

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016042606

陈云, 石先阳. ZnO-NPs 对反硝化同时甲烷化体系抑制作用的数学模拟[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2599-2605.

CHEN Yun, SHI Xianyang. Modeling the inhibitory effect of ZnO-NPs on simultaneous denitrification and methanation system[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2599-2605.

ZnO-NPs 对反硝化同时甲烷化体系抑制作用的数学模拟*

陈 云 石先阳**

(安徽大学资源与环境工程学院, 合肥, 230039)

摘 要 通过建立反硝化同时甲烷化(SDM)扩展模型, 动态模拟 ZnO-NPs 对酸化菌、产甲烷菌和反硝化菌的抑制作用. 结果表明, 该模型能较好地用于分析 ZnO-NPs 对 SDM 体系的抑制作用, 主要表现为底物利用速率的抑制. 在 ZnO-NPs 的抑制效应上产甲烷菌比反硝化菌更敏感. 添加 50、100、200 mg·L⁻¹ 的 ZnO-NPs 使甲烷量分别降为对照的 96.2%、79.9%、62.8%, 但氮气产量未受影响. 结合遗传算法和回归拟合, 对生化过程底物利用速率和抑制性常数进行估计, 得到: $K_{1,NO_2} = 0.00007 < K_{1,NO_3} = 0.042$; $K_{1,ZnO,bu} = 0.094 < K_{1,ZnO,pro} = 0.10 < K_{1,ZnO,ac} = 4.45$, 证实了 NO₂⁻ 对产甲烷菌的抑制强于 NO₃⁻, ZnO-NPs 对酸化菌的抑制强于产甲烷菌.

关键词 ZnO-NPs, 反硝化同时甲烷化(SDM), 抑制, 动态模拟.

Modeling the inhibitory effect of ZnO-NPs on simultaneous denitrification and methanation system

CHEN Yun SHI Xianyang**

(School of Resource and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei, 230039, China)

Abstract: An extended model for simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM) was developed to simulate dynamically the inhibitory effect of ZnO-NPs on acid-producing bacteria, methanogens and denitrifying bacteria. The results showed that the above model was able to describe properly the inhibitory effect of ZnO-NPs on the SDM system, mainly the inhibition of substrate utilization rate. The response for methanogens to the inhibition of ZnO-NPs was more sensitive to that of denitrifying bacteria. Methane production with addition of 50, 100 and 200 mg·L⁻¹ ZnO-NPs decreased to 96.2%, 79.9% and 62.8% of the control, respectively, whereas the nitrogen production was not inhibited notably. The substrate utilization efficiency and inhibitory constants were estimated by the combination of Genetic Algorithm and Regression Fitting and followed the order of $K_{1,NO_2} = 0.00007 < K_{1,NO_3} = 0.042$; $K_{1,ZnO,bu} = 0.094 < K_{1,ZnO,pro} = 0.10 < K_{1,ZnO,ac} = 4.45$. These results demonstrated that the order of inhibitory effect of N-oxides on methanogens was NO₂⁻ > NO₃⁻, and ZnO NPs had a stronger inhibitory effect on acid-producing bacteria compared to methanogens.

Keywords: ZnO-NPs, simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM), inhibitory effect, simulation dynamically.

ZnO 纳米颗粒具有独特的磁性和光化学性质^[1], 广泛应用于半导体制造及生物医学领域^[2]. 但纳米颗粒在使用和废弃过程中会进入污水处理系统^[3-4], 对功能微生物产生不利影响^[5]. ZnO-NPs 溶解释放

2016 年 4 月 26 日收稿(Received: April 26, 2016).

* 国家自然科学基金(51278001)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51278001).

** 通讯联系人, Tel: 0551-3861970, E-mail: shixi381@163.com

Corresponding author, Tel: 0551-3861970, E-mail: shixi381@163.com

Zn²⁺能抑制活性污泥的正常功能,高浓度的 ZnO-NPs 对氨单加氧酶和亚硝酸盐氧化还原酶的活性有明显抑制作用^[6].在厌氧发酵过程中,30 mg·(g-TSS)⁻¹和 150 mg·(g-TSS)⁻¹的 ZnO-NPs 使产甲烷量分别降为对照的 77.2%和 18.9%^[7].不同微生物对 ZnO-NPs 毒性作用响应程度存在差异.例如,食乙酸产甲烷菌和食氢产甲烷菌 50%抑制浓度分别为 12.2 mgZn·L⁻¹和 229 mgZn·L⁻¹,结果证实了食乙酸产甲烷菌对 ZnO-NPs 的毒性比食氢产甲烷菌更敏感^[8-9].此外,ZnO-NPs 对产甲烷的抑制作用与其溶解释放的 Zn²⁺具有显著的相关性^[8-10].

