韩 双,高梦娇,傅慧敏,等.碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3692-3703.
Han S, Gao M J, Fu H M, et al. Mechanisms of carbon-based materials on extracellular electron transfer of anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3692-3703.

碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响

韩 双[1],高梦娇[1],傅慧敏[1,2],陈猷鹏[1*] (1.重庆大学环境与生态学院,重庆 400045；2.重庆工商大学国家智能制造服务国际科技合作基地,重庆 400067)

摘要：本文综述了厌氧氨氧化体系中的胞外电子传递方式及强化手段,将碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响机制归纳为 3 个方面:碳基材料的导电性、碳基材料表面官能团的作用以及富集微生物与胞外聚合物的交互作用.研究表明,生物炭、活性炭、碳纳米材料和铁碳复合材料能够通过介导胞外电子传递而影响厌氧氨氧化过程.碳基材料主要通过缩短反应器启动时间、提高脱氮性能和减轻污染物抑制影响厌氧氨氧化,不仅能有效富集微生物,还能促进颗粒污泥稳定性增强,具有应用于厌氧氨氧化领域的潜力.未来的研究可关注碳基材料的改性,进一步提升碳基材料的可持续运用能力.

关键词：碳基材料；厌氧氨氧化；胞外电子传递；影响机制
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3692-12

Mechanisms of carbon-based materials on extracellular electron transfer of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. HAN Shuang[1], GAO Meng-jiao[1], FU Hui-min[1,2], CHEN You-peng[1*] (1.College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing, 400045, China；2.Chongqing Technology and Business University National Intelligent Manufacturing Service International Science and Technology Cooperation Base, Chongqing 400067, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3692~3703

Abstract：This review summarizes the extracellular electron transfer mechanisms in anaerobic ammonium oxidation (anammox) systems and strategies for their enhancement, categorizing the influence mechanisms of carbon-based materials on anammox bacteria into three aspects: conductivity of carbon-based materials, functional groups on their surfaces, and interactions between microbial communities and extracellular polymeric substances. Studies have demonstrated that biochar, activated carbon, carbon nanomaterials, and iron-carbon composites can regulate the anammox process by mediating extracellular electron transfer. Carbon-based materials primarily enhance anammox performance through shortening reactor start-up periods, improving nitrogen removal efficiency, and alleviating pollutant inhibition effects. These materials not only effectively enrich microorganisms but also promote the stability enhancement of granular sludge, demonstrating significant application potential in anammox systems. Future research should focus on material modification to further improve the sustainability of carbon-based materials in practical applications.

Key words：carbon-based materials；anaerobic ammonium oxidation；extracellular electron transfer；influence mechanism

N 元素示踪法研究厌氧氨氧化菌(AnAOB)的代谢途径表明[1],在厌氧或缺氧条件下,厌氧氨氧化菌以氨根(NH_4^+)为电子供体,中间产物有羟胺(NH_2OH)和肼(N_2H_4),最终氧化为氮气(N_2)[2].自厌氧氨氧化过程被发现以来,人们普遍研究以亚硝酸盐(NO_2^-)或一氧化氮(NO)为该反应的唯一电子受体完成反应[3-4],而很少关注到胞外电子受体同样能完成完整的氧化还原反应并达到电子守恒.有研究表明,厌氧氨氧化菌中的 *Candidatus_Kuenenia* 和 *Candidatus_Jettenia* 属可以在细胞内氧化甲酸盐的同时对细胞外的氧化铁(Fe[III])、氧化锰(Mn[IV])等不溶性电子受体进行还原[5-6],由此可以猜测厌氧氨氧化菌具备胞外电子传递(EET)能力.

高分子量的碳基材料可以充当胞外电子受体[7].Wang 等[8]提出碳纳米管修饰的网状玻璃碳材料可增强希瓦氏菌(*Shewanella*)的胞外电子传递能力.Lee 等[9]将碳纳米粒子和碳表面改性,改性后的碳基材料可穿透大肠杆菌,成为电子通道从而实现大肠杆菌与碳材料之间的直接电子转移.近年来有研究发现多血红素细胞色素可以将电子从底物转移到工作电极从而实现胞外电子传递,而厌氧氨氧化菌也具有希瓦氏菌(*Shewanella*)和地杆菌(*Geobacter*)中多血红素细胞色素的同系物——细胞色素 *c*[10].因此,诸多研究人员对厌氧氨氧化菌是否能将污水中的氨氧化与胞外电子传递结合到碳基不溶性胞外

收稿日期：2024-12-18
基金项目：国家自然科学基金项目(52400152)
* 责任作者, 教授, ypchen@cqu.edu.cn

电子受体上进行了研究.

碳基材料因其生产成本低、原料易得、高导电性和良好的生物相容性而被广泛应用[11].由于碳基材料比表面积较大、孔隙结构丰富,常用于去除废水中的污染物[12].一方面,各种碳基材料被用作微生物燃料电池的电极,利用导电性能促进微生物的胞外电子传递[13].另一方面,碳基材料富含大量氧化还原官能团,不同碳基材料常具有不同的氧化还原特性,从而影响微生物代谢[14].此外碳基材料还被认为是一种高效的生物载体,可以为微生物提供栖息地[15].在厌氧消化过程中,生物炭可以充当电子穿梭器,参与微生物胞外电子传递[16].

近年来,已有研究阐述了生物炭等碳基材料对厌氧氨氧化的影响,例如强化脱氮、减少反应器启动时间等[17-19].周鹏宇等[20]研究了生物炭对厌氧氨氧化体系的脱氮效能的影响,发现生物炭通过其电活性及氧化还原性能与细菌胞外聚合物相互作用强化胞外电子传递过程,促进了硝氮的还原[21],提高了总氮去除率.管雨璐等[22]发现载铁颗粒活性炭复合材料能够作为电子受体促进氨氮的去除.胡颖斌等[23]解析了生物炭作为微生物载体,能够缩短厌氧氨氧化工艺的启动时间.综上所述,将碳基材料投加到厌氧氨氧化体系中可以通过促进胞外电子传递等作用机制促进厌氧氨氧化反应.然而目前还没有关于碳基材料对厌氧氨氧化体系中胞外电子传递影响的系统综述.本综述探究了不同碳基材料对厌氧氨氧化体系的影响,并从不同方面概述了其促进厌氧氨氧化菌胞外电子传递的潜在机制;分析了碳基材料促进厌氧氨氧化菌胞外电子传递的应用前景,为人们对碳基材料强化厌氧氨氧化的认识提供参考.

1　厌氧氨氧化体系中的胞外电子传递方式及强化手段

1.1　厌氧氨氧化体系中胞外电子传递方式

厌氧氨氧化菌具有细胞内膜结构,胞内氨的氧化就在其中的厌氧氨氧化体中进行.细胞壁主要由蛋白质组成,和梯烷膜脂结构的细胞膜一同形成相对封闭的胞内电子传递环境[24].厌氧氨氧化菌是一种电活性微生物(EAM),此类微生物通过胞内有机质氧化产生电子,通过鞭毛、膜蛋白或电子穿梭体等,将电子转移到细胞外的电子受体,这个过程被定义为微生物的胞外电子传递,也称为胞外呼吸[25].目前微生物主要通过导电蛋白直接接触、电子穿梭器[26]、微生物纳米导线或螯合作用[27]等进行胞外电子传递.

