

述评与讨论

人工湿地碳氮硫循环转化耦合机制研究进展

翟俊, 廖姣蓉, 马宏璞, 严俊, 尹雪娇
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 介绍了人工湿地中碳氮硫循环转化耦合机制相关研究进展,主要立足于碳、氮、硫三种元素,着重针对甲烷氧化、产甲烷、硝化、反硝化、厌氧氨氧化、异化硫酸盐还原、硫酸盐还原、硫酸盐自养反硝化、异化硝酸盐还原为氨(DNRA),以及可能存在的反硝化型甲烷厌氧氧化(DAMO)、硫酸盐还原甲烷厌氧氧化(SAMO)等生化反应,分别从竞争作用、协同作用以及基质抑制三个方面进行梳理。研究发现相关研究和论证较少,同时在其他生态系统发现的新途径如SAMO、DAMO等也未证实是否在人工湿地生态系统中存在。进一步明确人工湿地碳氮硫循环转化耦合机制,可为优化处理效果、改善湿地生态功能提供理论依据和实践基础。

关键词: 人工湿地; 碳; 氮; 硫; 耦合机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)04-0005-07

Research Progress on Coupling Mechanism of Carbon, Nitrogen and Sulfur Cycle Transformation in Constructed Wetlands

ZHAI Jun, LIAO Jiao-rong, MA Hong-pu, YAN Jun, YIN Xue-jiao
(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education> ,
Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: In this paper, the research progress on the coupling mechanism of carbon, nitrogen and sulfur cycles in constructed wetlands (CWs) was introduced. Within these three elemental cycles, the mechanisms of competition, synergy and inhibition in microbial processes including methane oxidation, methanogenesis, nitrification, denitrification, anaerobic ammonium oxidation (Anammox), dissimilatory sulfate reduction, sulfur oxidation, sulfur disproportionation, sulfur autotrophic denitrification, dissimilatory nitrate reduction to ammonium(DNRA) and two possible bio-reactions, namely, denitrifying anaerobic methane oxidation (DAMO) and sulphate-reducing anaerobic methane oxidation (SAMO), etc., were summarized. However, there was few research or verification towards these coupling mechanisms in CWs. Nevertheless, no strong evidence supports the existences in CWs of SAMO and DAMO which were found in other ecosystems previously. Fully understanding the mechanism of carbon-nitrogen-sulfate conversion and coupling in CWs could provide both theoretical and practical basis for optimizing treatment effect and improving wetland ecological function.

Key words: constructed wetlands; carbon; nitrogen; sulfur; coupling mechanism

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2015jcyjBX0111)

人工湿地由于其集传统污水处理厂及自然湿地优势于一身的突出特征,具有水质处理效果良好、投资运行费用低、操作简单等优点,被广泛应用于发展中国家及分散地区污水处理实践中,近年来无论是在工程实践还是科学研究领域热度依旧不减。碳、氮、硫作为最重要的生源物质,也是最主要的环境污染因子,湿地系统中微生物、植物、动物、化学物质以及床基之间错综复杂的相互作用使得原本相对独立的碳、氮、硫三个地球化学循环彼此交叉、互相影响。

随着科学技术的进步和普及应用,针对人工湿地碳氮硫循环的研究从以往简单的效果研究逐步深入到机理研究层面,研究内容也更加全面。影响人工湿地中碳、氮、硫三种元素循环转化耦合的因素较多,如温度、pH值、污染物负荷、水力停留时间、反应池水深以及湿地植物收割周期等运行参数;与三种元素循环耦合直接相关的如基质浓度、微生物种类与丰度等因素,也在不同程度上影响着碳、氮、硫循环途径以及不同价态物质的归趋和转化。

1 竞争作用

人工湿地中基质竞争是微生物相互作用、元素循环耦合的主要形式之一,其中,有机碳源、氧气是最主要、最常见的竞争性基质,牵涉了人工湿地完成脱氮除硫等生态净化功能最重要的几种反应,深刻地影响了人工湿地中物质循环转化和能量流动。