基于 UASB 工艺构建反硝化同时甲烷化体系(SDM)在去除有机物的同时,实现生物脱氮和能源回收^[11].ZnO-NPs 在城市污水和化工废水中广泛存在,且排放量逐年增加^[12].预测和评估 ZnO-NPs 影响 SDM 体系的风险^[13],加强毒理研究,具有重要的理论和现实意义.

本文通过间歇实验探究不同浓度的 ZnO-NPs 对反硝化产甲烷体系的影响,基于 ADM1 模型、反硝化过程和非竞争性抑制模型构建 SDM 扩展模型,模拟 ZnO-NPs 对酸化细菌、产甲烷菌和反硝化菌的抑制过程.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 ZnO-NPs 悬浊液制备

取 1 g ZnO-NPs 于洁净广口瓶中,注入 1000 mL 超纯水,超声振荡 30 min(25 °C,120 W,40 kHz),即为 1000 mg·L⁻¹的 ZnO-NPs 悬浊液.

1.2 实验污泥

具有高效的脱氮除碳功能的厌氧颗粒污泥取自实验室 UASB 反应器,进水为人工合成废水(COD 2000 mg·L⁻¹,NO₃⁻-N 为 200 mg·L⁻¹),以蔗糖和乙酸钠为碳源,硝酸钠为氮源,水力停留时间(HRT)为 24 h,COD 去除率在 95%以上,NO_x-N 去除率 100%,产气稳定,CH₄产气速率为 0.0271 m³·h⁻¹,N₂为 0.0135 m³·h⁻¹.

1.3 实验用水

采用人工配水,营养母液成分为:C₁₂H₂₂O₁₁ 1335 mg·L⁻¹;CH₃COONa 1923 mg·L⁻¹;NO₃⁻-N 300 mg·L⁻¹;K₂HPO₄121.5 mg·L⁻¹;NaHCO₃3000 mg·L⁻¹;CaCl₂75 mg·L⁻¹;MgCl₂·6H₂O 150 mg·L⁻¹;微量元素母液成分为:FeCl₂2500 mg·L⁻¹;CuCl₂·5H₂O 500 mg·L⁻¹;CoCl₂·6H₂O 500 mg·L⁻¹;MnCl₂·4H₂O 500 mg·L⁻¹;AlCl₃250 mg·L⁻¹;ZnCl₂500 mg·L⁻¹;NiCl₂·6H₂O 500 mg·L⁻¹;(NH₄)₆MO₇O₂₄1500 mg·L⁻¹;H₃BO₄500 mg·L⁻¹.

1.4 间歇实验

间歇实验在体积为 1000 mL 血清瓶中进行.取 25 g 经超纯水清洗 3 次的反硝化同时甲烷化颗粒污泥接种于一系列血清瓶中,分别加入营养母液 400 mL 和微量元素 6 mL,再分别添加 0、30、60、120 mL ZnO-NPs 纳米颗粒悬浮液,加入超纯水使得最终体积为 600 mL,相应地 VSS、COD、NO₃⁻-N 的浓度分别为 1.414 g·L⁻¹、2000 mg·L⁻¹、200 mg·L⁻¹,ZnO-NPs 浓度分别为 0、50、100、200 mg·L⁻¹;向血清瓶中充入氩气 15 min 后用丁基胶塞盖好,铝盖密封.置于温度为 35±1 °C,转速为 150 r·min⁻¹恒温振荡器中培养,每组实验设置 3 个平行.

