徐湛禹,刘俊杰,张剑波,等.进水碳氮比对生物阳极氨氧化微生物燃料电池运行性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):725−736.
Xu Z Y, Liu J J, Zhang J B, et al. Effect of influent C/N on operational performance of a microbial fuel cell based on biological anode-dependent ammonium oxidation [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):725−736.

进水碳氮比对生物阳极氨氧化微生物燃料电池运行性能的影响

徐湛禹[1],刘俊杰[1],张剑波[1],朱祺琪[1],武 威[1],潘玲阳[2],李定心[2],李 刚[3],王 振[1*] (1.安徽农业大学资源与环境学院,安徽 合肥 230036；2.安徽新华学院城市建设学院,安徽 合肥 230088；3.中国科学院城市环境研究所,城市环境与健康重点实验室,福建 厦门 361021)

摘要：为考察生物阳极氨氧化工艺的稳定性,探究了污水碳氮比(C/N)对生物阳极氨氧化微生物燃料电池(MFC)运行性能及其微生物特性的影响.结果表明,进水 C/N 会影响电活性生物膜中的微生物群落结构,进而会造成生物阳极氨氧化系统脱氮产电效能的波动.随着阳极室进水 C/N 由 0.0 增至 3.0,MFC 中反硝化菌群丰度增加,使得反硝化作用与生物阳极氨氧化过程耦合,提高了系统的 TN 去除效率,此时 *Geobacter* 与 2 种功能菌属(即 *Nitrosomonas* 和 *Candidatus Brocadia*)的协同作用亦强化了系统的脱氮产电性能.当进水 C/N>3.0 后,*Geobacter* 优先利用有机碳源作为阳极底物且在 MFC 中过量增殖,其代谢途径的改变致使系统中氮转化过程(包括反硝化作用和生物阳极氨氧化反应等)受到抑制,最终导致装置脱氮效能恶化.当进水 C/N 为 3.0 时,MFC 运行性能较理想,其 COD、TN 和 NH_4^+−N 去除率分别可达(93.09±0.86)%、(94.89±0.38)%和(95.24±0.27)%,输出功率密度峰值为 85.16mW/m^3,电活性生物膜中的优势菌属包括 *Nitrosomonas*、*Candidatus Brocadia*、*Empedobacter*、*Geobacter*、*Thauera*、*Pseudomonas*、*Zoogloea* 和 *Dechloromonas*.

关键词：生物阳极氨氧化；微生物燃料电池(MFC)；碳氮比(C/N)；电活性生物膜；脱氮
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000−6923(2026)02−0725−12

Effect of influent C/N on operational performance of a microbial fuel cell based on biological anode-dependent ammonium oxidation.

XU Zhan-yu[1], LIU Jun-jie[1], ZHANG Jian-bo[1], ZHU Qi-qi[1], WU Wei[1], PAN Ling-yang[2], LI Ding-xin[2], LI Gang[3], WANG Zhen[1*] (1.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China；2.School of Urban Construction, Anhui Xinhua University, Hefei 230088, China；3.Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：725~736

Abstract：In order to investigate the stability of the biological anode-dependent ammonium oxidation process, this study was conducted to explore the operational performances and the associated microbiological characteristics of a microbial fuel cell (MFC) based on biological anode-dependent ammonium oxidation (bioanoammox) under influent carbon-nitrogen ratio (C/N) constraints. The results showed that, the influent C/N could affect microbial community structure in the electroactive biofilm, leading to fluctuation of nitrogen removal and electricity generation in the bioanoammox system. As the influent C/N increased from 0.0 to 3.0, the enrichment of denitrifying bacteria could be achieved in the MFC, resulting that TN removal rates of the system increased due to the coupling of denitrification with bioanoammox. Meanwhile, the synergy of *Geobacter* with the two functional genera (namely *Nitrosomonas* and *Candidatus Brocadia*) also enhanced nitrogen removal and electricity generation performance of the system. However, as the influent C/N was more than 3.0, *Geobacter* preferentially utilized organic carbon as the anodic substrate and proliferated excessively in the MFC, nitrogen conversion processes (including denitrification and bioanoammox, etc.) in the device were then inhibited resulting from the alteration in the metabolic pathway of *Geobacter*, ultimately leading to deterioration in nitrogen removal of the MFC. Regarding to the MFC with influent C/N of 3.0, the operational performance of the system was optimized, resulting that its COD, TN and NH_4^+−N removal rates could respectively reached up to (93.09±0.86)%, (94.89±0.38)%, and (95.24±0.27)% during the stable operation phase, as well as the maximum power density of 85.16mW/m^3. Correspondingly, *Nitrosomonas*, *Candidatus Brocadia*, *Empedobacter*, *Geobacter*, *Thauera*, *Pseudomonas*, *Zoogloea*, and *Dechloromonas* were the dominant bacterial genera in the electroactive biofilm.

Key words: biological anode-dependent ammonium oxidation; microbial fuel cell (MFC); carbon-nitrogen ratio (C/N); electroactive biofilm; nitrogen removal

收稿日期：2025−05−16
基金项目：国家自然科学基金项目(52370160);安徽省自然科学基金资助项目(2008085ME162);安徽省高等学校科学研究资助项目(2022AH040121,2023AH051812);安徽新华学院校级科研团队资助项目(kytd202202)

* 责任作者, 副教授, zwang@ahau.edu.cn

随着生物电化学工艺被越来越多地应用于污水脱氮领域,微生物电化学氨氧化技术得以不断发展[1-3].其中,生物阳极氨氧化工艺近年来备受关注[4].考虑到NH_4^+-N中的氮素处于较低的还原态,相继有研究证实,生物电化学系统(BESs)中可发生生物阳极氨氧化作用,即BESs阳极表面的电活性生物膜在厌氧条件下可以阳极为电子受体将NH_4^+-N氧化为NO_x^--N或N_2[5-9].与当前研究和应用较多的生物脱氮技术(如生物硝化/反硝化工艺、短程硝化/反硝化工艺、同步硝化/反硝化工艺、氢(硫)自养反硝化工艺和厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺等)相比,生物阳极氨氧化工艺完全摆脱了对溶解氧(DO)和有机碳源的依赖,具有建设运维成本低、能耗需求低、操作管理简单和不会产生二次污染等优点,在污水生物脱氮过程中具有诸多优势,同时该工艺也符合"双碳"目标下污水处理工艺绿色转型的要求.