1.1 有机碳源竞争

除进水中有机碳源外,研究显示人工湿地中植物可以通过根系分泌物为根际圈内各种生化反应提供有机碳源,包括多种低分子有机酸,其对反硝化的贡献约 $156 \sim 814 \text{ kgNO}_3^- - \text{N}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ [1]。增加有机碳源不仅在一定程度上降低了氧化还原电位、抑制自养菌生长,同时作为反应底物成为反硝化菌(DB)、产甲烷菌(MPB)和硫酸盐还原菌(SRB)等异养菌的竞争对象。

从反应的标准吉布斯自由能、氧化还原电位的角度来看,理论上反硝化更具有有机碳源利用优势,增加进水碳浓度(非过量)能显著促进反硝化等研究结论也很好证明了此推论。但在实际研究中,哪一种反应更具有碳源利用优势取决于多种因素。Ding等[2]、Fan等[3]研究了COD/N比值对水平潜流湿地脱氮效率的影响,其研究发现系统总氮去除率随COD/N比值在0~10范围内增加而提高;而Chen等[4]在以SRB为主要功能菌的人工湿地中添

加香蒲碎屑,极大地提高了硫酸盐去除率,同时也有利于有机碳的进一步去除,微生物分析结果显示SRB和MPB是人工湿地COD去除的主要贡献者,DB除碳贡献率始终低于SRB。同样地,适当增加硝酸盐或硫酸盐也能分别增强反硝化菌和硫酸盐还原菌对有机碳源的竞争力,但过度增加硫酸盐浓度并不能如想象中可以一直提高有机碳的去除率,Wu等[5]在水平潜流小试装置研究中发现在有机碳充足条件下提高硫酸盐浓度反而会使其下降,究其原因可能是硫酸盐还原产物 HS^- 对其具有毒性作用。

MPB和SRB热力学特征相似、生态位重叠,其对有机碳的竞争较为普遍;研究发现在硫酸盐浓度较高的环境中产甲烷能得到有效抑制,但这种抑制并不是绝对的,受碳源种类和COD/S比值的影响较大,Stein等[6]认为 $\text{COD}/\text{S} < 1.7$ 时,SRB是主要的碳源消耗者, $\text{COD}/\text{S} > 2.7$ 时MPB成为碳源的主要消耗者,但碳源竞争是否和两种微生物的丰度等相关仍未明晰,其后Chen等[4]试图建立16S rRNA基因与碳源竞争之间的联系,结果发现影响MPB和SRB之间碳源竞争最主要的因素为COD/S比和其基因的相对丰度,且两者相关性良好($R^2 = 0.97$),即COD/S比值可以用于表征人工湿地SRB和MPB碳源竞争程度。

运用不同电子受体对有机碳源的相互竞争作用这一原理可以调节和控制碳、氮、硫三种元素的转化途径。在低碳条件下通过投加一定浓度的硝酸盐来抑制硫酸盐还原反应的发生,可以强化氮和碳元素去除的同时进一步减少硫化物产生及其对各种微生物的影响[5],或者投加外碳源最大程度促进反硝化、硫酸盐还原及产甲烷反应的进行[4,7]。虽然相关研究较多,但决定各生化反应竞争力的相关影响因素和影响程度,以及各种反应之间最后如何达成竞争平衡的内在原理仍需进一步探索和发现。

1.2 氧气竞争

人工湿地中微生物可利用的氧气主要来自于生物膜中溶解氧、污水中溶解氧、通过植物根部释放的氧以及大气中转移的氧等。基于水中溶解氧有限,污水中低价含硫物质氧化、甲烷氧化、有机物氧化以及硝化等需氧反应之间存在巧妙的竞争关系,同时植物根际圈各生化反应空间分布也受溶解氧水平的影响[8]。

人工湿地中最常见的溶解氧竞争现象即高有机

碳浓度下出现硝化过程的抑制现象,这归咎于微生物群落内部氧气竞争激烈或是异养菌大量繁殖使得氧气传输受限,严重时异养菌可能会在氨氧化菌(AOB)表面形成一层厚膜导致其硝化功能完全丧失,这些都将影响以氨氮为主要氮素污染物的人工湿地的处理效果。反之,对于低C/N比污水,有机物氧化过程竞争氧气能力降低,硝化过程不再受限;但是若无相应提高pH值的生化反应形成互补,pH值则会大幅降低^[5],严重影响微生物的生化活动及湿地的正常进行。