1.5 分析方法

取 6 mL 反应液于 10 mL 离心管中,经 10000 r·min⁻¹的离心机离心 10 min,上层清液用 0.22 μm 的滤膜过滤.将 2 mL 滤液和 2 mL 10%稀硝酸混匀,采用原子吸收分光光度计(AAS-990AFG)测定 Zn²⁺浓度.SS、VSS、COD 按标准方法测定^[14],气体成分采用气相色谱仪(SP-6800A,鲁南瑞虹)测定,气体总体积用排水法测定.NO₃⁻和 NO₂⁻采用离子色谱(Dionex ICS-1500)测定,其色谱条件参考文献[11].

1.6 ZnO-NPs 对 SDM 体系的抑制模型建立

将底物竞争、NO_x和 ZnO-NPs 的抑制作用引入 ADM1 模型,以揭示反硝化菌与甲烷菌对底物的竞争规律.据报道,在不含 NO_x体系下,反硝化菌进行丙酸和丁酸发酵;当添加 NO_x后,丁酸、丙酸、乙酸和氢提

供电子, NO_x 被还原, 即反硝化过程^[15]. 此外, 反硝化菌对糖类发酵利用速率是发酵细菌的十分之一, 在模型中, 糖类不包括在反硝化菌过程中. 反硝化菌对甲烷菌的抑制主要表现为 NO_x 对甲烷菌的抑制^[16], 使反硝化菌优先利用底物, 直到 NO_x 反应完全, 然后甲烷菌活性恢复, 再利用底物乙酸和氢产甲烷^[17]. ZnO-NPs 在整个生化过程中抑制反硝化菌和甲烷菌的活性^[7,15,18].

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q}{V_{\text{liq}}}(S_{i,\text{in}} - S_i) - \sum_{j=3-4} (\rho_j + \rho_{j,\text{VFA},\text{NO}_x})v_{i,j} - \sum_{j=5-6} \rho_j v_{i,j} I_{\text{NO}_x} - \sum_{j=2-5} \rho_{i,\text{NO}_x} \quad (1)$$

式中, S_i 为组分浓度, ($\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3}$); $v_{i,j}$ 为化学计量矩阵; ρ_j 为甲烷化过程速率方程; $\rho_{j,\text{VFA},\text{NO}_x}$ 为反硝化菌对丙酸和丁酸发酵速率方程; ρ_{i,NO_x} 为反硝化菌的生长速率方程; I_{NO_x} 为 NO_x 对产甲烷菌的抑制; 其中 $\rho_{j,\text{VFA},\text{NO}_x}$ 表达为:

$$\rho_{j,\text{VFA},\text{NO}_x} = \frac{K_{\text{S},\text{NO}_3}}{K_{\text{S},\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}} \frac{K_{\text{S},\text{NO}_2}}{K_{\text{S},\text{NO}_2} + S_{\text{NO}_2}} \frac{S_i}{S_{\text{bu}} + S_{\text{pro}}} X_{\text{f},\text{NO}_x} \quad i = 2-3 \quad (2)$$

式中, S_{NO_3} , S_{NO_2} 分别为硝酸盐和亚硝酸盐的浓度 ($\text{kg N} \cdot \text{m}^{-3}$); K_{S,NO_3} , K_{S,NO_2} 为反硝化菌利用底物丁酸和丙酸的半饱和常数 ($\text{kg N} \cdot \text{m}^{-3}$), X_{f,NO_x} 为反硝化菌数 ($\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3}$).

$$I_{\text{NO}_x} = \frac{1}{1 + \frac{S_{\text{NO}_3}}{K_{\text{I},\text{NO}_3}}} \frac{1}{1 + \frac{S_{\text{NO}_2}}{K_{\text{I},\text{NO}_2}}} \quad (3)$$

$$I_{\text{ZnO},j} = \frac{1}{1 + \frac{S_{\text{ZnO}}}{K_{\text{I},\text{ZnO},j}}} \quad (4)$$

式中, K_{I,NO_3} , K_{I,NO_2} 分别为反硝化还原产物 NO_x 对产甲烷菌的抑制常数, ($\text{kg N} \cdot \text{m}^{-3}$); $I_{\text{ZnO},j}$ 为 ZnO-NPs 对功能微生物的抑制; $K_{\text{I},\text{ZnO},j}$ 为 ZnO-NPs 对抑制性常数, ($\text{mg ZnO NPs} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$\frac{dS_{i,\text{NO}_x}}{dt} = \frac{q}{V_{\text{liq}}}(S_{i,\text{NO}_x,\text{in}} - S_{i,\text{NO}_x}) - \rho_{i,\text{NO}_x} \quad (5)$$

式中, S_{i,NO_x} 为 NO_x 的浓度 ($\text{kg N} \cdot \text{m}^{-3}$), ρ_{i,NO_x} 为反硝化菌的速率方程.