在此背景下,诸多研究(包括本课题组前期研究)正在不断完善基于生物阳极氨氧化的耦合脱氮体系的构建及调控机制[10].其中,为了促进生物阳极氨氧化工艺的应用进程,有关其稳定性的探究相继开展.众所周知,多数污水中不可避免地会含有有机物,故污水碳氮比(C/N)对生物阳极氨氧化系统的影响亟待探究[11-12].Tang等[13]研究发现,向进水中投加适量的乙酸能够加快生物阳极氨氧化系统的启动进程,使其启动时长缩短至48d.此外,装置在启动完成后的NH_4^+-N去除率可超过80%.然而,朱婷婷[14]却指出,进水中有机物的添加会抑制单室BESs中生物阳极氨氧化作用的强度,导致系统的氨氮转化率较无碳源对照组降低了28%.Zhou等[15]探究了不同进水C/N对生物阳极氨氧化系统的影响.通过试验发现,对于外加电压为0.60V的单室BESs,当其进水C/N≤1.5时,装置可通过生物阳极氨氧化-短程自养反硝化耦合作用脱除进水中将近100%的NH_4^+-N;但当进水C/N为3.0时,装置中的生物阳极氨氧化作用受到抑制,电活性生物膜中主导氨氧化的功能微生物的丰度及活性显著降低,导致系统的脱氮性能下降.综上可见,由于受到试验装置构型、外加电势及有机碳源种类等工况参数的制约,不同的进水C/N会对生物阳极氨氧化系统的运行性能产生不同的影响,故相关研究得出的结论存在较大差异.

本文在前期工作基础上,以生物阳极氨氧化微生物燃料电池(MFC)为试验对象,考察了不同进水C/N条件下系统的运行性能(尤其是脱氮产电效果)及微生物学特性.而后,解析并阐释了进水C/N对生物阳极氨氧化工艺中氮素转化途径的影响,并明确了试验装置较适宜的进水C/N范围.研究结果可为低C/N废水的高效处理及新型生物脱氮工艺的研发与设计提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置为有机玻璃制成的双室MFC,其构型如图1所示.从中可知,双室MFC的外形为长方体(长×宽×高=12cm×6cm×5cm),内部反应空间则为圆柱形,其长度和内径分别为10cm和2.77cm,即该装置的有效容积约为240mL.在试验伊始,将预处理后的质子交换膜(美国杜邦,N117)安装在双室MFC中间,使其内部分割为阳极室与阴极室两部分,此时阴/阳极室的容积均为120mL.根据试验需要,取附着有电活性氨氧化生物膜的石墨毡(长×宽×厚=4cm×3cm×3mm)作为MFC的阳极(工作电极),此生物膜中的优势菌属包括*Candidatus Brocadia*、*Nitrosomonas*、*Geobacter*和*Empedobacter*[16].取长度为4cm的石墨棒(d=5mm)作为装置的阴极(对电极).同时,分别在阳/阴极室中放置Ag/AgCl参比电极以便测量阳/阴极电势.待阳/阴极安装完毕后,用直径1mm的钛丝将两者与1kΩ的外电阻连接形成闭合回路.此外,在双室MFC表面覆盖铝箔纸以避免光照影响.

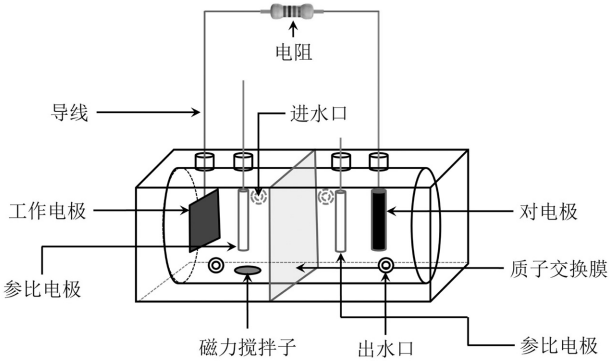


图1 双室MFC构型

Fig.1 Schematic of the two-chambered MFC

1.2 运行条件

双室 MFC 按照序批模式连续运行,其每个周期时长为 24h,由进水期、反应期、排水期和闲置期组成,4 个阶段的时长分别为 30,1380,20 和 10min.当双室MFC运行时,在进水期和闲置期分别向其阳/阴极室中吹入高纯氦气以确保其厌氧环境.试验期间装置中的水温维持在(23±4)℃.

1.3　进水水质与装置分组

双室 MFC 进水为人工模拟废水,由 50mmol/L 的磷酸盐缓冲液配制而成,其成分参见文献[6],其电导率范围为(7.0~8.5)mS/cm.试验期间,此进水首先进行灭菌处理;随后在装置阳极室进水中添加 NH_4Cl(0.19g/L),使阳极液中 NH_4^+−N 浓度维持在(50±5)mg/L,另在装置阴极室进水中添加铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$),使其在阴极液中浓度稳定在 50mmol/L,以确保阴极还原反应的进行;而后使用高纯氦气分别对阳/阴极进水进行除氧处理,使其溶解氧(DO)浓度低于 0.2mg/L;最后在每周期伊始将其分别注入双室 MFC 的阳/阴极室中.

待双室 MFC 中的生物阳极氨氧化作用得到强化后,另向其阳极室进水中添加不同质量的乙酸钠并开展试验.根据阳极室进水 C/N 的不同将双室 MFC 分为 6 组,分别标记为 R1(C/N≈0.0)、R2(C/N≈1.0)、R3(C/N≈2.0)、R4(C/N≈3.0)、R5(C/N≈4.0)和 R6(C/N≈5.0),即其阳极室进水中的化学需氧量(COD)浓度分别为 0,50,100,150,200 和 250mg/L.

1.4　分析方法

1.4.1　水样采集及分析　每天采集各装置阳极室进出水水样进行分析,所采水样均设置 3 平行.参照《水和废水监测分析方法》(第四版)[17]测定水样中 COD、NH_4^+−N、NO_2^-−N、NO_3^-−N 和 TN 的浓度.