除硝化和有机物氧化过程之间的氧气竞争作用,甲烷氧化也是湿地主要的需氧生化反应之一,从理论计算和竞争性实验结果可以得出这样的结论:甲烷氧化菌由于其低氧气亲和力,因此在低氧($<5\mu\text{mol/L}$)和低有机物浓度条件下,甲烷氧化菌才能在与异养型微生物竞争氧气中占有优势。但氧气竞争能力不仅取决于各生化反应底物对氧气的亲和力,同时很大程度也取决于湿地中微生物的相对丰度,Wang等^[9]在铁氧化菌为优势菌的湿地内发现铁氧化菌完全有能力和产甲烷菌以及化学铁氧化过程竞争氧气。

1.3 其他基质竞争

在人工湿地中,一些生化反应竞争底物能力较弱。例如,Anammox和氨氧化虽然具有相同的反应底物,但是氨氧化所需电子受体氧气浓度过高时对Anammox具有一定抑制作用,两者生存条件相矛盾,Anammox氨氮竞争能力受限;硫酸盐型厌氧氨氧化是一种特殊的厌氧氨氧化菌,在人工湿地中相对丰度极低,对底物竞争较弱。除上述有机碳源及氧气等竞争性极强的物质,人工湿地中常见的竞争性基质为硫化物、硝酸盐及中间产物单质硫、亚硝酸盐。

人工湿地中的硫可同时被利用作为硫酸盐还原的电子受体和硝酸盐还原与硫化物氧化的电子供体,也能通过微生物歧化作用同时产生硫化物和硫酸盐^[8,10]。硫酸盐还原和低价硫再氧化过程使得硫单质成为硫循环的关键中间物质,反之硫化物将取代硫单质成为低价硫的主要形式,但目前关于硫氧化以及歧化反应等对硫单质竞争的相关研究较少。

基于Anammox和硝化、反硝化对 NO_2^- 的直接竞争,Zhi等^[11]发现亚硝酸盐氧化还原酶基因丰度在湿地运行整个过程中有降低趋势;厌氧氨氧化菌因其自身世代周期长等特点,若想在反硝化竞争

亚硝酸盐中取得优势而实现氨氮和亚硝酸盐的同步去除,方法之一是建立一个厌氧氨氧化菌高度富集的独立反应池、良好控制反硝化和Anammox对亚硝酸盐的竞争。如何设计人工湿地和控制其运行条件,使得Anammox在与其他反应竞争时占优势地位,这是将厌氧氨氧化应用于人工湿地脱氮需要面对的技术难题和进一步的研究方向。

2 协同作用

人工湿地中各种微生物除竞争基质外还存在合作关系,即互相利用代谢产物形成协同或共生体系。氨氧化产物 NO_2^- 既可作为硝化反应的底物,又能成为反硝化、Anammox、硫自养反硝化的电子受体,硝化反应的最终产物硝酸盐需通过反硝化协同作用才能得到彻底去除,这些代谢反应共同推动湿地中物质循环转化。

2.1 短程硝化 - Anammox

人工湿地多种环境交替,在某些区域存在少量厌氧氨氧化菌^[12],在大多数投入实际运行的人工湿地中厌氧氨氧化对湿地脱氮贡献率仍较低,但在小试规模人工湿地中,厌氧氨氧化在增强氮去除率、降低硫酸盐还原产物毒性、控制温室气体排放等方面具有显著的优势,研究发现0~49%人工湿地中生成的氮气源于厌氧氨氧化反应^[13-14],其脱氮作用不容小觑。

