/j.jes.2017.01.002.
- [5] LUTHER George W, SUNDBY Bjørn, LEWIS Brent L, et al. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(19): 4043.
- [6] 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. DOI: 10. 13227 /j. hjkx. 201902082.
 - DONG Shiyu, BI Zhen, ZHANG Wenjing, *et al.* Simultaneous conversion conditions of ammonia and sulfate in ANAMMOX systems [J]. Environmental Science, 2019, 40 (8): 3691. DOI: 10.13227 /j. hjkx. 201902082.
- [7] KARTAL Boran, VAN NIFTRIK Laura, et al. Candidatus "Anammoxoglobus propionicus" a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. Systematic and Applied Microbiology, 2007, 30(1): 39. DOI: 10.1016/j.syapm.2006.03.004.
- [8] GUO Beibei, CHEN Yuanhao, LV Lu, et al. Transformation of the zero valent iron dosage effect on anammox after long-term culture: From inhibition to promotion [J]. Process Biochemistry, 2019, 78: 132. DOI: 10.1016/j. syapm.2006.03.004.
- [9] LI Xiang, YUAN Yan, HUANG Yong, et al. A novel method of simultaneous NH₄⁺ and NO₃⁻ removal using Fe cycling as a catalyst: Feammox coupled with NAFO [J]. Science of the Total Environment, 2018, 631/632: 153. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.018.
- [10] 吕冉, 李彬, 肖盈, 等. 铁对废水微生物脱氮的影响研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 39(2): 709. DOI: 10.16085/j. issn.

- 1000-6613.2019-0909.
- LV Ran, LI Bin, XIAO Ying, *et al.* Research progress on the effects of iron on microbiological nitrogen removal in wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 39 (2): 709. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0909.
- [11] VAN NIFTRIK Laura , JETTEN Mike S M. Anaerobic ammonium-oxidizing bacteria: unique microorganisms with exceptional properties [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2012, 76(3): 585.
- [12] MARC Strous, ERIC Pelletier, SOPHIE Mangenot, *et al.* Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome [J]. Nature, 2006, 440 (7085); 790. DOI; 10.1038/nature04647.
- [13] YI Bo, WANG Huanhe, ZHANG Qichun, et al. Alteration of gaseous nitrogen losses via anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric reduction from paddy soils in Southern China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652; 1139. DOI; 10.1016/j.scitotenv.2018.10.195.
- [14] OSHIKI M, ISHII, YOSHIDA K, *et al.* Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria [J]. Applied and Environment Microbiology, 2013, 79(13); 4087.
- [15] SHIGEKI Sawayama. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 101(1): 70. DOI: 10.1263/jbb.101.70.
- [16] YANG Wendy H, WEBER Karrie A, SILVER Whendee L. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction[J]. Nature Geoscience, 2012, 5(8): 538. DOI: 10.1038/ngeo1530.
- [17] DING Longjun, AN Xinli, LI Shun, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10641. DOI: 10.1021/es503113s.
- [18] 钟小娟, 王亚军, 唐家桓, 等. 铁氨氧化: 新型的厌氧氨氧化过程及其生态意义[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2018, 47(1): 1. DOI: 10.13323/j.cnki.j.fafu(nat.sci.).2018. 01.001.
 - ZHONG Xiaojuan, WANG Yajun, TANG Jiahuan, *et al.* Feammox: a novel anammox process and ecological significance [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2018, 47(1): 1. DOI: 10.13323/j.cnki.j.fafu(nat.sci.).2018.01.001.
- [19] ZHOU Guowei, YANG Xiaoru, LI Hu, et al. Electron shuttles enhance anaerobic ammonium oxidation coupled to iron (III) reduction [J]. Environment Science Technology, 2016, 50(17); 9298. DOI; 10.1021/acs.est.6b02077.
- [20] YANG Yafei, PENG Hong, NIU Junfeng, *et al.* Promoting nitrogen removal during Fe(III) reduction coupled to anaerobic ammonium oxidation (Feammox) by adding anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS)[J]. Environ Pollution, 2019, 247: 973. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.02.008.

- [21] 吴胤,陈琛,毛小云,等. 基于Feammox 的生物膜反应器性能研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3353.