1.4.2　电压和电极电势测定　利用数据采集卡(中泰联创,USB 7648B)自动采集各装置输出电压,时间间隔设置为 1min,所获数据存储在与数据采集卡相连的电脑中.各装置阳/阴极电势用万用表进行测定,以 Ag/AgCl 电极(上海雷磁,218 型)作为参比电极.

1.4.3　电流、电流密度和功率密度计算　各装置的电流(I)、电流密度(J_V)和功率密度(P_V)分别根据 $I=U/R_{ex}$、$J_V=U/(R_{ex}\cdot V_{anode})$和 $P_V=U^2/(R_{ex}\cdot V_{anode})$计算获得.其中,$U$ 为装置输出电压(mV),R_{ex} 为装置外接电阻(Ω),V_{anode} 为阳极室有效容积(m^3).

1.4.4　极化曲线、功率密度曲线绘制和表观内阻计算　按照文献[18]中所述稳态放电法分别绘制极化曲线和功率密度曲线.而后通过计算极化曲线斜率算得各装置的表观内阻(R_{int}).

1.4.5　库伦效率计算　双室 MFC 的库伦效率(CE)根据文献[19]中的公式(2)计算获得.其中,基于前期研究结果[12,20],生物阳极氨氧化反应的最终产物为 NO_2^-−N,故 NH_4^+−N 作为阳极底物被氧化时转移的电子数为 6mol e^-/mol;而当乙酸钠作为阳极底物时,其在氧化过程中转移的电子数为 8mol e^-/mol[21].

1.4.6　生物膜样品采集与基于 16S rDNA 的 Illumina 平台高通量测序　试验结束时,采集各装置工作电极表面的生物膜,并将 6 组生物膜样本分别命名为 S1、S2、S3、S4、S5 和 S6.而后,将上述生物膜样品送至北京百迈客生物科技有限公司进行高通量分析测序.测序分析后,根据 Barcode 序列区分各个样本的数据,进行嵌合体过滤,得到可用于后续分析的有效数据,即 Clean reads.为了研究样品的物种组成多样性,对所有样品的 Clean reads 进行聚类,以 97%的一致性将序列聚类成 OTUs,然后对 OTUs 的代表序列进行物种注释及分类学分析.

1.5　数据处理

利用 SPSS 28.0 对文中试验数据进行统计分析;利用 Origin 2025 绘制文中数据图;利用冗余分析(RDA)解析装置宏观运行性能与其中关键功能菌属之间的相关性关系;文中提及的污染物去除(氧化)率、累积率等指标均参照文献[22]进行计算.

2　结果与分析

2.1　脱氮性能

图 2(a)~(e)表明,进水中有机物的添加会对生物阳极氨氧化 MFC 的脱氮性能产生冲击,致使 5 组装置(即 R2、R3、R4、R5 和 R6)需适应 3~13 个周期方能进入稳定运行阶段.而后结合表 1 可知,进水 C/N 可显著影响 MFC 在稳定运行时的脱氮性能.当进水 C/N 为 0.0 时,R1 出水中的 TN、NH_4^+−N、NO_3^-−N 和 NO_2^-−N 含量在试验期间分别稳定在(9.23±0.81),(2.47±0.05),(6.32±0.81) 和 (0.44±0.27) mg/L,此条件下系统的 TN 去除率和氨氮氧化率分别为(82.17±1.56)%和(95.13±0.18)%,其出水中氮素以 NO_3^-−N 为主,对应的 NO_3^-−N 累积率为(68.26±3.50)%.此外,典型周期内 R1 中 NO_3^-−N 的生成量

(ΔNO_3^-–N)与 NH_4^+–N 的去除量(ΔNH_4^+–N)之比(即 ΔNO_3^-–N/ΔNH_4^+–N)稳定在(0.12±0.02).王振等[16]通过试验表明,当外加阳极电势为 0.60V 且以 NH_4^+–N 作为唯一阳极底物时,生物阳极氨氧化 MFC 的 TN 去除率和氨氮氧化率分别可达(88.36±1.50)%和(96.96±0.54)%,本试验结果与之相符.随着进水 C/N 由 1.0 增至 3.0,生物阳极氨氧化系统在稳定运行阶段的氨氮氧化率始终能维持在 90%以上,同时其 TN 去除性能亦得到了不同程度的优化.尤其对于 R4,其 TN 去除率和氨氮氧化率分别可达(94.89±0.38)%和(95.24±0.27)%,此时装置出水中 TN、NH_4^+–N、NO_3^-–N 和 NO_2^-–N 浓度分别降至(2.69±0.17),(2.46±0.10),(0.13±0.05)和(0.10±0.02)mg/L,经计算可得,R4 出水中的 NO_3^-–N 累积率和 NO_2^-–N 累积率分别仅为(4.72±1.52)%和(3.82±0.89)%,典型周期内该装置的ΔNO_3^-–N 趋于 0.随着进水 C/N 的进一步增加,试验装置的脱氮性能呈恶化趋势.当进水 C/N 为 5.0 时,R6 的 NH_4^+–N 氧化性能及其对 NO_x^-–N 的还原能力均有所下降,其 TN 去除率和氨氮氧化率在稳定运行阶段分别维持在(73.69±1.95)%和(82.72±2.17)%,此时出水中的 NO_3^-–N 累积率升至(33.06±3.45)%.Zhou 等[15]曾报道过相似结论,即进水中有机碳源的适量添加可使生物阳极氨氧化系统的氨氮氧化率达到 100%,当进水 C/N 增至 3.0 后,装置氨氧化性能则受到抑制,但与本研究不同的是,其装置的 TN 去除率始终低于 10%,且出水中氮素以 NO_x^-–N 为主.