厌氧氨氧化可与人工湿地中硝化等主要功能菌基于基质互相利用形成一种特殊菌团。研究结果表明将厌氧氨氧化菌液接种至水平流或者潮汐流人工湿地,构建短程硝化 - Anammox工艺,原有的高氨氮对植物的毒性作用以及氮去除率低等问题得到了显著的改善,脱氮率相比增加了4~5倍^[15]。Zhi等^[11]利用一潮汐流人工湿地处理氨氮废水时,功能基因分析表明厌氧氨氧化在反应中后期增强并可以逐渐取代硝化反应成为氨氮去除的主要方式,因有机物降解在前期消耗了大量的溶解氧,同时氨氮氧化为亚硝酸盐,为厌氧氨氧化创造厌、缺氧环境的同时也提供了反应底物,这与其之前的研究结果^[16]相符(进水C/N比 >6 时,厌氧氨氧化明显增强,成为氨氮去除的主要途径之一)。有研究显示,Anammox细菌位于颗粒污泥内部缺氧层,AOB则位于外部好氧层,形成一个共生菌团,在精确控制反应条件的基础上,硝化、Anammox以及反硝化三种不同甚至矛盾的生化反应可以在同一反应器中共同发生而无需

一系列的单一功能反应器^[17]。

2.2 硫化物驱动型DNRA - Anammox

异化硝酸盐还原为氨(DNRA)是区别于传统反硝化的一种特殊的硝酸盐还原途径。此过程早在1938年即被发现,但受研究方法和技术手段等限制,同时,与森林、农田等生态系统相比,人工湿地中DNRA过程不太显著,故该相关研究一度被忽视。Zhi等^[11]在处理硝氮废水的潮汐流人工湿地中同时观察到低浓度的氨氮和亚硝酸盐($< 2 \text{ mg/L}$),若以两者浓度和计算,DNRA过程对于硝酸盐去除的贡献率为 $(5.1 \pm 3.4)\%$ 。也有研究认为,与无植物或栽种单一植物相比,多种植物混养更有利于提高潜在DNRA速率^[18]。以上分析结果使人工湿地中的硝酸盐去除以及氮循环传统途径得到重新审视,DNRA实现了硝酸盐在氮循环中“内流”,其产物氨氮可通过硝化过程形成硝氮或作为Anammox的反应底物。

DNRA最终产物氨氮可以成为Anammox的反应底物,同时硫化物可以通过抑制NO和 N_2O 还原酶以及硝化反应改变传统反硝化途径^[19],使得相应的两种微生物互相利用代谢产物形成“共代谢体系”在理论上成为可能。Prokopenko等^[20]利用同位素稳定技术研究海洋沉积物时,猜测其中硫氧化菌和厌氧氨氧化菌两种自养型微生物之间可能存在协同作用,即*Thioploca* - Anammox共生体系,随后提出了其作用机理:*Thioploca*能富集深海低浓度的硝酸盐,并通过硫化物驱动的DNRA反应为Anammox菌提供有利的反应基质 NO_2^- 和 NH_4^+ ,同时还可以为*Thioploca*“解毒”并促进其生长,其他研究者发现了类似的现象^[21-24]。此类现象绝非海洋沉积物所特有,Jones等^[19]在人工湿地中也观察到了类似的现象:厌氧氨氧化菌和硫酸盐还原菌的种群丰度也随深度加大分别提高至3倍和2倍,某些具有DNRA功能的变形菌及硅藻的种群变化规律也与深度有关,同时发现只有在硫化物的情况下才能观察到明显的氨氮浓度增加,由此推断在人工湿地内由硫酸盐还原产物 HS^- 驱动的DNRA作用为Anammox提供了充分的反应底物,从而解释了硝化态进水条件下厌氧氨氧化的高脱氮贡献率的现象。

2.3 SAMO - 硫歧化

SAMO现象在缺氧的海洋水体、淡水沉积物等均有发现,但直到2007年Kravchenko和Sirin才在

湿地系统中发现了SAMO的存在,早期研究认为SAMO主要是依靠古菌,以硫酸盐为最终电子受体将其还原至硫化氢^[25],虽然进一步研究发现ANME-2自身可独立完成甲烷氧化-硫酸盐还原过程^[26],产生 S^0 ,但SRB(如*Desulfosarcina/Desulfococcus*)可将其通过歧化反应生成硫酸盐为ANME-2提供反应底物,从而形成SAMO-硫歧化循环反应体系。此外,硫代硫酸盐和亚硫酸盐作为替代电子受体均可成功构建甲烷厌氧氧化古菌(AOM)和SRB协同作用体系^[27]。