在微生物代谢途径中,胞外电子传递发挥出重要作用,使电活性细菌能够参与环境基质内的能量交换,有利于促进生物降解和生物修复过程[28].厌氧氨氧化菌作为电活性微生物,即使在没有亚硝酸盐的情况下,通过细胞外电子转移过程引入外源性添加剂也能有效地刺激氨氧化.在厌氧或缺氧条件下,厌氧氨氧化菌以 NH_4^+为电子供体,NO_2^-或 NO 为电子受体,生成中间产物 N_2H_4,最终被完全氧化成 N_2,完成胞内电子传递过程[29].胞内电子传递过程伴随着能量 ATP 的产生和消耗,产生的电子通过细胞呼吸链迁移到细胞膜,电子可以跨膜运输到细胞色素 *c* 中,用于 NADH 和 NAD^+之间的转化[30].与此同时,酶活性的增强可以提高代谢速率,用以维持厌氧氨氧化菌的生长和繁殖[31].在细胞外,NH_4^+释放电子到外源性电子受体上,生成中间产物 NH_2OH 和 N_2H_4,最终被完全氧化生成 N_2,完成胞外电子传递.如图 1 所示.

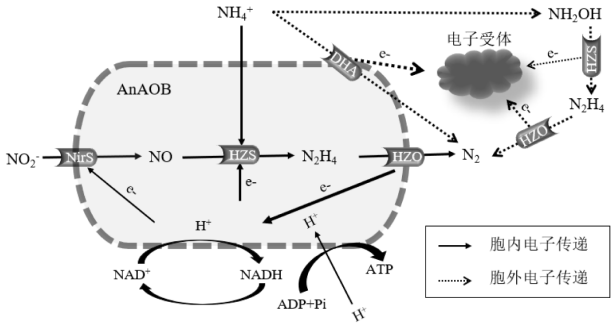


图 1　厌氧氨氧化菌胞内和胞外电子传递过程

Fig.1　Intracellular and extracellular electron transfer processes of AnAOB

有研究表明,对于厌氧氨氧化体系来说,发生胞外电子传递可以提高脱氮性能.在生物电化学系统中通过阳极氨氧化过程,可将脱氮效率提高至少 29.2%[32].在微生物电解池中接种厌氧氨氧化细菌和反硝化细菌的混合污泥,在低电压条件下,可通过氨氧化和异养反硝化过程完全实现总氮的去除[33].通过不同方式强化胞外电子传递过程,可使总氮去除分别

达到 3.94mg/(L·d)和 16.66mg/(L·d),均高于对照组的0.96mg/(L·d)[34].除此之外,提高胞外电子传递效率,还可以缩短反应器启动时间.胞外电子传递过程得到强化后,可以使反应器启动时间缩短 30 天左右[35].

1.2 厌氧氨氧化菌胞外电子传递的强化手段

对于厌氧氨氧化脱氮过程,亚硝酸盐的有效积累是限制该反应的重要因素,通过促进胞外电子传递介导的厌氧氨氧化能够提供一种很有前途的解决方案[36].人们已经提出了一些增强厌氧氨氧化菌胞外电子传递的强化手段,包括延长脱氮途径,增加胞外聚合物的分泌,以及增加厌氧氨氧化细菌中关键酶的合成等[37].此外,将电子穿梭器并入厌氧氨氧化反应器有望提高酶活性和电子转移效率.

腐殖酸或腐殖酸类物质(HS)在细胞外电子转移中起着重要作用,微生物在厌氧环境中进行呼吸作用氧化有机底物,由此产生的电子被引导到细胞外氧化的腐殖质,促进能量合成和细胞增殖.腐殖质诱导细胞外呼吸可归因于其丰富的醌类和酚类基团[38].最新研究表明,富里酸比腐殖酸和腐黑物更有利于促进胞外电子传递,140d 后累积电荷量增长了161%,富里酸的添加提高了溶解性有机物的羧基含量和电活性细菌数量、胞外聚合物质和功能酶(如细胞色素 *c* 和 NADH 合成)的数量,并促进了胞外电子传递关键基因的表达[39].

此外,铁辅助材料在厌氧氨氧化过程中已被证实可以加速厌氧氨氧化细菌与不可溶性受体或其他微生物之间的胞外电子转移[40].在厌氧氨氧化体系中加入铁,酶的活性和与胞外电子传递相关物质的电子存储能力会增强[41-42].有实验研究了添加 5mmol/L $Fe(OH)_3$ 后,在 4 个月的运行时间内实现了较高的氨氮和总氮去除率(平均分别为 97%和90%)[43].碳基材料(如生物炭、活性炭和石墨烯等)也是强化厌氧氨氧化菌胞外电子传递的有效方法,可能提供合适的外源性电子受体.有研究使用了木质活性炭作为电子穿梭器,在 150d 的运行时间内,氨氮的去除率达到了 97.9%~99.5%[44].

2 碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的强化机理

2.1 碳基材料的来源、特点及应用

碳基材料通常包括生物炭、活性炭和石墨烯等.其中,生物炭通过在有限的氧气供应下对生物质进行热处理制备而来,生物炭生产的原料可分为 3 类:木质和草本植物、动物和人类粪便以及活性污泥[17].活性炭可以由任何富含碳的有机材料制备,因此已实现大规模工业生产,市场价格低廉.通过氧化还原方法制备氧化石墨,能够进一步制备尺寸更小的氧化还原碳纳米材料.这些碳基材料被广泛用于环境领域,包括废物处理、增强土壤肥力、生物能源生产和污染物修复等[45].

碳基材料的理化性质,如表面官能团、电性能、孔隙度和比表面积等,会随着不同的原料和制备条件而变化[46].因此可以根据实际需要,制备出不同尺寸、含有不同表面官能团的碳基材料.由于碳基材料比其他载体、微生物燃料电池等更灵活、更易于控制,有研究提出可以将它们作为刺激厌氧氨氧化菌活性的外部电子受体[47-49].其中,活性炭、生物炭和石墨烯等碳基材料不仅绿色环保,而且能显著提高厌氧氨氧化过程的脱氮效率[50-52].如表 1 所示,碳基材料在微生物处理体系中被广泛应用并发挥了重要作用.

研究表明,碳基材料主要通过缩短反应器启动时间、提高脱氮性能和减轻污染物抑制影响厌氧氨氧化[17].陈佼等[61]利用生物炭作为微生物载体,成功实现厌氧氨氧化絮状污泥的颗粒化.利用纳米铁改性的生物炭载体,促进了生物膜的快速形成和厌氧氨氧化菌的高效富集,可以提升系统的脱氮性能[62].此外,碳基材料还可以增强厌氧氨氧化反应器中颗粒污泥的稳定性[63].由于碳基材料具有吸附能力,能够吸附底物和有机质等,不仅可用于处理高浓度废水[20],还可以减轻有机碳源[64]、金属离子(如 Cu^{2+})[65]和有机污染物(如四环素)的抑制[66].

碳基材料对厌氧氨氧化的影响可以从几个不同方面来解释.由于碳基材料本身石墨区域(或芳香苯环的 π–π 导电网络)使其具有导体的功能[13],同时其表面含有不同的氧化还原基团,可以参与厌氧氨氧化菌的胞外电子传递[14].余林鹏[67]的实验显示,生物炭表面醌类等官能团和生物炭导电性可以极大地促进胞外电子传递活性.除此以外,碳基材料还可为厌氧氨氧化菌提供附着点,并为其生长创造适宜的微环境[68].