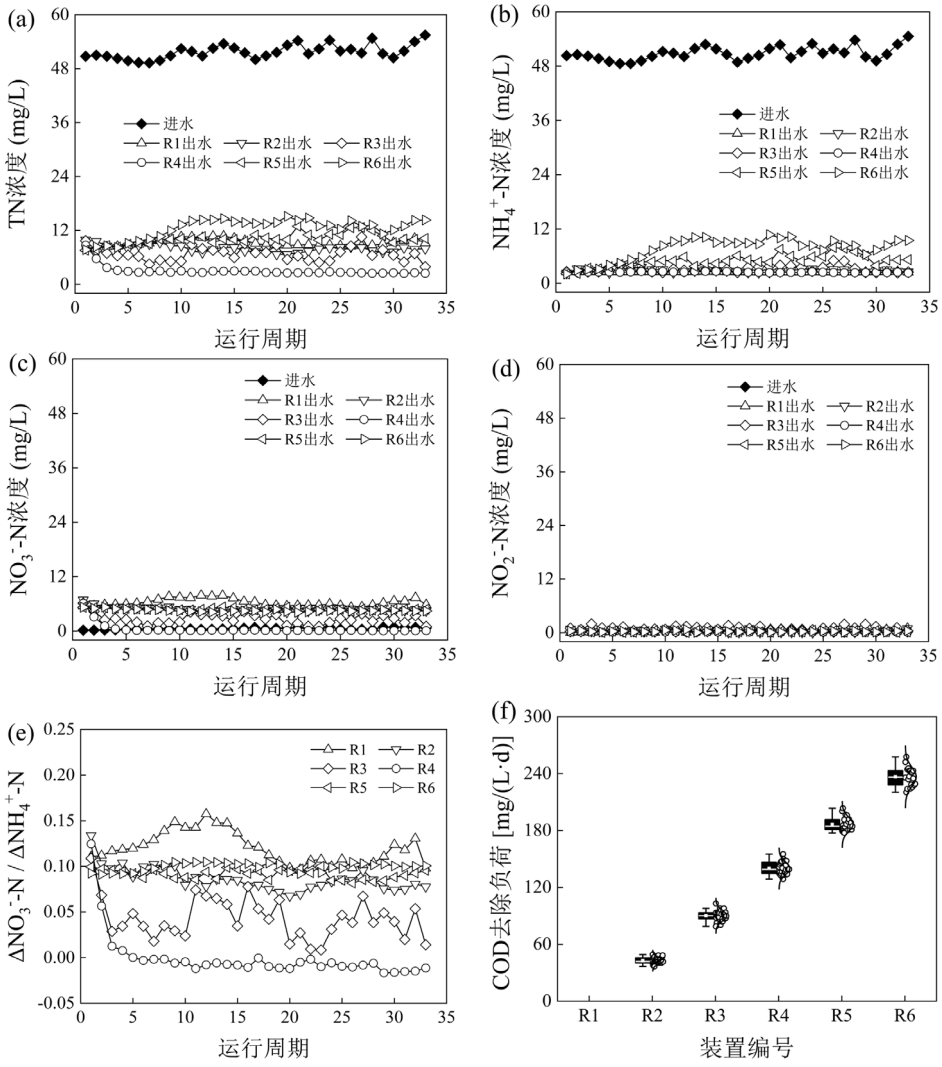


图 2 试验期间各组 MFC 的氮转化性能和 COD 去除负荷

Fig.2 Nitrogen conversion performance and COD removal loading rate of each MFC during the test

R2、R3、R4、R5 和 R6 在稳定运行阶段均可高效去除进水中的有机物(表 1 和图 2(f)).在不同的

进水 C/N 条件下,5 组装置出水中的有机物浓度均低于 15mg/L.计算可得,其 COD 去除负荷分别为(42.61±3.34), (90.01±5.60), (139.98±6.62), (186.35±7.41)和(236.56±10.01)mg/(L·d).结合相关研究[15-16]推断,在不同进水 C/N 条件下,有机碳源可能作为电子供体参与反硝化作用,也可能作为阳极底物用于产电,另应有部分有机物会被其他种类异养菌所利用.

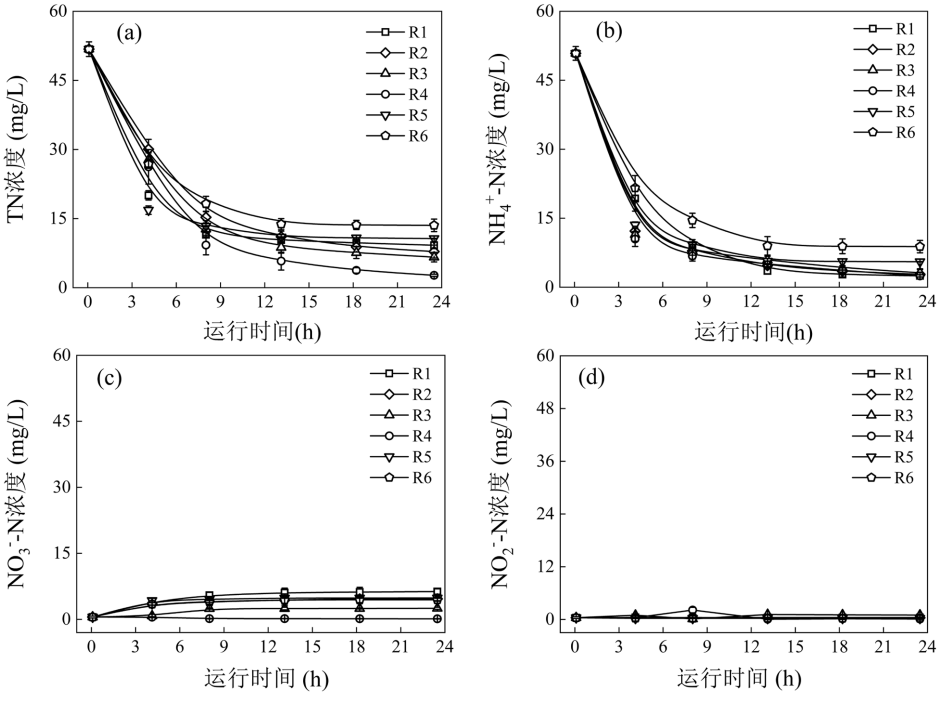
表 1　稳定运行阶段各组 MFC 出水水质(mg/L)

Table 1　Effluent quality of each MFC during the steady operational period (mg/L)

装置编号	COD	TN	NH_4^+–N	NO_3^-–N	NO_2^-–N
R1	—	9.23 ± 0.81	2.47 ± 0.05	6.32 ± 0.81	0.44 ± 0.27
R2	8.63 ± 0.28	7.85 ± 0.65	2.81 ± 0.31	4.66 ± 0.31	0.38 ± 0.28
R3	10.28 ± 1.53	6.63 ± 1.56	3.12 ± 0.70	2.51 ± 1.01	1.01 ± 0.42
R4	10.36 ± 1.05	2.69 ± 0.17	2.46 ± 0.11	0.13 ± 0.05	0.10 ± 0.03
R5	12.62 ± 0.48	10.66 ± 1.06	5.55 ± 1.18	4.85 ± 0.24	0.26 ± 0.17
R6	12.82 ± 1.34	13.54 ± 0.97	8.83 ± 1.07	4.44 ± 0.16	0.26 ± 0.12