2.4 DAMO - Anammox

关于反硝化型甲烷厌氧氧化(DAMO)的研究开展较晚,有研究显示DAMO过程由AOM古菌和DB共同作用完成,但近期研究^[28]证明*Methyloirabilis oxyfera*可以独立完成DAMO这一过程。Haroon等^[25]以硝酸盐、氨氮和甲烷为反应基质富集得到了古菌ANME-2d与Anammox细菌的共生物,并利用宏基因组、同位素标记等分析手段揭示了其协同作用机理:ANME-2d在氧化甲烷的同时将 NO_3^- 还原至 NO_2^- ,与系统中的 NH_4^+ 一同通过Anammox完成脱氮过程,并将*M. oxyfera*从系统中淘汰;但无氨氮时,*M. oxyfera*会取代Anammox菌和ANME-2d协同完成甲烷氧化和脱氮。

DAMO弥补了Anammox底物比例要求严格以及硝酸盐产生等缺陷,尽管DAMO - Anammox在人工湿地领域鲜有报道,但其有利于彻底去除污水中氮素污染物以及削减温室气体,被认为是极具潜力的一项新兴污水处理工艺^[29]。

以上这些研究揭示了人工湿地中各反应的协同作用和其形成的共生体系不仅打破了传统通过传质过程进行营养物质输送的局限,使得各物质在内部快速转化,而且有利于提高人工湿地抗冲击负荷的能力,提高系统稳定性;其在加快人工湿地物质转化和能量流动的优势远非单一反应可比,同时也有利于平衡质子消耗/产生,维持湿地环境pH值处于大多数微生物适宜的范围,对其他各种生化反应的正常进行以及出水水质的提高具有深远的影响,但对于一些在人工湿地生态系统中可能存在的新途径是如何协同作用仍需进一步探索和发现。

3 抑制作用

氨、亚硝酸盐、硫化物等物质一方面作为反应底物成为各种菌群互相竞争的对象;另一方面,如果物

质浓度过大,在一定程度上能反作用于微生物,抑制其生化反应,造成人工湿地碳、氮、硫三种元素去除率偏低,影响湿地生态净化功能。

3.1 氨抑制

高浓度离子态和非离子态氨对微生物均有影响,但一般研究认为游离氨是造成微生物生化活动抑制的主要因素。游离氨对 Anammox、产甲烷、氨氧化、硝化活性的影响程度各不相同,即使对于同样具有亚硝酸盐氧化功能的 *Nitrobacter* 和 *Nitrospira*,前者临界抑制浓度为 30 ~ 50 mgNH₃ - N/L,后者仅为 0.04 ~ 0.08 mgNH₃ - N/L,后者远比前者对低浓度游离氨更为敏感,这也就意味着在低氨氮浓度污水处理中,*Nitrospira* 因其基质半饱和常数更低而可能成为亚硝酸盐氧化的主要功能菌。同时,在某些强化阶段,可能存在局部区域 pH 值较大(>9.0)的现象,游离氨在总氨中的占比 > 50%^[30],此时氨氮抑制现象十分显著。高浓度游离氨不仅会对不同生化反应造成不同程度的抑制从而影响物质循环转化,同时也会影响人工湿地植物等从而间接影响硝化、反硝化、硫酸盐还原等过程。

3.2 亚硝酸盐抑制

亚硝酸盐作为硝化过程和反硝化过程的中间产物,不管哪一种反应过程受到抑制都有可能产生亚硝酸盐的积累,有研究者认为亚硝酸 HNO₂ 是亚硝酸盐抑制反硝化的主要有毒物质,胞外亚硝酸作为一种解联剂进入细胞内释放出氢离子,胞内质子直接影响了 ATP 合成所需的跨膜 pH 梯度,从而达到抑制的效果。

相同的亚硝酸盐浓度对不同功能菌的抑制程度不同,0.03 mgNO₂⁻ - N/L 可抑制 50% 的 *Nitrospira* 亚硝酸盐氧化速率,相同条件下,*Nitrobacter* 半抑制浓度是其 13 倍之多,在人工湿地中,*Nitrospira* 更难成为硝化优势菌。Anammox 似乎对亚硝酸抑制更为敏感,4.4 μgNO₂⁻ - N/L 可抑制 30% 的 Anammox 活性^[31]。