表 1　碳基材料的特点及其在微生物处理体系中的作用

Table 1　Characteristics and effects of carbon-based materials in biological treatment processes

名称	来源	尺寸	投加量(g/L)	影响机理	作用效果	参考文献
生物炭	落叶	<150μm	10	选择性富集/定殖功能微生物	促进甘蔗渣暗发酵产氢	[53]
生物炭	玉米秸秆	<2mm	10	含氧官能团参与电子传递	在厌氧消化系统中显著提高甲烷产量	[54]
活性炭	购买	10~32 目	–	提供微生物附着点;官能团参与电子传递	促进干式厌氧消化产甲烷	[55]
活性炭	购买	20 目	10	促进EPS分泌;增加血红素c含量	加快厌氧氨氧化反应器启动	[56]
石墨烯	氧化石墨制备	–	0.05,0.1,0.2,0.3	官能团参与电子传递	增强厌氧氨氧化菌在低温条件的活性	[57]
石墨烯	氧化石墨制备	–	0.025,0.05,0.1,0.15	官能团参与电子传递	促进厌氧氨氧化反应脱氮	[47]
铁基生物炭	柚皮	100 目	2	作为微生物载体;官能团参与电子传递	减轻PFOA对厌氧氨氧化菌的抑制	[58]
铁基生物炭	生物炭制备	–	5	官能团参与电子传递	减轻四环素对厌氧氨氧化菌的抑制	[59]
含磁铁矿生物炭	富铁芬顿污泥	<2mm	30	磁性生物炭具有导电性,可作为电子穿梭体	在厌氧消化系统中显著提高甲烷产量	[16]
铁改性活性炭	活性炭负载亚铁离子制备	40~60μm	35	作为微生物载体;刺激 EPS 分泌	加速好氧颗粒污泥的形成	[60]

2.2　碳基材料的导电性

导电性是评价碳基材料传递电子的最直接性质[69].碳基材料的电子转移能力(ETC)在厌氧氨氧化体系介导微生物胞外电子传递中具有重要作用.碳基材料具有很强的电子交换能力(EEC),能够进行电子储存和穿梭以分解污染物.例如生物炭既可以作为电子源,也可以作为电子媒介[53].碳基材料经过高温热解和长时间加热后,导电性能也会发生相应变化,例如碳片的连续生长和凝结可在生物炭中形成类似石墨的片状结构[70].此时的生物炭具有导电性,芳香环中分散的 π 电子共振并发生电子迁移,可作为电子穿梭的桥梁[71-72].Kouzuma 等[73]证实了类石墨片和细菌之间的这种电子迁移.Zhang 等[74]也证实,生物炭中的石墨结构可通过电子穿梭加强氧化还原反应.如图 2 所示.

以碳基材料作电极代替NO_2^-或NO的厌氧氨氧化途径为电化学技术用于强化生物脱氮提供了理论基础.Shaw 等[75]构建了单室多电极的微生物电化学系统,以碳基材料电极充当电子受体,当完全去除NO_2^-和其他可能充当电子受体的因素后,仍然观察到NH_4^+被氧化,并且在施加外加电源后,碳基材料表面形成了生物膜.Wang 等[76]利用碳基材料的导电性,将其作为电极材料充当厌氧氨氧化的电子受体,形成生物电化学系统[77–79],不仅能有效维持细菌数量,还能提高脱氮稳定性,极大降低了净水工程的成本.

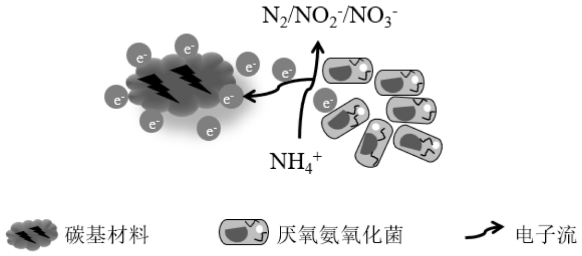


图 2　碳基材料导电性介导的电子传递过程

Fig.2　Electron transfer process mediated by the conductivity of carbon-based materials

2.3　碳基材料表面官能团的作用

碳基材料表面含有丰富的氧化还原官能团,包括醌基、羰基、氨基、羟基、芳香族和脂肪族基团等,在微生物驱动的氮循环中充当电子穿梭体介导电子传递[80].研究表明,厌氧氨氧化菌可以将氧化石墨烯(GO)变成还原性的石墨烯,氧化NH_4^+,并且产生了氮气[75].因此推测碳基材料可作为电子穿梭体,当氧化性碳基材料接受电子变成还原性碳基材料后,还原性碳基材料可以将电子转移至NO_3^-,使NO_3^-还原为氮气.如图 3 所示.胡颖斌[81]进行了长期批次实验研究,证明了生物炭表面的氧化还原官能团能够有效促进厌氧氨氧化反应脱氮,但是尚不清楚官能团的数量对厌氧氨氧化的影响,近年来,研究表明 C=O 基团含量的增加有利于微生物还原铁酸盐[82],含 O 或 N 官能团数量更多的生物炭可实现更高的脱氮率[83].

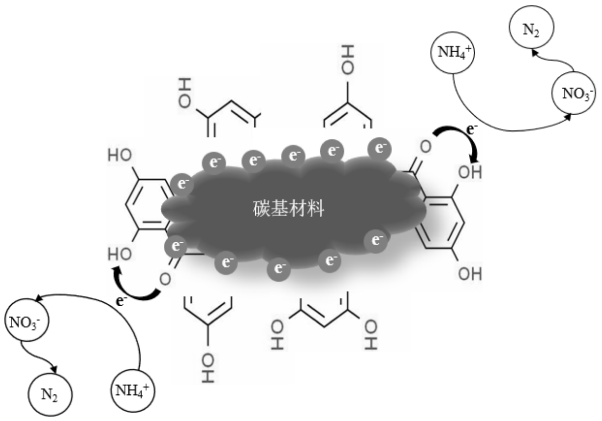


图 3 碳基材料表面官能团介导的电子传递过程

Fig.3 Electron transfer process mediated by surface functional groups of carbon-based materials

碳基材料表面的氧化还原官能团可逆地接收和释放电子,以此促进厌氧氨氧化过程的胞外电子传递.据报道,氧化还原官能团(如醌基、羟基)可在微生物氮循环过程中介导电子传递[84],其中含氧功能基团起主要作用,而氢醌等功能基团则不能作为胞外电子受体[85-86].由此可见,不是所有的氧化还原性功能基团都能被微生物利用,当碳基材料具有相关的氧化还原官能团时,才能促进厌氧氨氧化菌胞外电子传递.研究表明,碳基材料的C=O和C−OH等氧化还原官能团,能够介导微生物氮素循环中的胞外电子传递[81],所以添加碳基材料增强了厌氧氨氧化菌活性.

2.4 碳基材料载体富集微生物与 EPS 交互作用

碳基材料由于其比表面积大,吸附性能好,常被用做生物载体,可以减少微生物随水流而流失,从而丰富微生物群落[12].研究表明,碳基材料可以实现功能菌的选择性富集和定殖,在其表面产生功能菌之间的协同效应,并激活胞外电子传递[53],再通过增强关键酶活性从而提高电子传递效率.Shaw 等[75]通过同位素示踪和电化学实验,观察到了氧化石墨烯或电极系统中厌氧氨氧化菌的胞外电子传递活性.

胞外聚合物 EPS 的分泌有助于微生物附着在碳基材料上,也是其能定殖在碳基材料中的一个重要原因[37].这样不仅可以缩短微生物与碳基材料表面之间的间隙,直接利用碳基材料的氧化还原官能团进行电子转移,还能节省到达碳基材料表面的能量.此外,由于 EPS 中储存有电化学活性物质,如细胞色素 C、黄素、焦花青素等可作为电子穿梭体,用于完成胞外电子传递[87].这也使得厌氧氨氧化菌能够将电子输送到细胞外的碳基材料受体上,或从供体中得到电子.研究表明 EPS 是微生物胞外电子传递的瞬时介质,电子跳跃是最为可能的分子机制[88].如图 4 所示.