待各组 MFC 稳定运行后,其在典型周期内的部分运行性能如图 3 所示.由图 3(a)~(d)可知,各系统阳极室中的 TN 和 NH_4^+–N 浓度均随运行时间的延长而下降,尤其在运行周期的前 8h 内,阳极室中 TN 和 NH_4^+–N 的去除量分别占整个周期内 TN 和 NH_4^+–N 去除总量的(88.68±4.47)% 和 (89.17±2.35)%. 与图 2(a)~(e)相呼应,除了 R4,其他 5 组 MFC(即 R1、R2、R3、R5 和 R6)在典型周期内运行时,其阳极室中均出现了不同程度的 NO_3^-–N 累积现象,且在运行周期的前 8h 内,各装置阳极室中的 NO_3^-–N 产量便已占整个周期内 NO_3^-–N 总产量的 85%以上.与 MFC 中的氮转化过程类似,各试验装置(R1 除外)内>90%的有机物亦可在反应期的前 8h 内被降解(图 3(e)),进水中有机物浓度的不同并未影响反应期末阳极液中的 COD 浓度.另由图 3(f)可知,典型周期内 6 组 MFC 阳极室内 DO 浓度均低于 0.20mg/L,即各装置在试验阶段稳定运行时,其阳极室内均为厌氧环境.据此推测,试验期间各系统的工作电极表面均无析氧反应发生.

由图 4 可知,典型周期内各 MFC 中阴/阳极液的 pH 值均随运行时间的延长而下降,并于周期末降至各自的最低值.值得注意的是,6 组装置阳极液的 pH 值在周期末存在较大差异.其中,随着进水 C/N 由 0.0 增至 3.0,阳极液的最低 pH 值由 6.03 增至 6.38,但随着进水 C/N 进一步由 3.0 增至 5.0,阳极液的最低 pH 值复又下降,当进水 C/N 为 5.0 时,R6 中阳极液的最低 pH 值为 6.02.不同于阳极液 pH 值的变化特征,装置阴极液的 pH 值在运行周期的前 8h 内均稳定在(7.56±0.01),而后各系统阴极液的 pH 值相继开始下降,周期末 6 组装置阴极液的 pH 值分别为 6.83, 6.95,6.93,7.08,6.88 和 6.79.



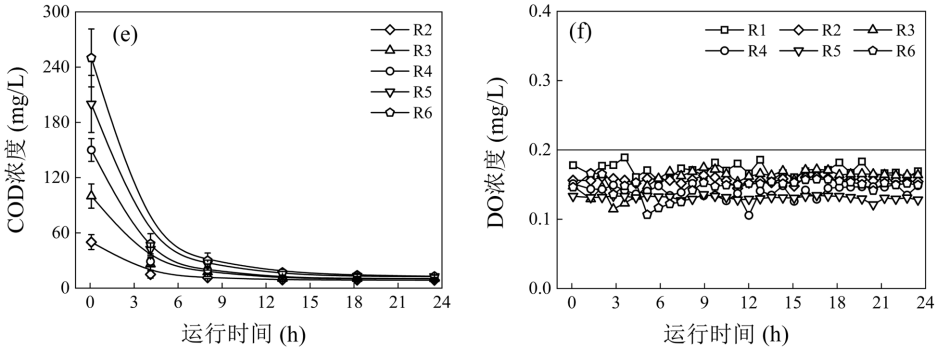


图 3 典型周期内各组 MFC 阳极室中氮素、COD 和 DO 浓度变化

Fig.3 Variations in nitrogen, COD, and DO concentrations in the anodic compartment of each MFC during a typical cycle

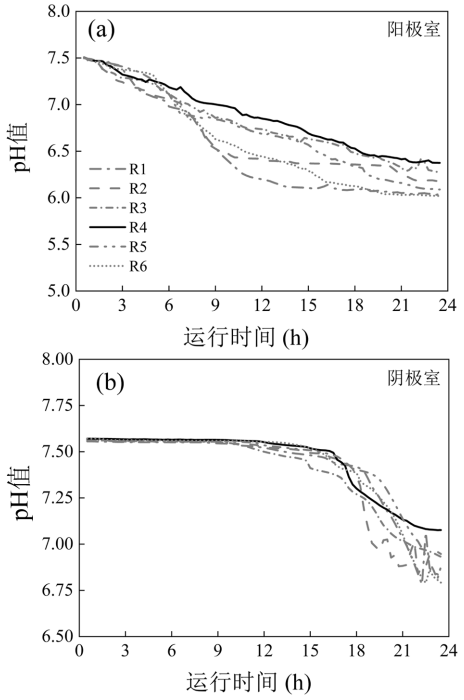


图 4 典型周期内各组 MFC 电极室中 pH 变化

Fig.4 pH variations in electrode compartments of each MFC during a typical cycle

上述结果表明,阳极室进水 C/N 的适当提高可强化生物阳极氨氧化 MFC 的氮转化性能,同时可减缓反应期内电极室中 pH 值的降幅;但当进水 C/N>3.0 后,过高的有机物浓度会对系统产生抑制,降低其脱氮效率,装置电极室中 pH 值的降幅亦随之加剧.相较而言,当阳极室进水 C/N 为 3.0 时,R4 可取得理想的运行效能.