近期研究发现,某些 SRB 在进行硫酸盐还原反应的同时,也能利用亚硝酸盐作为氮源合成细胞组织或者作为电子受体还原至氨氮用于生长^[32],这在一定程度上可以缓解低浓度亚硝酸对硫酸盐还原反应的抑制。

3.3 硫化物抑制

硫酸盐是自然水体中常见的一种成分,人工湿

地中一些厌、缺氧区域有利于硫酸盐还原反应的发生,其最终产物硫化物不仅是一种具有难闻气味的物质,而且对湿地中微生物、植物以及设施均具有不利影响。关于硫化物的抑制机理没有统一的说法与解释。早先的研究认为 H₂S 能扩散进入细胞内使蛋白质失去活性进而产生抑制,另一些研究结果却显示硫化物抑制效果与总硫化物或非离子态硫化物浓度息息相关。

硫化物相比前述几种抑制物对湿地微生物影响更大,甚至 0.5 mg/L 都能对硝化过程造成可观的影响。Wu 等^[5]在两个小试人工湿地装置中发现有机碳浓度增加时氨氮去除率会大大降低(100% → 30%),分析认为氨氮去除率降低一方面是由于异养菌大量繁殖导致溶解氧竞争加大,另一方面则是由于硫化物(最高可达 3.5 mg/L)不利于氨氧化反应的进行。同时由于硫化物对氨氧化和亚硝酸盐氧化反应抑制效果各不相同,一般认为前者比后者抑制更为显著^[33],同时也会造成 NO₂⁻ 进一步积累。硫化物作为厌氧产物对产甲烷、硝酸盐还原、硫酸盐还原等过程均有抑制效果,不仅会造成有机碳去除率下降,同时也会影响湿地脱氮效果。

3.4 有机物及溶解氧抑制

对于自养型微生物,有机物(非致毒性物质)的出现显然会影响其正常生理功能。人工湿地水体或多或少都存在一定有机物,自养菌自身的环境适应性使得其对较低浓度的有机物具有一定的耐受能力,低浓度有机物甚至能促进微生物生化反应。最新研究表明,人工湿地内也存在类似的有机营养型 Anammox 菌^[34],也许某些传统自养型微生物也具有一定的有机物代谢能力。

除微生物自身因素以外,环境因素如 pH 值、抑制时间、微生物聚集形态均会影响抑制效果,不同抑制物也会存在协同作用加强抑制效果。Lotti 等^[35]研究发现 2 gNH₄⁺ - N/L 使得厌氧氨氧化活性损失从 30% 上升至 50%;同时,一些生化反应可能存在互相“解毒”现象,例如在同一系统内厌氧产甲烷和硫酸盐还原反应同时发生,鉴于硫酸盐还原反应最终产物硫化物可以消耗一定的溶解氧,从而可以实现硫化物和溶解氧的双向“解毒”。

4 展望

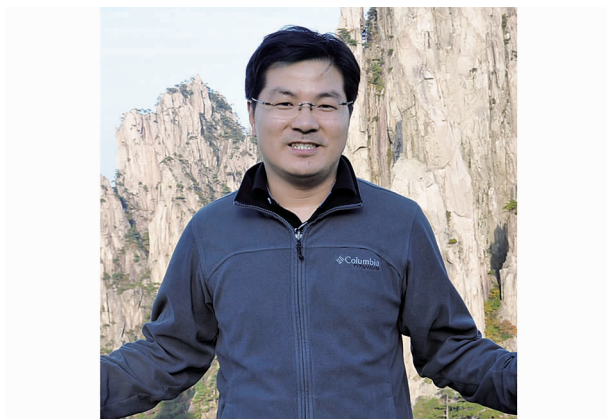
人工湿地作为广泛应用的污水处理设施,明晰湿地中碳氮硫循环转化耦合机制对提升污水处理效