根据反硝化菌和非反硝化菌对底物的竞争规律^[15,18], 结合 multiplicative Monod 方程, 得到 ADM1 扩展模型与反硝化过程的计量矩阵(表 1 和表 2).

表 1 甲烷化过程的计量矩阵

Table 1 Stoichiometric Matrix of ADM1 model

过程 Process(j)	溶解性组分 Soluble fraction /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ($i=1-6$)						颗粒性组分 Particulate fraction /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ($i=7-12$)						过程速率 Process rate ρ_j
	S_{su}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h_2}	S_{ch_4}	X_{ch}	X_{su}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h_2}	
水解糖							-1						$k_{\text{hyd}} X_{\text{c}}$
糖的吸收	-1	$(1-Y_{\text{s}})f_{\text{bu}}$	$(1-Y_{\text{su}})f_{\text{pro}}$	$(1-Y_{\text{su}})f_{\text{ac}}$	$(1-Y_{\text{su}})f_{\text{h}_2}$		Y_{su}						$k_{\text{m},\text{su}} \frac{S_{\text{su}}}{K_{\text{S},\text{su}} + S_{\text{su}}} X_{\text{su}}$
丁酸吸收		-1		$0.8(1-Y_{\text{bu}})$	$0.2(1-Y_{\text{bu}})$			Y_{bu}					$k_{\text{m},\text{bu}} \frac{S_{\text{bu}}}{K_{\text{S},\text{bu}} + S_{\text{bu}}} X_{\text{bu}} I_{\text{ZnO},\text{bu}}$
丙酸吸收			-1	$0.57(1-Y_{\text{pro}})$	$0.43(1-Y_{\text{pro}})$				Y_{pro}				$k_{\text{m},\text{pro}} \frac{S_{\text{pro}}}{K_{\text{S},\text{pro}} + S_{\text{pro}}} X_{\text{pro}} I_{\text{ZnO},\text{pro}}$
乙酸吸收				-1		$(1-Y_{\text{ac}})$				Y_{ac}			$k_{\text{m},\text{ac}} \frac{S_{\text{ac}}}{K_{\text{S},\text{ac}} + S_{\text{ac}}} X_{\text{ac}} I_{\text{NO}_x} I_{\text{ZnO},\text{ac}}$
氢的吸收					-1	$(1-Y_{\text{h}_2})$					Y_{h_2}		$k_{\text{m},\text{h}_2} \frac{S_{\text{h}_2}}{K_{\text{S},\text{h}_2} + S_{\text{h}_2}} X_{\text{h}_2} I_{\text{NO}_x} I_{\text{ZnO},\text{h}_2}$
X_{su} 衰减								-1					$k_{\text{dec},\text{su}} X_{\text{su}}$
X_{bu} 衰减									-1				$k_{\text{dec},\text{bu}} X_{\text{bu}}$
X_{pro} 衰减										-1			$k_{\text{dec},\text{pro}} X_{\text{pro}}$
X_{ac} 衰减											-1		$k_{\text{dec},\text{ac}} X_{\text{ac}}$
X_{h_2} 衰减												-1	$k_{\text{dec},\text{h}_2} X_{\text{h}_2}$

表 2 反硝化过程的计量矩阵(ρ_{i,NO_x})Table 2 Stoichiometric Matrix of denitrification processes (ρ_{i,NO_x})