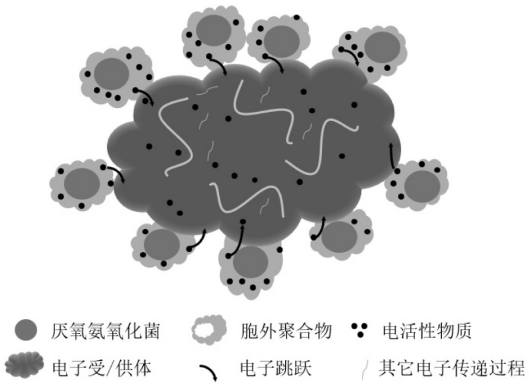


图 4 微生物富集与 EPS 介导的电子传递过程

Fig.4 Electron transfer process mediated by enriched microorganisms and EPS

2.5 不同碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响

不同碳基材料由于其物质组成、尺寸大小以及其它特性,具有各自的优缺点,对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的促进方式不尽相同.表 2 总结了不同的碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响.

2.5.1 生物炭 生物炭主要通过两个方面介导厌氧氨氧化菌的胞外电子传递过程: (i)自身氧化还原官能团的接收、释放电子;(ii)富集微生物降低电子传递所需能量.

生物炭是生物质的热解产物,由于其表面丰富的官能团被认为是一种良好的厌氧氨氧化菌胞外电子传递介导材料.研究发现,生物炭具有较强的电子交换能力[91],可以直接刺激微生物的种间电子转移,使脱氮率(NRR)和脱氮效率(NRE)分别提高了5.6%~18.0%和 4.0%~11.6%[92].除此之外,生物炭表面分布着丰富的氧化还原官能团,不同的官能团与其制备时不同的热解温度有关.研究表明,不同热解温度下玉米秸秆制备的生物炭对厌氧氨氧化的影响不同,富含还原性官能团的生物炭 CS300 可以提供电子来支持厌氧氨氧化代谢的能量,而生物炭 CS800 则通过接受电子促进厌氧氨氧化,与对照组相比,添加这两种生物炭不仅提高了厌氧氨氧化菌的相对丰度,也增强了厌氧氨氧化活性,提高了脱氮

效率[51].

此外,生物炭具有为微生物提供栖息地、刺激胞外聚合物分泌、促进细胞外电子转移以及促进功能基因表达的能力[37].生物炭可通过吸附腐殖质,为微生物生长提供合适的环境,有助于厌氧氨氧化细菌向电子受体的电子转移,提高了厌氧氨氧化过程的效率,促进废水中氮的去除[53].生物炭的加入会使得厌氧氨氧化颗粒污泥的表面结构更密实,生物炭能够促进 EPS 的分泌,高密度的厌氧氨氧化污泥会紧密地附着在颗粒生物炭上[93].微生物还能将生物炭释放的溶解有机物(DOM)代谢为腐殖酸,作为 EPS 的组成部分[17].

表 2　不同碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响

Table 2　Effects of different carbon-based materials on extracellular electron transfer of AnAOB

碳基材料	优势	不足	原料组成	潜在影响	参考文献
生物炭	丰富的官能团;可生物降解;成本更低	二次污染	木材;作物;畜禽粪便等	增强胞外电子转移能力;促进 EPS 分泌;增强 EPS 电活性等	[89]
活性炭	比表面积大;具有疏水性	价格相对较高	椰壳;煤炭等	作为电子穿梭体;促进 EPS 分泌;提高厌氧氨氧化菌的相对丰度等	[90]
碳纳米材料	丰富的官能团;高活性;导电性好	支撑性差;价格高;使用寿命短	石墨烯;氧化石墨烯等	作为电子受/供体;作为微生物反应的电极材料等	[47]
铁碳复合材料	供给电子;强化碳基材料的作用	金属离子具有毒性	Fe-GAC;Fe0-GAC 等	铁离子直接参与反应(Feammox);增强酶活性;促进细胞色素 *c* 和信号分子分泌等	[56]

2.5.2　活性炭　活性炭主要通过两个方面介导厌氧氨氧化菌的胞外电子传递过程:(i)促进胞外聚合物和胞外电活性物质分泌;(ii)作为不溶性电子穿梭体.

厌氧氨氧化的启动需要较长时间,厌氧氨氧化菌的有效保留以及提高其对环境的适应能力是关键.活性炭的加入有利于厌氧氨氧化生物膜的定殖,由于其较高的比表面积和疏水性,不仅可以促进厌氧氨氧化反应器的启动,还能提高脱氮性能[94].例如,颗粒活性炭的添加可能会诱导出不同的生态位[95],有利于厌氧氨氧化菌的定殖.研究表明,添加活性炭可以增强基于 AHLs 依赖的群体感应[94],且增加了胞外聚合物含量、血红素 *c* 含量和厌氧氨氧化菌功能基因相对丰度[44],增强了厌氧氨氧化菌的胞外电子传递能力,缩短了厌氧氨氧化反应器的启动时间.活性炭的加入,还能维持污泥造粒和脱氮稳定性,在进水总氮大于 800mg/L,氮负荷为 9.8kg/(L·d)时,在 140d 的运行期间保持了约 88%的脱氮率[96].

活性炭作为一种不溶性电子穿梭体,可以增强厌氧氨氧化耦合铁还原过程(Feammox)[44].活性炭作为电子穿梭体,使氨氮的去除率达到了 97.9%~99.5%[44].尽管腐殖质和核黄素更多的被用来作为电子穿梭体,但它们需要不断添加,成本较高[96].活性炭作为一种不溶性电子穿梭体,介导厌氧氨氧化菌的胞外电子传递具有更显著的优势.电子穿梭体表面通常具有各种氧化还原官能团[80],活性炭表面的羰基和羟基等含氧功能基团具有很强的电子转移能力[82].研究表明,羰基含量的增加有助于水铁矿的微生物还原[82].Sui 等[83]报道,增加含 O 或 N 表面官能团数量的活性炭可以实现更高的脱氮率.

2.5.3　碳纳米材料　碳纳米材料主要通过两个方面介导厌氧氨氧化菌的胞外电子传递过程: (i)作为导电电极接收电子;(ii)氧化/还原性官能团的作用.

碳纳米材料作为一种新型纳米材料,具有优良的理化性质,指至少一维小于 100nm 分散相的碳基材料,包括零维富勒烯、一维碳纳米纤维和二维石墨烯[97].由于碳纳米材料优良的导电性能,有研究基于其电子转移机制,将碳纳米材料用作电极.在导电碳纤维刷介导的厌氧氨氧化体系中,观察到厌氧氨氧化菌粘附在阳极上,NH_4^+通过氨转运体(AmtB)被细胞吸收,其中一部分被转化为羟胺,在肼合成酶催化作用下进一步转化为肼,随后被肼脱氢酶转化为氮气[75].微生物代谢过程中产生的电子通过呼吸链转移到脱氢酶上.然后,在电子穿梭黄素的帮助下,这些电子被传递到细胞外的电子受体,即导电碳纤维刷阳极[75].