率、改善湿地生态功能具有极其重要的意义。国内外学者对优化控制运行条件从而提高碳氮去除率已经展开了许多研究,但含硫物质的循环转化以及与碳氮循环的耦合机制的相关研究仍不够深入,同时针对人工湿地运行中观察到的碳氮硫同步去除现象在系统整体高度、机理层面都未曾给出明晰的解释和验证。总而言之,①在其他生态系统发现的SAMO、DAMO等新途径及其协同反应是否也存在于人工湿地生态系统中仍待发现;②通过研究人工湿地碳氮硫物质空间转化规律、微生物空间分布规律及环境功能分区,进一步明确同一湿地单元中与硫氧化还原循环相耦合的碳氮同步生物去除机理以及主要功能微生物间的协作关系;③在研究微生物相互作用以及碳氮硫循环耦合机制的基础上,如何通过控制环境因子和运行条件合理调控湿地碳氮硫转化过程和途径、强化目标生化反应和功能菌增殖、提升环境污染物去除效率的具体机理也是破解人工湿地污水处理难题的关键,这些问题都需要未来进一步的探索和研究。

参考文献:

- [1] Wu H, Wang X, He X, *et al.* Effects of root exudates on denitrifier gene abundance, community structure and activity in a micro-polluted constructed wetland[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 598: 697 – 703.
- [2] Ding Y, Song X, Wang Y, *et al.* Effects of dissolved oxygen and influent COD/N ratios on nitrogen removal in horizontal subsurface flow constructed wetland[J]. *Ecol Eng*, 2012, 46(9): 107 – 111.
- [3] Fan J, Wang W, Zhang B, *et al.* Nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: Impact of influent COD/N ratios [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 143(9): 461 – 466.
- [4] Chen Y, Wen Y, Zhou J, *et al.* Effects of cattail biomass on sulfate removal and carbon sources competition in subsurface-flow constructed wetlands treating secondary effluent[J]. *Water Res*, 2014, 59(4): 1 – 10.
- [5] Wu S, Wiessner A, Dong R, *et al.* Performance of two laboratory-scale horizontal wetlands under varying influent loads treating artificial sewage[J]. *Eng Life Sci*, 2012, 12(2): 178 – 187.
- [6] Stein O R, Borden-Stewart D J, Hook P B, *et al.* Seasonal influence on sulfate reduction and zinc sequestration in subsurface treatment wetlands [J]. *Water Res*, 2007, 41(15): 3440 – 3448.
- [7] Shen Z, Zhou Y, Liu J, *et al.* Enhanced removal of nitrate using starch/PCL blends as solid carbon source in a constructed wetland [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 175: 239 – 244.
- [8] Wu S, Kuschik P, Wiessner A, *et al.* Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review[J]. *Ecol Eng*, 2013, 52(2): 278 – 289.
- [9] Wang J, Krause S, Muyzer G, *et al.* Spatial patterns of iron and methane-oxidizing bacterial communities in an irregularly flooded, riparian wetland [J]. *Front Microbiol*, 2012, DOI:10.3389/fmicb.2012.00064.
- [10] Zhang C, Yin Q, Wen Y, *et al.* Enhanced nitrate removal in self-supplying carbon source constructed wetlands treating secondary effluent: The roles of plants and plant fermentation broth[J]. *Ecol Eng*, 2016, 91: 310 – 316.
- [11] Zhi W, Yuan L, Ji G, *et al.* Enhanced long-term nitrogen removal and its quantitative molecular mechanism in tidal flow constructed wetlands [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(7): 4575 – 4583.
- [12] Jasper J T, Jones Z L, Sharp J O, *et al.* Nitrate removal in shallow, open-water treatment wetlands[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(19): 11512 – 11520.
- [13] Zhu G, Wang S, Feng X, *et al.* Anammox bacterial abundance, biodiversity and activity in a constructed wetland [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(23): 9951 – 9958.
- [14] Chen Y, Wen Y, Zhou Q, *et al.* Effects of plant biomass on nitrogen transformation in subsurface-batch constructed wetlands: A stable isotope and mass balance assessment[J]. *Water Res*, 2014, 63(7): 158 – 167.
- [15] Hu Y, Zhao X, Zhao Y. Achieving high-rate autotrophic nitrogen removal via Canon process in a modified single bed tidal flow constructed wetland [J]. *Chem Eng J*, 2014, 237(2): 329 – 335.
- [16] Zhi W, Ji G. Quantitative response relationships between nitrogen transformation rates and nitrogen functional genes in a tidal flow constructed wetland under C/N ratio constraints[J]. *Water Res*, 2014, 64(7): 32 – 41.
- [17] Lan C J, Kumar M, Wang C C, *et al.* Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(9): 5514 – 5519.
- [18] Zhang C B, Liu W L, Han W J, *et al.* Responses of