2.2 电化学性能

结合图 3 和图 5(a)可知,在反应期的前 8h 内,由于阳极室中底物充足,各组装置阳极电势峰值分别可达 −118.52,−118.84,−139.20,−185.50,−269.92 和 −292.68mV,而后随着阳极底物的不断消耗,各系统阳极电势均开始上升,在反应期末,其值均趋近于 0mV.同时,各装置的阴极电势在反应期内分别由 361.98,341.02,422.40,406.57,395.30 和 321.18mV 降至 52.26,25.41,42.02,32.89,25.22 和 69.38mV.与图 5(a)相呼应,各装置输出电压随着反应时间的延长逐渐降低并最终趋于稳定,且 6 组 MFC 的输出电压峰值因进水 C/N 的不同而出现差异(图 5(b)).其中,R1 在反应期内的输出电压峰值为(396.59±18.71)mV.随着阳极室进水 C/N 由 0.0 增至 3.0,R2、R3 和 R4 的输出电压峰值较 R1 分别增加了 9.88%,19.87%和 27.77%.此结果表明进水 C/N 在一定范围内的提升不仅可改善双室 MFC 的脱氮性能,还可提高其输出电压.当进水 C/N>3.0 后,装置的脱氮效能虽已恶化(如 2.1 中所示),但其输出电压峰值仍在持续提高,其时 R5 和 R6 的输出电压分别为(510.26±15.23)mV 和(541.59±25.76)mV.

由图 5(c)可得,当阳极室进水 C/N 为 0.0 时,R1 的功率密度峰值为 68.46mW/m^3;随着进水 C/N 依次提高至 1.0,2.0,3.0,4.0 和 5.0,R2、R3、R4、R5 和 R6 的功率密度峰值分别增至 76.92,81.01,85.16,86.79 和 98.13mW/m^3,为 R1 的 1.12,1.18,1.24,1.27 和 1.43 倍.另基于图中极化曲线的斜率可知,6 组 MFC 的 R_{int} 因阳极室进水 C/N 的升高而下降,即随着进水 C/N 由 0.0 升至 5.0,生物阳极氨氧化装置的 R_{int} 由 1214.44Ω 降至 959.75Ω.CE 是指 MFC 在利用阳极底物产电时,实际产生的电量与被消耗的阳极底物中应该产生的理论电量的比值,被认为是衡量 MFC 运行性能好坏的关键指标[19,23].如图 5(d)所示,当进水 C/N 为 0.0 时,R1 的 CE 为 47.31%.随着进水 C/N 渐增至 3.0,R2、R3 和 R4 的 CE 较 R1 显著下降,分别维持在 35.16%,27.44%和 33.92%.将

进水 C/N 设置为 3.0 以上后,反应装置的 CE 骤增.当进水 C/N 分别为 4.0 和 5.0 时,R5 和 R6 的 CE 分别为 56.15%和 68.03%.据此推断,当进水 C/N≤3.0 时,MFC 阳极室中参与产电的底物应主要为 NH_4^+−N,此条件下泵入阳极室的大部分有机物可能主要参与了反硝化反应或被其他异养菌消耗,致使装置的阳极电子回收效率偏低;而当进水 C/N 超过 3.0 后,进水中越来越多的有机物开始参与产电过程,即此时的阳极底物既包括 NH_4^+−N 亦包括有机物,由此提高了 MFC 的 CE 值.

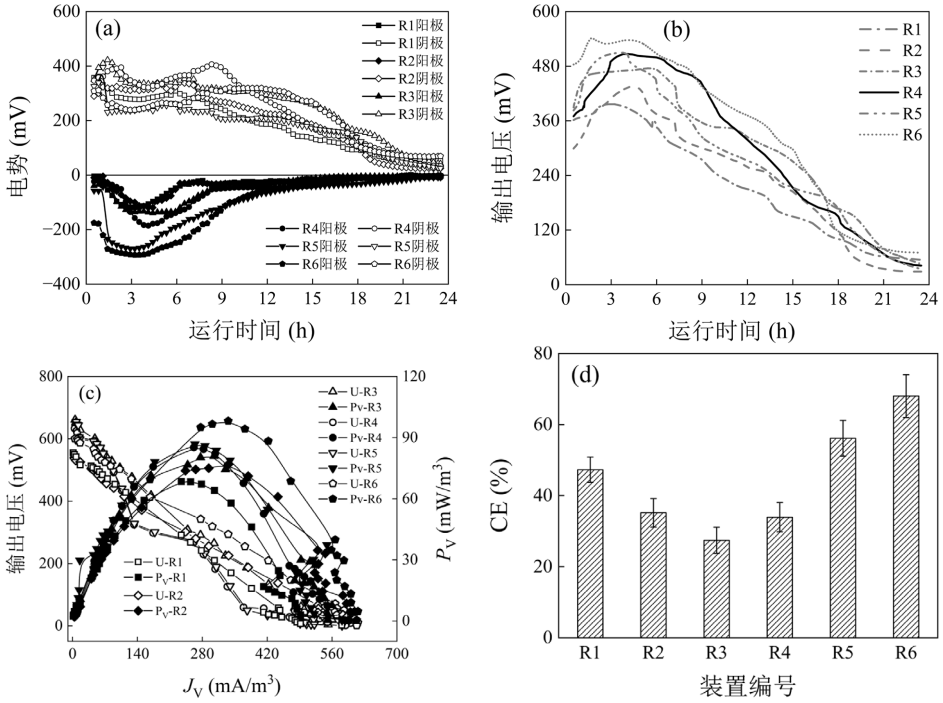


图 5　各个 MFC 的电化学性能

Fig.5　The electrochemical properties of each MFC

(a)典型周期内各组 MFC 的阳/阴极电势变化;(b)典型周期内各组 MFC 的输出电压变化;(c)稳定运行期间各组 MFC 极化曲线和功率密度曲线;(d)稳定运行期间各组 MFC 的库伦效率

基于上述结果得出,阳极室进水中有机物的添加有助于提高 MFC 的产电性能.考虑到有机物本身便可作为该系统的阳极底物,其在阳极室进水中含量的增加可能会促进特定种类电活性微生物的丰度与活性,使得阳极反应速率增大.相较而言,当阳极室进水 C/N 为 3.0 时,R4 在稳定运行时的产电性能以及脱氮效果均较理想,优于其他 5 组装置.