在最近的研究中,氧化石墨烯(GO)及其衍生物还原性氧化石墨烯(RGO),已经被用于增强电活性

细菌的繁殖[47].由于其表面丰富的官能团,不仅可以提供微生物菌群之间多维的电子转移途径,还可以促进厌氧氨氧化菌的生长聚集,从而显著提高脱氮效率.GO 表面的羟基和羧基等官能团有助于电子转移.在厌氧氨氧化过程中加入 GO/RGO,可增强参与电子传递的关键酶活性.不同石墨烯材料在最佳温度和低温条件下对厌氧氨氧化工艺的影响研究表明,RGO 可以通过促进 EPS 分泌和增强关键酶活性,在不同条件下均表现出对厌氧氨氧化反应的促进效果,即使在低温条件下的比厌氧氨氧化活性(SAA)也提高了 57.1%[24].另外,其对厌氧氨氧化活性的促进作用还与材料的大小有关.研究表明,随着 GO/RGO 尺寸的减小,厌氧氨氧化活性逐渐增加[47].

2.5.4 铁碳复合材料 铁碳复合材料主要通过两个方面介导厌氧氨氧化菌的胞外电子传递过程: (i)铁直接参与厌氧氨氧化过程;(ii)碳材料负载铁后性能强化.

铁是生物系统中最普遍存在的过渡金属,常作为辅助因子在氧化还原、电子转移反应和各种调节过程发挥至关重要的作用.碳材料负载铁后将二者功能结合,常常表现出优于碳材料本身的性能.铁碳复合材料用于厌氧氨氧化反应中,可以促进厌氧氨氧化菌与不溶性受体或其它微生物之间的胞外电子传递.有研究表明,在厌氧氨氧化体系中加入铁后,脱氮效率比对照组高 15%~35%,相关酶活性以及与胞外电子传递相关的电子储存能力增强[98].添加一定浓度的 Fe(Ⅲ)可以提升厌氧氨氧化菌活性,作为电子受体参与厌氧氨氧化反应,提高脱氮性能[99].通过分析相关机制发现,系统中的细胞色素 *c* 分泌增加,有利于胞外电子转移.研究表明,活性炭负载零价纳米铁增加了厌氧氨氧化细菌中与电子传递相关基因的丰度,从而提高了脱氮效率[56].此外,铁改性载体还可以加速生物膜的形成,使脱氮性能提高了 40%[100].

碳基材料负载金属离子是增强厌氧氨氧化菌胞外电子传递的一种很有前途且可靠的方法[60].在 Feammox 过程中,活性炭也被认为是一种有效的电子穿梭体,通过促进胞外电子传递从而提高脱氮效率.随着 Fe(III)的加入,NH_4^+转化为氮气的同时,Fe(III)转化为 Fe(II).由于厌氧氨氧化菌分泌出更多的 EPS,具有较强的铁吸附能力,可有效降低铁离子的毒性作用.与此同时,以 EPS 作为介质降低所需能量,厌氧氨氧化菌通过细胞外的电子转移途径将电子转移到胞外电子受体上,如碳基材料[56].

3 应用、挑战与展望

3.1 应用前景

由于碳基材料本身的导电性能,利用微生物为催化剂同时实现污水处理和电能回收,以此制成的微生物燃料电池具有极大的应用价值[75].有研究利用碳基材料富集微生物的特性,构建了一个碳基材料电极,其充当阳极时能很快富集产电微生物,同时通过调控碳基材料的组成和结构,实现了高效的胞外电子传递过程[101].为了更好地调控微生物燃料电池,提高阳极菌群胞外电子传递活性是关键[79].例如通过电催化作用进行筛选,富集更多胞外电子传递能力强的菌种[102].厌氧氨氧化菌作为电活性微生物,其细胞外膜上具备进行电子转移的蛋白酶,且在进行正常的生理活动时会产生大量电活性物质,因此利用辅助电场帮助其更好地进行胞外电子传递.有研究针对现有的废水主流厌氧氨氧化工艺,施加辅助电场,不仅维持了稳定的脱氮效率,还促进了胞外电子传递[103].这些都为更好地将碳基材料应用于厌氧氨氧化体系促进胞外电子传递提供了理论依据.

与依赖亚硝酸盐的氨氧化工艺相比,依赖胞外电子传递的氨氧化工艺的性能更优,其脱氮效率最高达到了 93.2%[76],这为处理含氨废水带来了新机遇.Joseph 等[104]将生物炭柱嵌入地下建筑湿地,用于斯里兰卡卡拉迪亚纳露天垃圾渗滤液的处理,生物炭电导率达到 69.9%,通过厌氧氨氧化反应,氨氮和亚硝氮的去除率分别达到了 94%和 99%,这展示了生物炭强化厌氧氨氧化处理垃圾渗滤液的应用前景.碳基材料能够有效富集厌氧氨氧化菌,加速反应器启动[35-56],还能促进微生物胞外聚合物分泌,增强颗粒污泥稳定性,促进污泥造粒[61];增强关键酶活性,提高厌氧氨氧化菌的相对丰度等,使厌氧氨氧化菌受低温胁迫下活性变差的情况得以改善[57].此外,碳基材料能够促进厌氧氨氧化菌的胞外电子传递,利用碳基材料对厌氧氨氧化菌胞外电子传递的影响,可以促进 EPS、细胞色素 *c* 和群体感应信号分子的分泌,因此,碳基材料可以用来改善有机碳源[105]、四环素[59]、全氟辛酸[58]等对厌氧氨氧化的抑制作用,

提高厌氧氨氧化脱氮性能.综上所述,碳基材料有潜力帮助解决厌氧氨氧化技术在实际工程运用中的难题.

3.2　挑战与展望

尽管碳基材料已被广泛应用于环境污染物治理之中,但是在制备过程中由于原料、制备方法或条件等选择不当,可能会产生多环芳烃(PAHs)、环境持久性自由基(EPFRs)和全氟化合物(PFCs)等有害物质,造成环境污染[106].此外,目前研究大多停留于实验室合成废水,废水成分较为单一,而在实际工程应用中由于碳基材料强大的吸附性能,可能与复合废水中的其他有机物结合,造成碳基材料变性[107],从而无法起到良好的促进胞外电子传递的功能.最后,部分碳基材料的颗粒结构稳定性较差,而污水生物处理中常需要曝气搅拌等,可能导致水体变黑,能见度降低[108].

将碳基材料应用于厌氧氨氧化体系促进胞外电子传递面临诸多挑战,但是通过不断优化,未来有望推广运用和实施.例如通过将碳基材料与金属结合,改性后的碳基材料能够极大提高厌氧氨氧化的脱氮效率.研究结果表明,利用 Fe 改性的碳基材料不但可以缩短厌氧氨氧化反应启动时间,还可以提高脱氮效率,促进胞外电子传递[34,109].除此之外,未来还可以继续探究不同胞外电子转移途径对脱氮的相对贡献,探索不同胞外电子传递机制的内在联系,为废水生物脱氮提供更多新的思路和办法.

4　结论

4.1　碳基材料本身具有导电性,因此可以作为电子穿梭体,可在微生物燃料电池中用作电极材料从而参与厌氧氨氧化菌的胞外电子传递.

4.2　碳基材料含有丰富的氧化还原官能团,直接参与胞外电子传递过程.官能团可逆的接收或释放电子,含氧官能团常作为电子受体.

4.3　通过刺激细菌生长,提高关键酶活性从而提高电子传递效率,富集功能菌同时促进微生物表面的 EPS 以及血红素 *c* 等电活性物质分泌,作为胞外电子传递的瞬时介质.

4.4　生物炭、活性炭、石墨烯等典型碳基材料能够通过促进胞外电子传递影响厌氧氨氧化脱氮,已被应用于强化水体中污染物的去除.未来的研究可关注碳基材料的改性,以进一步提升碳基材料的可持续运用能力,并继续深入探究胞外电子传递途径对脱氮的贡献.另外,碳基材料本身的毒性和长期稳定性也值得关注.