- dissimilatory nitrate reduction to ammonium and denitrification to plant presence, plant species and species richness in simulated vertical flow constructed wetlands[J]. *Wetlands*, 2017, 37(1): 109 – 122.
- [19] Jones Z L, Jasper J T, Sedlak D L, *et al.* Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonium supports anammox in an open-water unit process wetland[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2017, DOI: 10. 1128/AEM. 00782 – 17.
- [20] Prokopenko M G, Hirst M B, De Brabandere L, *et al.* Nitrogen losses in anoxic marine sediments driven by *Thioploca*-Anammox bacterial consortia[J]. *Nature*, 2013, 500(7461): 194 – 198.
- [21] Rios-Del T E E, Cervantes F J. Coupling between anammox and autotrophic denitrification for simultaneous removal of ammonium and sulfide by enriched marine sediments[J]. *Biodegradation*, 2016, 27(2/3): 107 – 118.
- [22] Jensen M M, Lam P, Revsbech N P, *et al.* Intensive nitrogen loss over the Omani Shelf due to anammox coupled with dissimilatory nitrite reduction to ammonium[J]. *ISME J*, 2011, 5(10): 1660 – 1670.
- [23] Canfield D E, Stewart F J, Thamdrup B, *et al.* A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast[J]. *Science*, 2010, 330(6009): 1375 – 1378.
- [24] Russ L, Speth D R, Jetten M S M, *et al.* Interactions between anaerobic ammonium and sulfur-oxidizing bacteria in a laboratory scale model system[J]. *Environ Microbiol*, 2014, 16(11): 3487 – 3498.
- [25] Haroon M F, Hu S, Shi Y, *et al.* Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage[J]. *Nature*, 2013, 500(7464): 567 – 570.
- [26] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, *et al.* Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation[J]. *Nature*, 2012, 491(7425): 541 – 546.
- [27] Cassarini C, Rene E R, Bhattarai S, *et al.* Anaerobic oxidation of methane coupled to thiosulfate reduction in a biotrickling filter[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 240: 214 – 222.
- [28] Ettwig K F, Butler M K, Le Paslier D, *et al.* Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria[J]. *Nature*, 2010, 464(7288): 543 – 548.
- [29] He Z, Geng S, Shen L, *et al.* The short- and long-term effects of environmental conditions on anaerobic methane oxidation coupled to nitrite reduction[J]. *Water Res*, 2015, 68(47): 554 – 562.
- [30] Rajagopal R, Massé D I, Singh G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 143(17): 632 – 641.
- [31] FernÁndez I, Dosta J, Fajardo C, *et al.* Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process[J]. *J Environ Manage*, 2012, 95(S): S170 – S174.
- [32] Korte H L, Saini A, Trotter V V, *et al.* Independence of nitrate and nitrite inhibition of *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough and use of nitrite as a substrate for growth[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(2): 924 – 931.
- [33] Bejarano-Ortiz D I, Huerta-Ochoa S, Thalasso F, *et al.* Kinetic constants for biological ammonium and nitrite oxidation processes under sulfide inhibition[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2015, 177(8): 1665 – 1675.
- [34] Zhai J, Rahaman M H, Chen X, *et al.* New nitrogen removal pathways in a full-scale hybrid constructed wetland proposed from high-throughput sequencing and isotopic tracing results[J]. *Ecol Eng*, 2016, 97: 434 – 443.
- [35] Lotti T, van der Star W R L, Kleerebezem R, *et al.* The effect of nitrite inhibition on the Anammox process[J]. *Water Res*, 2012, 46(8): 2559 – 2569.



作者简介:翟俊(1977 –),男,江苏溧阳人,博士,教授,从事废水处理理论与技术研究。

E-mail:zhaijun99@126.com

收稿日期:2018-06-06