组分 Component ($i=2-5$)	NO_3^-	NO_2^-
丁酸 Butyrate / ($kgCOD \cdot m^{-3}$)	$k_{NO_3, bu} \frac{S_{bu} K_{S, NO_3}}{K_{NO_3, bu} + S_{bu} K_{S, NO_3} + S_{NO_3}}$	$k_{NO_2, bu} \frac{S_{bu} K_{S, NO_2}}{K_{NO_2, bu} + S_{bu} K_{S, NO_2} + S_{NO_2}}$
丙酸 Propionic acid / ($kgCOD \cdot m^{-3}$)	$k_{NO_3, pro} \frac{S_{pro} K_{S, NO_3}}{K_{NO_3, pro} + S_{pro} K_{S, NO_3} + S_{NO_3}}$	$k_{NO_2, pro} \frac{S_{pro} K_{S, NO_2}}{K_{NO_2, pro} + S_{pro} K_{S, NO_2} + S_{NO_2}}$
乙酸 Acetic acid / ($kgCOD \cdot m^{-3}$)	$k_{NO_3, ac} \frac{S_{ac} K_{S, NO_3}}{K_{NO_3, ac} + S_{ac} K_{S, NO_3} + S_{NO_3}}$	$k_{NO_2, ac} \frac{S_{ac} K_{S, NO_2}}{K_{NO_2, ac} + S_{ac} K_{S, NO_2} + S_{NO_2}}$
氢 Hydrogen / ($kgCOD \cdot m^{-3}$)	$k_{NO_3, h2} \frac{S_{h2} K_{S, NO_3}}{K_{NO_3, h2} + S_{h2} K_{S, NO_3} + S_{NO_3}}$	$k_{NO_2, h2} \frac{S_{h2} K_{S, NO_2}}{K_{NO_2, h2} + S_{h2} K_{S, NO_2} + S_{NO_2}}$

1.7 SDM 扩展模型过程速率和参数值估计

对 SDM 扩展模型的模拟, 速率参数采用 MTALAB 2012a 软件, 结合遗传算法和回归拟合算法进行估计, 得到模拟参数的最优值, 其中目标函数为:

$$F_{obj}(\varphi) = \min \sum_{t=1}^n (y_{exp}(t) - y_{sim}(t, \varphi))^2 \quad (6)$$

式中, $y_{exp}(t)$ 为采集的实验数据, $y_{sim}(t)$ 是针对参数 φ 模拟的数值。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 参数估计

ZnO-NPs 对功能微生物的抑制主要表现在底物利用速率方面^[9-10], 因此, SDM 扩展模型需估计的参数为各生化反应底物利用速率和抑制常数。其他相关参数参考文献 [15, 18-19]。通过遗传算法和回归拟合, 得到估计参数的最优值 (表 3)。

表 3 扩展模型中估计的参数值

Table 3 Estimated parameter values in the extended ADM1 model

参数 Parameter	参数描述 Parametric description	估计值 Estimated value
$k_{m, bu}$	丁酸利用速率 (d^{-1})	6.93
$k_{m, pro}$	丙酸利用速率 (d^{-1})	13.03
$k_{m, ac}$	乙酸利用速率 (d^{-1})	19.57
$k_{m, h2}$	氢利用速率 (d^{-1})	14.92
$k_{NO_3, bu}$	硝酸盐还原菌利用丁酸速率 (d^{-1})	2.99
$k_{NO_3, pro}$	硝酸盐还原菌利用丙酸速率 (d^{-1})	1.52
$k_{NO_3, ac}$	硝酸盐还原菌利用乙酸速率 (d^{-1})	0.27
$k_{NO_3, h2}$	硝酸盐还原菌利用氢速率 (d^{-1})	1.46
$k_{NO_2, bu}$	亚硝酸盐还原菌利用丁酸速率 (d^{-1})	1.30
$k_{NO_2, pro}$	亚硝酸盐还原菌利用丙酸速率 (d^{-1})	1.47
$k_{NO_2, ac}$	亚硝酸盐还原菌利用乙酸速率 (d^{-1})	1.35
$k_{NO_2, h2}$	亚硝酸盐还原菌利用氢速率 (d^{-1})	0.18
K_{I, NO_3}	NO_3^- -N 的抑制常数 ($kg N \cdot m^{-3}$)	0.042
K_{I, NO_2}	NO_2^- -N 的抑制常数 ($kg N \cdot m^{-3}$)	0.0007
$K_{I, ZnO, bu}$	ZnO-NPs 对丁酸吸收的抑制常数 ($mg ZnO-NPs \cdot L^{-1}$)	0.094
$K_{I, ZnO, pro}$	ZnO-NPs 对丙酸吸收的抑制常数 ($mg ZnO-NPs \cdot L^{-1}$)	0.10
$K_{I, ZnO, ac}$	ZnO-NPs 对乙酸吸收的抑制常数 ($mg ZnO-NPs \cdot L^{-1}$)	4.45
$K_{I, ZnO, h2}$	ZnO-NPs 对氢吸收的抑制常数 ($mg ZnO-NPs \cdot L^{-1}$)	0.0099