2.3　微生物多样性及其群落结构特征

表 2 显示,6 组样品的 Coverage 指数均>0.99,表明测序对各样品覆盖度高,可反映样本的真实情况.当阳极室进水 C/N 不超过 3.0 时,生物膜样本的 Chao1 指数、Ace 指数、Simpson 指数和 Shannon 指数均会随进水 C/N 的升高而逐渐增加.对于 S4,其 4 项指数分别可达 566、531、0.875 和 6.41.而当阳极室进水 C/N>3.0 后,电活性生物膜样本的 Chao1 指数和 Ace 指数虽能继续增加,但其 Simpson 指数和 Shannon 指数却呈下降趋势.对于 S6,其 4 项指数分别稳定在 581、576、0.817 和 5.84.Chao1 指数和 Ace 指数可反映群落的丰富度,两指数的数值与群落丰富度呈正相关[24];Shannon 指数和 Simpson 指数则是衡量群落丰富度和群落均匀度的两项指标,其数值越高代表群落的多样性越高[25].由此判断,当阳极室进水 C/N≤3.0 时,MFC 阳极室中的微生物量会因其进水中有机物浓度的增加而上升,同时电活性生物膜中微生物群落的多样性亦有所提高;然而,当进水 C/N>3.0 后,阳极室中的微生物丰度虽因有机物浓度的持续增加而进一步升高,但微生物群落的多样性却因高 C/N 引起的“定向驯化”效应而明显下降.比较后可得,当阳极室进水 C/N 设置为 3.0 时,R4 中电活性微生物及其协作菌群的丰度应得到了显著提升.

表 2 生物膜样品中细菌群落丰富度和多样性

Table 2 Bacterial community abundance and diversity of the biofilm samples

样品编号	序列数	OTUs	Chao1	Ace	Simpson	Shannon	Coverage
S1	13172	367	455	438	0.772	5.39	0.9933
S2	14211	422	478	451	0.805	5.57	0.9919
S3	15292	458	515	485	0.833	6.03	0.9920
S4	17495	496	566	531	0.875	6.41	0.9917
S5	16487	474	570	554	0.846	6.22	0.9925
S6	15090	444	581	576	0.817	5.84	0.9944

由图 6 推断,阳极室进水 C/N 的不同导致了各生物膜样本间微生物群落结构的差异.其中,当进水 C/N>3.0 后,S5 和 S6 的微生物特性与其他 4 组样本(即 S1、S2、S3 和 S4)存在显著区别,即 R5 与 R6 中的氮转化途径应异于其他 4 组装置;对于 S1、S2、S3 和 S4,其微生物群落结构特征亦不尽相同,意味着 R1、R2、R3 和 R4 中的氮转化途径也存在不同程度的差别.

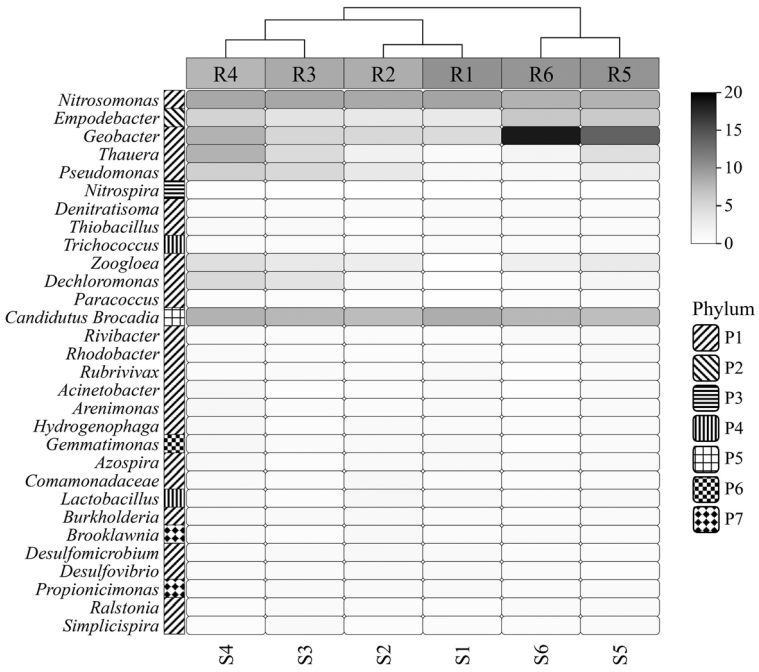


图 6 各生物膜样本中前 30 个功能菌属的丰度聚类热图

Fig.6 Dendrogram and heatmap about relative abundances of top 30bacteria at genus level in each biofilm sample

P1: Proteobacteria; P2: Bacteroidetes; P3: Nitrospirae; P4: Firmicutes; P5: Planctomycetes; P6: Gemmatimonadetes; P7: Actinobacteria

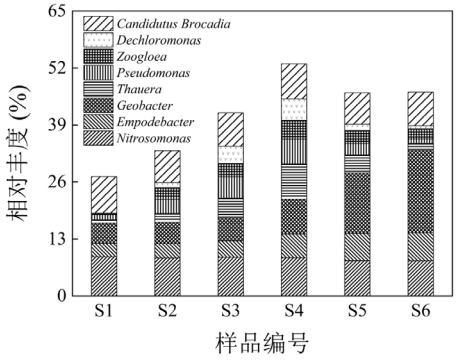


图 7 生物膜样本中优势菌属相对丰度

Fig.7 Relative abundances of dominant bacteria at genus level in each biofilm sample

结合图 6 和图 7 可得,S1 中的优势菌属包括 *Candidatus Brocadia* (8.38%), *Nitrosomonas* (8.95%), *Empedobacter* (3.06%), *Thauera* (0.79%), *Geobacter* (4.59%), *Pseudomonas* (1.17%), *Zoogloea* (0.10%)和 *Dechloromonas* (0.18%),这与前期研究[16]一致.随着进水 C/N 由 0.0 增至 3.0,阳极生物膜中 *Empedobacter*, *Geobacter*, *Thauera*, *Pseudomonas*, *Zoogloea* 和 *Dechloromonas* 的含量显著增加.尤其对于 S4,上述 6 种菌属在其中的占比分别高达 5.38%, 8.01%,8.02%,5.70%,4.26%和 4.86%;同时,*Candidatus Brocadia* 和 *Nitrosomonas* 的相对丰度却出现小幅下降(8.04%和 8.70%).当阳极室进水 C/N 由 3.0 升至 5.0 后,S6 中 *Empedobacter* 的相对含量进一步增至 6.43%. 然而,该样本中 *Candidatus Brocadia*, *Nitrosomonas*, *Thauera*, *Pseudomonas*, *Zoogloea* 和

Dechloromonas 的相对丰度却出现不同程度的降低.其中,*Candidatus Brocadia* 和 *Nitrosomonas* 的含量为7.65%和 8.00%,依旧维持在较高水平;后 4 种菌属的相对丰度则骤降至 1.63%,1.07%,2.28%和 0.69%.值得注意的是,*Geobacter* 在 R6 中大量富集,其在 S6 中的占比高达 18.73%,为 S4 的 2.34 倍.上述结果表明,不同的进水 C/N 可使电活性生物膜中的微生物群落结构出现不同程度的改变,尤其影响了上述 8 种优势功能微生物的相对丰度.