 WU Yin, CHEN Chen, MAO Xiaoyun, *et al.* Study on performance of the Feammox biofilm-reactor [J]. China Environmental Science, 2017, 37(9): 3353.
- [22] RATERINGS, SCHNELL S. Nitrate-dependent iron (II) oxidation in paddy soil[J]. Environmental Microbiology, 2001, 3(2): 100.
- [23] NIELSEN Jeppe L, NIELSEN Per H. Microbial nitratedependent oxidation of ferrous iron in activated sludge [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(22): 3556.
- [24] SHU Duntao, HE Yanling, YUE Hong, *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. DOI: 10.1039/c6ra09209h.
- [25] KAMPSCHREUR Marlies J, KLEEREBEZEM Robbert, DE VET Weren W, et al. Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission [J]. Water Research, 2011, 45 (18): 5945. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.056.
- [26] ZHANG Wenjie, JIN Yue. Effects of Fe(II) on N₂O emissions from anammox reactors [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 63: 221. DOI: 10.5004/dwt.2017.20194.
- [27] SHI Liang, DONG Hailiang, REGUERA Gemma, et al. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals [J]. Nature Review Microbiology, 2016, 14 (10): 651. DOI: 10.1038/ nrmicro.2016.93.
- [28] 贺纪正,张丽梅. 土壤氮素转化的关键微生物过程及机制 [J]. 微生物学通报,2013,40(1):98. DOI:10.13344/j. microbiol.china.2013.01.004.
 - HE Jizheng, ZHANG Limei. Key processes and microbial mechanisms of soil nitrogen transformation [J]. Microbiology China, 2013, 40 (1): 98. DOI: 10.13344/j. microbiol. china. 2013.01.004.
- [29] 周健, 完颜德卿, 黄勇,等. ANAMMOX 菌利用零价铁还原 硝酸盐脱氮研究[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4302. DOI: 10.13227/j.hjkx.2016.04079.
 - ZHOU Jian, WANYAN Deqing, HUANG Yong, *et al.* Biotransformation of nitrate to nitrogen gas driven by ANAMMOX microbes via zero-valent iron under anaerobic conditions [J]. Environmental Science, 2016, 37 (11): 4302. DOI: 10.13227/j.hjkx.2016.04079.
- [30] BI Zhen, ZHANG Wenjing, SONG Ge, 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.078.
- [31] TANG Samuel C N, LO Irene M C . Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications [J]. Water Research, 2013, 47 (8): 2613. DOI: 10.1016/j.

- watres.2013.02.039.
- [32] LLIKA Ghosh, AMITAVA Mukherjee, ANITA Mukherjee. In planta genotoxicity of nZVI: influence of colloidal stability on uptake, DNA damage, oxidative stress and cell death [J]. Mutagenesis, 2017, 32 (3): 371. DOI: 10.1093/mutage/ gexoo6.
- [33] KRITTANUT Chaithawiwat, ALISA Vangnai, MCEVOY John M, et al. Role of oxidative stress in inactivation of Escherichia coli BW25113 by nanoscale zero-valent iron [J]. Science of the Total Environment, 2016, 565; 857. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.191.
- [34] REN Longfei, NI Shouqing, LIU Cui, et al. Effect of zero-valent iron on the start-up performance of anaerobic ammonium oxidation (anammox) process [J]. Environment Science and Pollution Research International, 2015, 22 (4): 2925. DOI: 10.1007/s11356-014-3553-9.
- [35] ERDIM Esra, YUCESOY ozkan Zeynep, KURT Halil, *et al.*Overcoming challenges in mainstream Anammox applications:
 Utilization of nanoscale zero valent iron (nZVI)[J]. Science of
 Total Environment, 2019, 651(2): 3023. DOI: 10.1016/j.
 scitotenv.2018.09.140.
- [36] YAN Yuan, WANG Yayi, WANG Weigang, et al. Comparison of short-term dosing ferrous ion and nanoscale zero-valent iron for rapid recovery of anammox activity from dissolved oxygen inhibition [J]. Water Research, 2019, 153: 284. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.029.
- [37] 姚丽,张俊亚,王红艳,等. 不同添加剂强化低丰度厌氧氨氧化菌群的比较[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1490. DOI: 10. 12030/j.cjee.201708188.