式(3)中 K_{I,NO_x} 的数值越小,表明 NO_x 对颗粒污泥产甲烷过程的抑制性越强,反之越弱。 $K_{I,NO_3} = 0.042 > K_{I,NO_2} = 0.00007$,显示 NO_x 对颗粒污泥产甲烷过程的抑制强弱顺序为 $NO_2^- > NO_3^-$ [15,18]。由 $K_{I,ZnO,bu} = 0.094 < K_{I,ZnO,pro} = 0.10 < K_{I,ZnO,ac} = 4.45$ 可知,ZnO-NPs 对酸化菌的抑制作用强于甲烷菌 [9-10]。挥发性脂肪酸降解速率大小顺序为 $k_{m,bu} = 6.93 < k_{m,pro} = 13.03 < k_{m,h_2} = 14.92 < k_{m,ac} = 19.57$,与 ZnO-NPs 对酸化菌和甲烷菌的抑制作用大小相一致。比较抑制常数 $K_{I,ZnO,i}$ 和底物利用速率 $k_{m,i}$ 大小顺序,可得出甲烷菌对 ZnO-NPs 的毒理抗性较强,丙酸降解菌次之,丁酸降解菌对 ZnO-NPs 的毒性最敏感 [7,9-10],模型估计参数与实际情况吻合。采用间歇实验难以对氢的 K_{I,ZnO,h_2} 和 k_{m,h_2} 数值进行准确估计,主要排水法测定气体总体积中有部分氢气排出。

2.2 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 及 N_2 累积产量的模拟

图 1 显示了 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 及 N_2 累积产量实验值和模拟值随时间变化的趋势。在反应开始前 13 h, NO_3^- -N 浓度直线下降,其降解速率为 $V_{NO_3} = 7.8462 \text{ kg N} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, NO_2^- -N 生成速率大于其降解速率,导致 NO_2^- -N 出现短暂积累,在 13 h 达最大值为 $20 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3}$ 。此后 NO_3^- -N 浓度较低,逐渐减至 0, NO_2^- -N 的生成速率小于其降解速率,使 NO_2^- -N 迅速减少。在整个生化过程中,反硝化菌持续产生 N_2 ,累积 N_2 产量随时间迅速上升,30 h 达最大值为 $150 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3}$ 。此外,从氮(N)质量守恒来看,在反应开始 0 h,反应体系 NO_x^- -N = $150 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3}$,反应开始 30 h 后, NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 去除率均近似于 100%,模型能较好地模拟 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度的变化。但 N_2 累积产量模拟值较实验值稍偏低,产生的实验误差在统计学上符合要求。