参考文献：

[1] Degraaf A A V, Debruijn P, Robertson L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology-UK, 1996,142:2187-2196.

[2] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998,50(5):589-596.

[3] Kartal B, Maalcke W J, De Almeida N M, et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation [J]. Nature, 2011,479:127-130.

[4] Hu Z, Wessels H J C T, Alen T van, et al. Nitric oxide-dependent anaerobic ammonium oxidation [J]. Nature Communications, 2019,(10):1244.

[5] Strous M, Pelletier E, Mangenot S, et al. Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome [J]. Nature, 2006,440:790-794.

[6] Van De Vossenberg J, Rattray J E, Geerts W, et al. Enrichment and characterization of marine anammox bacteria associated with global nitrogen gas production [J]. Environmental Microbiology, 2008,10(11): 3120-3129.

[7] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. Nature, 1996,382:445-448.

[8] Wang H, Feng L, Duan Z, et al. Carbon nanotubes modified reticulated vitreous carbon materials enhancing extracellular electron transfer of *Shewanella loihica* PV-4 [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2023,676:132126.

[9] Lee Y, Lee J, Kim S. Direct extracellular electron transfer from *Escherichia coli* through modified carbon nanoparticles [J]. Electrochimica ACTA, 2023,437:141497.

[10] Ferousi C, Lindhoud S, Baymann F, et al. Iron assimilation and utilization in anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2017,37:129-136.

[11] Zhen G, Zheng S, Lu X, et al. A comprehensive comparison of five different carbon-based cathode materials in CO_2 electromethanogenesis: Long-term performance, cell-electrode contact behaviors and extracellular electron transfer pathways [J]. Bioresource Technology, 2018,266:382-388.

[12] Kadier A, Kalil M S, Abdeshahian P, et al. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016,61:501-525.

[13] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(11):4317-4320.

[14] Shi Z, He W, Liu J. On the Legislation Prospective for Consumer

Protection of Stablecoin [C]//Xiang Y, Wang Z, Wang H, et al. 2021IEEE International Conference on Blockchain (Blockchain 2021). New York: IEEE, 2021:205-212.

[15] Qiu L, Deng Y F, Wang F, et al. A review on biochar-mediated anaerobic digestion with enhanced methane recovery [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2019,115:109373.

[16] Wang M, Zhao Z, Zhang Y. Magnetite-contained biochar derived from fenton sludge modulated electron transfer of microorganisms in anaerobic digestion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,403: 123972.

[17] Wang Z, Gu Z, Yang Y, et al. Review of biochar as a novel carrier for anammox process: Material, performance and mechanisms [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,50:103277.

[18] Wang P, Lu B, Chai X. Rapid start-up and long-term stable operation of the anammox reactor based on biofilm process: Status, challenges, and perspectives [J]. Chemosphere, 2023,336:139166.

[19] Wang H, Yang D, Chen Y, et al. Improving the anammox performance in municipal wastewater treatment based on the powder functional carriers: A critical review [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,470: 144167.

[20] 周鹏宇,付静薇,贺逸飞,等.不同氮负荷下生物炭强化厌氧氨氧化体系脱氮效能的影响 [J]. 环境工程学报, 2024,(11):3177-3185.
Zhou P Y, Fu J W, He Y F, et al. Effects of biochar on nitrogen removal efficiency of anaerobic ammonia oxidation system under different nitrogen loads [J]. According to Environmental Engineering, 2024,(11): 3177-3185.

[21] 邢 薇,李龙生,高道清,等.铁碳自养反硝化高效去除厌氧氨氧化出水硝酸盐氮效能分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4400-4406.
Xing W, Li L S, Gao D Q, et al. Efficiency analysis of nitrate nitrogen removal from anammox effluent by iron-carbon autotrophic denitrification [J]. China Environmental Science, 2024,44(8):4400-4406.

[22] 管雨璐,许美兰,李 睿,等.常温下载铁颗粒活性炭强化厌氧氨氧化性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2025,42(3):42-48,55.
Guan Y L, Xu M L, Li R, et al. Study on enhanced anaerobic ammonia oxidation performance of iron granular activated carbon downloaded at room temperature [J]. Chemical and Biological Engineering, 2025, 42(3):42-48,55.

[23] 胡颖斌,吴孟李,范利青,等.探析生物炭对 Anammox 工艺脱氮的影响及其机理 [J]. 净水技术, 2024,43(7):22-33,44.
Hu Y B, Wu M L, Fan L Q, et al. Explored the effect of biochar on nitrogen removal in Anammox process and its mechanism [J]. Water Purification Technology, 2024,43(7):22-33,44.

[24] Peeters S H, Van Niftrik L. Trending topics and open questions in anaerobic ammonium oxidation [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2019,49:45-52.

[25] Hazzan O O, Elendu C C, Kiki C, et al. Extracellular electron transfer-enhanced sulfamethoxazole biodegradation: Mechanisms and process strengthening [J]. Biochemical Engineering Journal, 2024, 211:109484.

[26] Yu H, Lu Y, Lan F, et al. Engineering Outer Membrane Vesicles to Increase Extracellular Electron Transfer of Shewanella oneidensis [J]. ACS Synthetic Biology, 2023,12(6):1645-1656.

[27] Chander S, Gupta A. Fabrication of mango-leaf biowaste mediated green magnetite (Fe_3O_4@MBE NPs) and modified EDTA/Fe_3O_4@MBE NCs for enhanced heavy metals sequestration: Characterisation, simulation modelling, mechanism, cost-effectiveness and electroplating wastewater performance [J]. Separation and Purification Technology, 2025,358:130246.

[28] Kracher D, Scheiblbrandner S, Felice A K G, et al. Extracellular electron transfer systems fuel cellulose oxidative degradation [J]. Science, 2016,352(6289):1098-1101.

[29] Gralnick J A, Newman D K. Extracellular respiration [J]. Molecular Microbiology, 2007,65(1):1-11.

[30] Firer-Sherwood M, Pulcu G S, Elliott S J. Electrochemical interrogations of the Mtr cytochromes from Shewanella: opening a potential window [J]. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2008,13(6):849-854.

[31] Paquete C M, Fonseca B M, Cruz D R, et al. Exploring the molecular mechanisms of electron shuttling across the microbe/metal space [J]. Frontiers in Microbiology, 2014,5.

[32] Zhu T, Zhang Y, Bu G, et al. Producing nitrite from anodic ammonia oxidation to accelerate anammox in a bioelectrochemical system with a given anode potential [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,291: 184-191.

[33] Koffi N J, Okabe S. Bioelectrochemical anoxic ammonium nitrogen removal by an MFC driven single chamber microbial electrolysis cell [J]. Chemosphere, 2021,274:129715.

[34] Xue Y, Liu X, Dang Y, et al. Enhancement of nitrogen removal in coupling Anammox and DAMO via Fe-modified granular activated carbon [J]. Journal of Environmental Management, 2023,340:118001.

[35] Chen H, Cao S, Chen L, et al. Biochar accelerates the start-up of the anammox process: Phenomenon and potential mechanisms [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,53:103662.

[36] Li Q, Jia Z, Fu J, et al. Biochar enhances partial denitrification/anammox by sustaining high rates of nitrate to nitrite reduction [J]. Bioresource Technology, 2022,349:126869.

[37] Xu J, Li C, Shen Y, et al. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) promoted by pyrogenic biochar: Deciphering the interaction with extracellular polymeric substances (EPS) [J]. Science of the Total Environment, 2022,802:149884.

[38] Klüpfel L, Piepenbrock A, Kappler A, et al. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments [J]. Nature Geoscience, 2014,7:195-200.