 YAO Li, ZHANG Junya, WANG Hongyan, et al. Comparison of different additives to enhance low abundance anammox bacteria [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(5): 11490. DOI: 10.12030/j.cjee. 201708188.
- [38] QIAO Sen, BI Zhen, ZHOU Jiti, *et al.* Long term effects of divalent ferrous ion on the activity of anammox biomass [J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 490. DOI: 10.1016/j. biortech.2013.05.062.
- [39] 李健敏,杨庆,刘智斌,等.Fe²⁺/Fe³⁺和Mn²⁺对低氧曝气过程总氮去除与转化途径的影响[J]. 化工学报,2019,70(9):3503.DOI:10.11949/0438-1157.20190211.

 LI Jianmin, YANG Qing, LIU Zhibin, *et al.* Influences of Fe²⁺/Fe³⁺+ and Mn²⁺ on total nitrogen removal and nitrogen transformations during low-oxygen aeration [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2019, 70(9):3503.DOI: 10.11949/0438-1157.20190211.
- [40] ZHANG Zhengzhe, CHENG Yafei, BAI Yuhui, et al. Enhanced effects of maghemite nanoparticles on the flocculent sludge wasted from a high-rate anammox reactor: Performance, microbial community and sludge characteristics [J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 265. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.053.

- [41] TAO Yu, GAO Dawen. Impact of ecological factors on anaerobic ammonia-oxidizing bacteria enrichments [J]. Environmental Engineering Science, 2012, 29(6): 479. DOI: 10.1089/ees.2010.0487.
- [42] ZHANG Xiaojing, ZHOU Yue, ZHAO Siyu, et al. Effect of Fe (II) in low-nitrogen sewage on the reactor performance and microbial community of an ANAMMOX biofilter [J]. Chemosphere, 2018, 200: 412. DOI: 10.1016/j. chemosphere.2018.02.131.
- [43] GAO Fan, ZHANG Hanmin, YANG Fenglin, et al. The effects of zero-valent iron (ZVI) and ferroferric oxide (Fe₃O₄) on anammox activity and granulation in anaerobic continuously stirred tank reactors (CSTR)[J]. Process Biochemistry, 2014, 49(11): 1970. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.07.019.
- [44] KARTAL Boran, VAN NIFTRIK Laura, KELTJENS Jan T, et al. Anammox-growth physiology, cell biology, and metabolism [J]. Advances in Microbial Physiology, 2012, 60: 211. DOI: 10.1016/B978-0-12-398264-3.00003-6.
- [45] VAN NIFTRIK Laura, GEERTS Willie J C, van Donselaar E G, *et al.* Combined structural and chemical analysis of the anammoxosome: A membrane-bounded intracytoplasmic compartment in anammox bacteria [J]. Journal of Structural Biology, 2008, 161(3): 401.
- [46] LIU Yiwen, NI Bingjie. Appropriate Fe (II) addition significantly enhances anaerobic ammonium oxidation (Anammox) activity through improving the bacterial growth rate [J]. Scientific Reports, 2015, 5; 8204. DOI: 10.1038/srep08204.
- [47] 张黎,胡筱敏,姜彬慧,等.亚铁离子对厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(12): 1753. DOI: 10.3969/j.issn.1005-3026.2015.12.018.

 ZHANG Li, HU Xiaomin, JIANG Binhui, *et al.* Effect of iron ions on denitrification performance in anammox reactor [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2015, 36 (12): 1753. DOI: 10.3969/j.issn.1005-3026.2015.12.018.
- [48] BI Zhen, QIAO Sen, ZHOU Jiti, et al. Fast start-up of Anammox process with appropriate ferrous iron concentration [J]. Bioresour Technol, 2014, 170; 506. DOI: 10.1016/j. biortech.2014.07.106.
- [49] ZHANG Jingxin, ZHANG Yaobin, LI Yang, et al. Enhancement of nitrogen removal in a novel anammox reactor packed with Fe electrode [J]. Bioresour Technol, 2012, 114: 102. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.018.
- [50] LIU Lingjie, JI Min, WANG Fen, et al. Insight into the influence of microbial aggregate types on nitrogen removal performance and microbial community in the anammox process A review and meta-analysis [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136571. DOI: 10.1016/j. scitotenv.2020.136571.
- [51] 许冬冬,康达,郭磊艳,等. 厌氧氨氧化颗粒污泥研究进展[J]. 微生物学通报, 2019, 46(8): 1988. DOI: 10.13344/j. microbiol.china.190317.