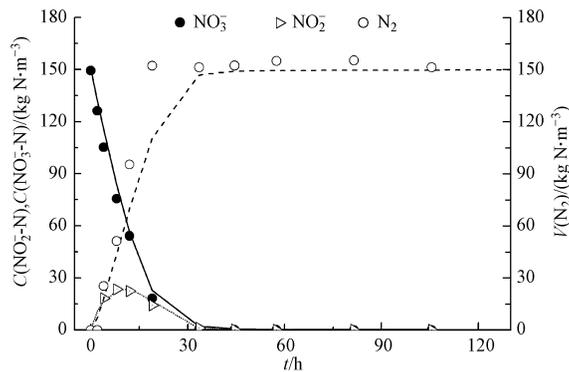


图 1 空白实验硝态氮、亚硝态氮及氮气的模拟

Fig.1 The simulation of nitrite, nitrate and cumulative N_2 in control assay

2.3 ZnO-NPs 对 SDM 体系的模拟

甲烷和氮气产量可反映 ZnO-NPs 对 SDM 体系的影响。由图 2 可知,添加 50 、 100 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnO-NPs 使甲烷产量分别降为对照的 96.2% 、 79.9% 、 62.8% ,但其对氮气产量无影响。此外,在间歇实验中,不同剂量 ZnO-NPs 暴露下,反硝化速率变化不明显。这表明甲烷菌对 ZnO-NPs 的抑制响应较反硝化菌敏感,因此在扩展模型中忽略 ZnO-NPs 对反硝化菌的抑制作用是合理的。运用 MATLAB 软件模拟了不同浓度 ZnO-NPs 对产甲烷量的影响(图 3)。低浓度 ZnO-NPs 对甲烷菌的抑制作用较弱,甲烷总量未受影响;随 ZnO-NPs 浓度的增加,其对甲烷菌的抑制作用也随之增强。ZnO-NP 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,酸化菌和甲烷菌的活性被部分抑制,在反应开始的 20 h 内,ZnO-NPs 对酸化菌和甲烷菌的活性冲击较大,产甲烷速率近乎零,但颗粒污泥具有较强抵御不良环境的能力 [10],随反应的进行,产甲烷速率逐渐恢复至 $v_{100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} = 6.5083$,产气量随反应时间逐渐上升,最大值达 $1100 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnO-NPs 的体系中,在 27 h 后开始产甲烷,ZnO-NPs 的抑制效应较显著。可得出不同浓度下 ZnO-NPs 产气速率顺序 $v_{200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} (6.5080) < v_{100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} (6.5083) < v_{50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} (24.8462) < v_{0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} (26.2150) (\text{kg COD} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1})$,ZnO-NPs 浓度越高,对功能微生物的抑制效应越显著。

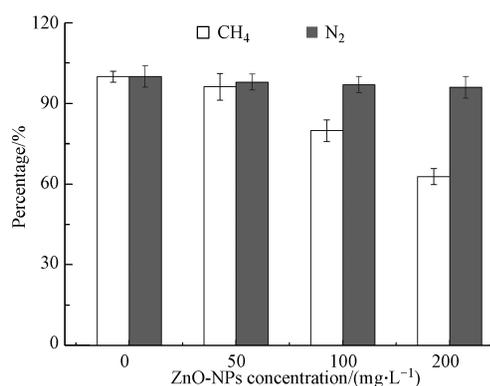


图2 ZnO-NPs 对甲烷和氮气总量的影响

Fig.2 Effects of ZnO-NPs on the production of methane and nitrogen

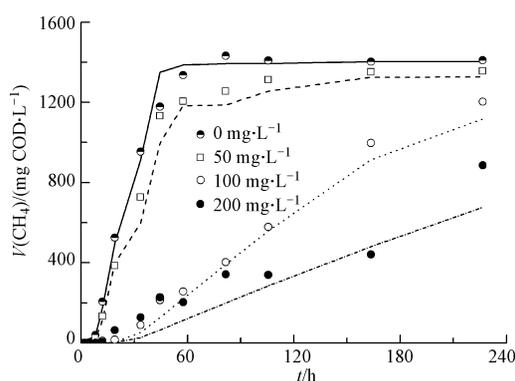


图3 ZnO-NPs 对 SDM 体系产甲烷影响的实验值和模拟值

Fig.3 Experiment and simulation results of ZnO-NPs on the production of methane in SDM system

3 结论 (Conclusion)

(1) 在反硝化同时甲烷化体系中, 甲烷菌较反硝化菌对 ZnO-NPs 添加而导致的抑制响应更敏感. 添加 50、100、200 mg·L⁻¹ 的 ZnO-NPs 使甲烷产量分别降为对照的 96.2%、79.9%、62.8%, 但其对氮气产量无影响.

(2) SDM 扩展模型能合理地模拟 ZnO-NPs 对酸化菌、产甲烷菌和反硝化菌的抑制作用. 通过遗传算法和回归拟合, 对功能微生物的底物利用速率和抑制性常数进行模拟得到: 参数 $K_{I,NO_2} = 0.00007 < K_{I,NO_3} = 0.042$, $K_{I,ZnO,bu} = 0.094 < K_{I,ZnO,pro} = 0.10 < K_{I,ZnO,ac} = 4.45$, 验证了 NO_2^- 对甲烷菌的抑制作用强于 NO_3^- , ZnO-NPs 对酸化菌的抑制强于甲烷菌.