[39] Yang S, Wang K, Yu X, et al. Fulvic acid more facilitated the soil electron transfer than humic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,469:134080.

[40] Zhang Q Q, Feng Z T, Zhou J M, et al. Roles of Fe(II), Fe(III) and Fe^0in denitrification and anammox process: Mechanisms, advances and perspectives [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,53: 103746.

[41] Yang Y, Xiao C, Lu J, et al. Fe(III)/Fe(II) forwarding a new anammox-like process to remove high-concentration ammonium using nitrate as terminal electron acceptor [J]. Water Research, 2020, 172:115528.

[42] Lin W, Liu H, Zhang Y, et al. Fe(Ⅱ) improving sulfurized Anammox

coupled with autotrophic denitrification performance: Based on interspecies and intracellular electron transfer [J]. Bioresource Technology, 2022,364:128051.

[43] Cheng X, Hu L, Liu T, et al. High-level nitrogen removal achieved by Feammox-based autotrophic nitrogen conversion [J]. Water Research X, 2025,27:100292.

[44] Cao J, Li N, Jiang J, et al. Activated carbon as an insoluble electron shuttle to enhance the anaerobic ammonium oxidation coupled with Fe(III) reduction process [J]. Environmental Research, 2022,204: 111972.

[45] Kumar A, Bhattacharya T, Shaikh W A, et al. Multifaceted applications of biochar in environmental management: a bibliometric profile [J]. Biochar, 2023,5(1):11.

[46] Antal M J, Grønli M. The Art, Science, and Technology of charcoal production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003,42(8):1619-1640.

[47] Zhang B, Wang J, Huang J J, et al. Promotion of anammox process by different graphene-based materials: Roles of particle size and oxidation degree [J]. Science of the Total Environment, 2022,831: 154816.

[48] Li Y, Lu Y, Zhang W, et al. Enhanced biological nitrogen removal from sediment by graphene derivative-mediated community assembly [J]. Bioresource Technology, 2020,306:123187.

[49] Zekker I, Bhowmick G D, Priks H, et al. ANAMMOX-denitrification biomass in microbial fuel cell to enhance the electricity generation and nitrogen removal efficiency [J]. Biodegradation, 2020,31(4-6):249-264.

[50] Wang D, Wang G, Zhang G, et al. Using graphene oxide to enhance the activity of anammox bacteria for nitrogen removal [J]. Bioresource Technology, 2013,131:527-530.

[51] Xu J, Wu X, Zhu N, et al. Anammox process dosed with biochars for enhanced nitrogen removal: Role of surface functional groups [J]. Science of the Total Environment, 2020,748:141367.

[52] Yin X, Qiao S, Yu C, et al. Effects of reduced graphene oxide on the activities of anammox biomass and key enzymes [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,276:106-112.

[53] Bu J, Wei H L, Wang Y T, et al. Biochar boosts dark fermentative H_2 production from sugarcane bagasse by selective enrichment/ colonization of functional bacteria and enhancing extracellular electron transfer [J]. Water Research, 2021,202:117440.

[54] Shi Z, Usman M, He J, et al. Combined microbial transcript and metabolic analysis reveals the different roles of hydrochar and biochar in promoting anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Water Research, 2021,205:117679.

[55] Wang S, Cheng S, Zhang K, et al. Comparing the effects and mechanisms of granular activated carbon and magnetite nanoparticles in dry anaerobic digestion: Focusing on microbial electron transfer and metagenomic evidence [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,497: 155705.

[56] Lu G, Ma Y, Zang L, et al. Effects of granular activated carbon and Fe-modified granular activated carbon on anammox process start-up [J]. RSC Adv., 2021,11(18):10625-10634.

[57] Ding Z, Wang S, Zhang J, et al. The effects of graphene on low-temperature anammox process: The insights from short-term tests and long-term operation [J]. Science of the Total Environment, 2024, 949:174658.

[58] Tang L, Su C, Wang Q, et al. Use of iron-loaded biochar to alleviate anammox performance inhibition under PFOA stress conditions: Integrated analysis of sludge characteristics and metagenomics [J]. Science of the Total Environment, 2023,865:161178.

[59] Liu S, Yin M, Sun L, et al. Iron-loaded sludge biochar alleviates the inhibitory effect of tetracycline on anammox bacteria: Performance and mechanism [J]. Chemosphere, 2023,333:138987.

[60] Peng L, Li H, Guo J, et al. Enhanced AGS by granular activated carbon loaded with nano iron when treating low strength and low COD/TN ratio municipal wastewater: Microbial metabolism, electron transfer and enhancement mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):112416.

[61] 陈　佼,唐　艺,李舒昕,等.生物炭基Anammox颗粒污泥的培养及脱氮性能研究 [J]. 成都工业学院学报, 2024,27(6):1-10.
Chen J, Tang Y, Li S X, et al. Study on the cultivation and denitrification performance of biochar-based Anammox granular sludge [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 2024,27(6): 1-10.

[62] 王俊杰,杨津津,常根旺,等.纳米铁改性生物炭载体强化厌氧氨氧化菌富集与脱氮效果研究 [J]. 环境科学研究, 2024,37(4):812-821.
Wang J J, Yang J J, Chang G W, et al. Study on the effect of nano-iron modified biochar carrier on the enrichment and denitrification of anammox bacteria [J]. Environmental Science Research, 2024,37(4): 812-821.

[63] 姜　琦.生物炭在厌氧氨氧化反应中应用的研究进展 [J]. 辽宁化工, 2023,52(7):1047-1050.
Jiang Q. Research progress on the application of biochar in anaerobic ammonium oxidation reaction [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(7):1047-1050.

[64] 谢军祥.生物炭介导厌氧氨氧化颗粒污泥形成及耐有机碳源胁迫机制 [D]. 苏州:苏州科技大学, 2022.
Xie J X. Biochar-mediated anaerobic ammonium oxidation granular sludge formation and resistance to organic carbon source stress mechanism [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022.

[65] 曹茜斐.生物炭强化厌氧氨氧化脱氮及缓解 Cu^{2+}抑制研究 [D]. 苏州:苏州科技大学, 2023.
Cao Q W. Study on biochar enhanced anammox denitrification and mitigation of Cu^{2+} inhibition [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2023.

[66] 程本爱.电化学技术减缓四环素对厌氧氨氧化工艺效能抑制的研究 [D]. 武汉:中国地质大学, 2022.
Cheng B A. Electrochemical technology to slow down the inhibition of tetracycline on the efficiency of anaerobic ammonia oxidation process [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2022.

[67] 余林鹏.电活性微生物与固体电极间的双向电子转移及其效应研究 [D]. 广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
Yu L P. Bidirectional electron transfer between electroactive microorganisms and solid electrodes and its effects [D]. Guangzhou: Graduate Institute of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou

Institute of Geochemistry), 2016.

[68] Liu X, Yu X, Wang Z, et al. Enhanced erythritol production by a Snf1-deficient *Yarrowia lipolytica* strain under nitrogen-enriched fermentation condition [J]. Food and Bioproducts Processing, 2020, 119:306-316.

[69] Wang B, Zhai Y, Hu T, et al. Green quaternary ammonium nitrogen functionalized mesoporous biochar for sustainable electro-adsorption of perchlorate [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,419:129585.

[70] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(4):1247-1253.

[71] Saquing J M, Yu Y H, Chiu P C. Wood-derived black carbon (biochar) as a microbial electron donor and acceptor [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016,3(2):62-66.

[72] Chacon F J, Cayuela M L, Roig A, et al. Understanding, measuring and tuning the electrochemical properties of biochar for environmental applications [J]. Reviews in Environmental Science and Bio-Technology, 2017,16(4):695-715.