- XU Dongdong, KANG Da, GUO Leiyan, *et al.* Research progress on anammox granular sludge[J]. Microbiology China, 2019, 46(8): 1988. DOI: 10.13344/j.microbiol.china.190317.
- [52] NI Shouqing, SUN Na, YANG Houling, et al. Distribution of extracellular polymeric substances in anammox granules and their important roles during anammox granulation [J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 101: 126. DOI: 10.1016/j.bej.2015.05.014.
- [53] REN Xiaomin, CHEN Yue, GUO Liang, et al. The influence of Fe²⁺, Fe³⁺ and magnet powder (Fe₃O₄) on aerobic granulation and their mechanisms [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 164: 1. DOI: 10.1016/j. ecoeny.2018.07.072.
- [54] 李津青,韩晓宇,黄京,等. CANON体系中颗粒污泥粒径及C/N比对反应器脱氮性能的影响[J]. 中国科学院大学学报,2018,35(6):845. DOI:10.7523/j. issn. 2095-6134.2018.06.017.

 LI Jinqing, HAN Xiaoyu, HUANG Jing, et al. Effects of particle sizes and C/N ratio on the nitrogen removal performance in CANON system [J]. Journal of University of Chinese Academy of Science, 2018, 35(6):845. DOI: 10.7523/j.issn.2095-6134.2018.06.017.
- [55] FU Jinxiang, ZHOU Mingjun, YUN Jie, et al. The effect of divalent metal ions and recycle ratio of UASB Reactor on the formation of anammox granules and its treatment performance [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2017, 228 (11): 411. DOI: 10.1007/s11270-017-3568-1.
- [56] TOMASZEWSKI Mariusz, CEMA Grzegorz, ZIEMBINSKA-BUCZYNSKA Aleksandra . Influence of temperature and pH on the anammox process: A review and meta-analysis [J]. Chemosphere, 2017, 182: 203. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.003.
- [57] 陈方敏,金润,袁砚,等.温度和pH值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响[J].环境科学,2018,39(9):4289.DOI:10.

- 13227/j.201801286.
- CHEN Fangmin, JIN Run, YUAN Yan, *et al.* Effect of temperature and pH on nitrogen conversion in feammox process [J]. Environmental Science, 2018, 39 (9): 4289. DOI: 10. 13227/j.201801286.
- [58] 彭夏,高大文,黄晓丽. 金属离子对厌氧氨氧化反应器效能的 影响[J]. 中国给水排水, 2012, 28(21): 30. PENG Xia, HUANG Dawen, HUANG Xiaoli. Impact of metal ions on performance of ANAMMOX reactor[J]. China Water& Wastewater, 2012, 28(21): 30.
- [59] MISHRA Pooja, BURMAN Isha, SINHA Alok. Performance enhancement and optimization of the anammox process with the addition of iron [J]. Environmental Technology, 2020: 1. DOI: 10.1080/09593330.2020.1746408.
- [60] LI Zhixing, PENG Yongzhen, GAO Haijing. A novel strategy for accelerating the recovery of a Fe (II)-inhibited anammox reactor by intermittent addition of betaine: Performance, kinetics and statistical analysis [J]. Chemosphere, 2020, 251: 126362. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126362.
- [61] 姚海楠,张立秋,李淑更,等. 厌氧铁氨氧化处理模拟垃圾渗滤液的影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 2953. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2019.0201.
 - YAO Hainan, ZHANG Liqiu, LI Shugeng, *et al.* Study on the factors affecting simulated landfill leachate treatment by anaerobic ferric ammonia oxidation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 2953.DOI: 10.13671/j.hjkxxb. 2019.0201.
- [62] 李祥,林兴,杨朋兵,等. 活性污泥厌氧Fe(Ⅲ)还原氨氧化现象初探[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3114. DOI: 10.13227/j. hjkx.2016.08.037.
 - LI Xiang, LIN Xing, YANG Pengbing, *et al.* Simultaneous ferric reduction with ammonia oxidation phenomena in activated sludge in anaerobic environment [J]. Environmental Science, 2016, 37(8): 3114. DOI: 10.13227/j.hjkx.2016.08.037.