(3) ZnO-NPs 对颗粒污泥产甲烷量的抑制主要表现在底物利用速率上: 甲烷产气速率为 $v_{200\text{ mg·L}^{-1}} (6.5080) < v_{100\text{ mg·L}^{-1}} (6.5083) < v_{50\text{ mg·L}^{-1}} (24.8462) < v_{0\text{ mg·L}^{-1}} (26.2150)$ ($\text{kg COD} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$), 可得出 ZnO-NPs 浓度对甲烷的产气速率有显著影响.

参考文献 (References)

- [1] 邹彩琼, 贾漫珂, 黄应平, 等. ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能研究[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 830-836.
ZOU C Q, JIA M K, HUANG Y P, et al. Preparation and photocatalytic activity of ZnO nanobushes[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(6): 830-836 (in Chinese).
- [2] MAYNARD A D, AITKEN R J, BUTZ T, et al. Safe handling of nanotechnology[J]. Nature, 2006, 444(7117): 267-269.
- [3] NOWACK B, BUCHELI T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. Environmental Pollution, 2007, 150(1): 5-22.
- [4] 陈安伟, 曾光明, 陈桂秋, 等. 金属纳米材料的生物毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 568-575.
CHEN A W, ZENG G M, CHEN G Q, et al. Advance in research on toxicity of metal nanomaterials[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4): 568-575 (in Chinese).
- [5] MORONES J R, ELECHIGUERRA L, CAMACHO A, et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2346-2353.
- [6] ZHENG X, WU R, CHEN Y G. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2826-2832.
- [7] MU H, CHEN Y G, XIAO N D. Effects of metal oxide nanoparticles (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(22): 10305-10311.
- [8] 魏媛媛, 郑雄, 陈银广, 等. 工程纳米颗粒对污水生物处理影响的研究进展[J]. 微生物学通报, 2014, 41(5): 916-923.
WEI Y Y, ZHENG X, CHEN Y G, et al. Effect of engineered nanomaterials on biological wastewater treatment-A review[J]. Microbiology China, 2014, 41(5): 916-923 (in Chinese).
- [9] OTERO-GONZALEZ L, FIELD J A, SIERRA-ALVAREZ R. Fate and long-term inhibitory impact of ZnO nanoparticles during high-rate anaerobic wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 135: 110-117.

- [10] MU H, ZHENG X, CHEN Y G, et al. Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11):5997-6003.
- [11] 张伟政, 陈永春, 石先阳, 等. 乙酸钠为电子供体时反硝化耦合甲烷化过程的数学模拟[J]. *环境工程*, 2014, 9: 63-69.
ZHANG W Z, CHEN Y C, SHI X Y, et al. Mathematical simulation of simultaneous denitrification and methanogenesis with sodium acetate as the electron donor[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 9:63-69 (in Chinese).
- [12] 王树涛, 李素萍, 王未青, 等. ZnO 纳米颗粒对 SBR 活性污泥活性的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10): 2575-2580.
WANG S T, LI S P, WANG W Q, et al. Impact of ZnO nanoparticles on the activity of the activated sludge in SBR [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(10):2575-2580 (in Chinese).
- [13] 李晶, 胡霞林, 陈启晴, 等. 纳米材料对水生生物的生态毒理效应研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(12):1993-2002.
LI J, HU, X L, CHEN Q Q, et al. Ecotoxicology of nanomaterials on aquatic organisms[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(12): 1993-2002 (in Chinese).
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版.北京:中国环境科学出版社, 2002.
The State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. 4th Version, Beijing: China Environmental Science Press, 2002 (in Chinese).
- [15] TUGTAS A E, TEZAL U, PAVLOSTATHIS S G. An extension of the anaerobic digestion model No.1 to include the effect of nitrate reduction processes[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 54(4): 41-49.
- [16] KLUBER D H, CONRAD R. Inhibitory effects of nitrate, nitrite, NO, and N₂O on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri* and *Methanobacterium bryantii*[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1998(a), 25(4): 331-339.
- [17] KLUBER D H, CONRAD R. Effects of nitrate, nitrite, NO, and N₂O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1998(b), 25(3): 301-318.
- [18] TUGTAS A E, TEZAL U, PAVLOSTATHIS S G. A comprehensive model of simultaneous denitrification and methanogenic fermentation processes[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 105(1): 98-108.
- [19] BATSTONE D J, KELLER J, ANGELIDAKI I, et al. The IWA anaerobic digestion model No 1 (ADM1) [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10): 65-73.