[73] Kouzuma A, Kato S, Watanabe K. Microbial interspecies interactions: recent findings in syntrophic consortia [J]. Frontiers in Microbiology, 2015,6:477.

[74] Zhang X, Xia J, Pu J, et al. Biochar-Mediated Anaerobic Oxidation of Methane [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(12): 6660-6668.

[75] Shaw D R, Ali M, Katuri K P, et al. Extracellular electron transfer-dependent anaerobic oxidation of ammonium by anammox bacteria [J]. Nature Communications, 2020,11(1):2058.

[76] Wang Y, Wang X, Niu J. Implemented impediment of extracellular electron transfer–dependent anammox process: Unstable nitrogen removal efficiency and decreased abundance of anammox bacteria [J]. Chemosphere, 2023,337:139415.

[77] Vilajeliu-Pons A, Koch C, Balaguer M D, et al. Microbial electricity driven anoxic ammonium removal [J]. Water Research, 2018,130: 168-175.

[78] Brutinel E D, Gralnick J A. Shuttling happens: soluble flavin mediators of extracellular electron transfer in Shewanella [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012,93(1):41-48.

[79] Luo J, Yang J, He H, et al. A new electrochemically active bacterium phylogenetically related to *Tolumonas osonensis* and power performance in MFCs [J]. Bioresource Technology, 2013,139:141-148.

[80] Ferro-Garcia M A, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, et al. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions [J]. Langmuir, 1998,14(7):1880-1886.

[81] 胡颖斌.碳基生物载体对厌氧氨氧化脱氮工艺的过程研究 [D]. 广州:广东工业大学, 2023.
Hu Y B. Study on the process of anaerobic ammonium oxidation denitrification process with carbon-based biological carrier [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2023.

[82] Wu S, Fang G, Wang Y, et al. Redox-active oxygen-containing functional groups in activated carbon facilitate microbial reduction of ferrihydrite [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(17): 9709-9717.

[83] Sui M, Li Y, Jiang Y, et al. Sediment-based biochar facilitates highly efficient nitrate removal: Physicochemical properties, biological responses and potential mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,405:126645.

[84] Chen G, Zhang Z, Zhang Z, et al. Redox-active reactions in denitrification provided by biochars pyrolyzed at different temperatures [J]. Science of the Total Environment, 2018,615:1547-1556.

[85] Ren S, Usman M, Tsang D C W, et al. Hydrochar-facilitated anaerobic digestion: evidence for direct interspecies electron transfer mediated through surface oxygen-containing functional groups [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(9):5755-5766.

[86] Scott D T, Mcknight D M, Blunt-Harris E L, et al. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms [J]. Environmental Science & Technology, 1998,32(19):2984-2989.

[87] Li S W, Sheng G P, Cheng Y Y, et al. Redox properties of extracellular polymeric substances (EPS) from electroactive bacteria [J]. Scientific Reports, 2016,6:39098.

[88] Xiao Y, Zhang E, Zhang J, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer [J]. Science Advances, 2017,3(7):e1700623.

[89] Xiang L, Liu S, Ye S, et al. Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,420:126611.

[90] Wang X, Cheng H, Ye G, et al. Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review [J]. Chemosphere, 2022,287:131995.

[91] Yuan J, Wen Y, Dionysiou D D, et al. Biochar as a novel carbon-negative electron source and mediator: electron exchange capacity (EEC) and environmentally persistent free radicals (EPFRs): a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,429:132313.

[92] Wang W, Liu Q, Xue H, et al. The feasibility and mechanism of redox-active biochar for promoting anammox performance [J]. Science of the Total Environment, 2022,814:152813.

[93] Gao M, Dang H, Zou X, et al. Deciphering the role of granular activated carbon (GAC) in anammox: Effects on microbial succession and communication [J]. Water Research, 2023,233:119753.

[94] Yang Y, Azari M, Herbold C W, et al. Activities and metabolic versatility of distinct anammox bacteria in a full-scale wastewater treatment system [J]. Water Research, 2021,206:117763.

[95] Liang L, Luo J, Xiao X, et al. Granular activated carbon promoting re-granulation of anammox-hydroxyapatite granules for stable nitrogen removal at low phosphate concentration [J]. Science of the Total Environment, 2022,805:150359.

[96] Jin Y, Li Z, Zhou E, et al. Sharing riboflavin as an electron shuttle enhances the corrosivity of a mixed consortium of Shewanella oneidensis and Bacillus licheniformis against 316L stainless steel [J]. Electrochimica Acta, 2019,316:93-104.

[97] Liu J, Ran X, Li J, et al. Novel insights into carbon nanomaterials enhancing anammox for nitrogen removal: Effects and mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2023,905:167146.

[98] Liu W, Li T, Wang J, et al. A new concept of waste iron recycling for the enhancement of the anammox process [J]. Chemosphere, 2022, 307:136151.

[99] 郭佳文,林　兴,李　祥,等.Fe(Ⅲ)对 Anammox 污泥脱氮效能长短期影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(3):1278−1285.
Guo J W, Lin X, Li X, et al. Long−term and short−term effects of Fe(III) on nitrogen removal efficiency of Anammox sludge [J]. China Environmental Science, 2024,44(3):1278−1285.

[100] Chang G, Yang J, Li X, et al. Iron−modified carriers accelerate biofilm formation and resist anammox bacteria loss in biofilm reactors for partial denitrification−anammox [J]. Bioresource Technology, 2024, 394:130223.

[101] 张丽娟.3D 多孔碳基阳极的构筑及其在微生物燃料电池中的应用 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
Zhang L J. Construction of 3D porous carbon−based anode and its application in microbial fuel cells [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2020.

[102] Li C, Ding L, Cui H, et al. Application of conductive polymers in biocathode of microbial fuel cells and microbial community [J]. Bioresource Technology, 2012,116:459−465.

[103] 广家旭.厌氧氨氧化生物电解池系统(AMX−MECs)处理生活含氮废水研究 [D]. 上海:东华大学, 2024.
Guang J X. Study on the treatment of domestic nitrogen−containing wastewater by anaerobic ammonium oxidation bioelectrolysis cell system (AMX−MECs) [D]. Shanghai: Donghua University, 2024.

[104] Joseph S M R, Wijekoon P, Dilsharan B, et al. Anammox, biochar column and subsurface constructed wetland as an integrated system for treating municipal solid waste derived landfill leachate from an open dumpsite [J]. Environmental Research, 2020,189:109880.

[105] Xie J, Guo M, Xie J, et al. COD inhibition alleviation and anammox granular sludge stability improvement by biochar addition [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,345:131167.

[106] El−Naggar A, Lee M H, Hur J, et al. Biochar−induced metal immobilization and soil biogeochemical process: An integrated mechanistic approach [J]. Science of the Total Environment, 2020,698: 134112.

[107] 王冰玉.典型有机污染物在碳基材料表面吸附及其生物有效性研究 [D]. 南京:南京大学, 2022.
Wang B Y. Adsorption and bioavailability of typical organic pollutants on the surface of carbon−based materials [D]. Nanjing: Nanjing University, 2022.

[108] Zhang X, Han R, Liu Y, et al. Porous and graphitic structure optimization of biomass−based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460:141607.

[109] Liu S, Jiang J, Yin M, et al. Promoting performance of Anammox by iron loaded sludge biochar with hydrothermal carbonization (HTC−Fe−BC) addition [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023,170:596−607.

作者简介：韩　双(1999−),女,四川德阳人,重庆大学硕士研究生,研究方向为水污染治理技术.1979037491@qq.com.