除了前述 8 种菌属,图 6 中所示其他菌属在生物膜样本中的相对丰度均小于 1%.考虑到此 22 种菌属与装置脱氮产电性能的相关性偏弱(文中未列出),结合同类型研究[26]推断,这些菌属不会显著影响各组 MFC 中的氮转化过程.

2.4　MFC 运行特性与功能微生物相关关系

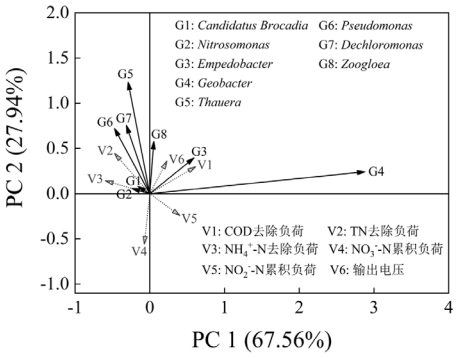


图 8　MFC 运行性能与主要功能菌属丰度的冗余分析

Fig.8　RDA biplot showing the relationship between operating performance of the MFC and relative abundances of the major functional bacteria at genus level in the system

图 8 显示,第一轴(PC 1)和第二轴(PC 2)对于整体信息的解释率可达 95.50%,说明排序结果可信,上述功能微生物能显著影响 MFC 的运行性能(尤其是脱氮性能).除了 *Nitrosomonas* 和 *Candidatus Brocadia*,阳极电活性生物膜中其余 6 种菌属的相对丰度均正比于 MFC 的 COD 去除负荷,亦与装置输出电压正相关,此结果意味着进水中有机物的添加有助于此 6 种功能菌属的定殖,由此强化了生物阳极氨氧化系统的产电性能.由图 8 还发现,电活性生物膜中 *Candidatus Brocadia*, *Nitrosomonas*, *Thauera*, *Pseudomonas*, *Dechloromonas* 和 *Zoogloea* 的丰度均与 MFC 的 TN 和 NH_4^+−N 去除负荷呈正相关关系,同时负相关于装置中的 NO_x^-−N 累积负荷,表明这 6 种功能微生物是参与 MFC 中氮素脱除的主要菌属,其数量应是影响生物阳极氨氧化系统脱氮效能的关键因素;需注意的是,电活性生物膜中 *Geobacter* 的相对丰度虽与 MFC 的 COD 去除负荷正相关,但却负相关于装置中 TN,NH_4^+−N 和 NO_2^-−N 的去除,据此推断进水 C/N 的提高会不断增加 MFC 中 *Geobacter* 的含量,但 *Geobacter* 的过量增殖却不利于生物阳极氨氧化系统中氮素的脱除.分析电活性生物膜中特定功能菌属(即 *Geobacter*, *Thauera*, *Pseudomonas*, *Dechloromonas* 和 *Zoogloea*)含量与 MFC 污染物去除性能之间的关系可知,装置中的 *Geobacter* 和参与反硝化的功能菌群(即 *Thauera*, *Pseudomonas*, *Dechloromonas* 和 *Zoogloea*)之间应存在对进水中有机碳源的竞争,且两类菌群对有机物的竞争优势会因进水 C/N 的变化而发生更迭.结合 2.3 中结果判断,不同的进水 C/N 在不同程度上影响了前述两类菌群在电活性生物膜中的丰度、活性以及代谢途径,由此造成了生物阳极氨氧化系统脱氮性能的变化.

3　讨论

基于上述结果并结合同类研究[13-16]判断,MFC 阳极生物膜中的优势菌属主要包括 *Candidatus Brocadia*,*Nitrosomonas*,*Empedobacter*,*Thauera*,*Geobacter*,*Pseudomonas*,*Zoogloea* 和 *Dechloromonas*.各菌属主导的污染物(尤其是氮素)转化过程推测为:(1)*Nitrosomonas* 应是主导生物阳极氨氧化的功能菌属之一.有报道证实,*Nitrosomonas* 既能在好氧条件下参与短程硝化(NH_4^+−N→NO_2^-−N)过程[27],亦能在缺氧条件下以固体阳极为电子受体将 NH_4^+−N 厌氧氧化为 NO_2^-−N[5-6,8],故该菌属的富集可实现 MFC 中 NH_4^+−N 的厌氧氧化(如途径 1 所示).(2) *Candidatus Brocadia* 应能实现 MFC 中部分氮素的脱除(如途径 2 所示).作为一类厌氧氨氧化菌(AnAOB), *Candidatus Brocadia* 可主导 ANAMMOX 反应,即其可在缺氧条件下将 NO_2^-−N 和 NH_4^+−N 转化为 N_2 和小部分 NO_3^-−N[28],故该菌属可能会与 *Nitrosomonas* 或具备反硝化性能的菌属(如 *Thauera*, *Pseudomonas* 和 *Dechloromonas* 等)协作实现脱氮[29].期间,*Candidatus Brocadia* 的活性与丰度可在电场作用下得以提高.另有研究指出,AnAOB 具备胞外电

子传递能力,其在 BESs 中能以阳极为电子受体氧化 NH_4^+-N,中间产物为 NH_2OH[30]. 故除了途径 2,AnAOB 还可能以途径 3 形式参与 MFC 中的氮转化过程.(3)*Geobacter* 可参与系统中有机物的降解,其既以有机碳源为阳极底物进行产电(如途径 4 所示),亦能以有机物为电子供体主导异化还原硝酸盐为铵(DNRA)反应(如途径 5 所示)[31].然而,当系统中有机碳源匮乏时,*Geobacter* 还可作为生物阳极氨氧化反应的重要参与者.Zheng 等[32]研究发现,当以 NH_4^+-N 为唯一电子供体时,*Geobacter* 在生物阳极氨氧化过程中处于核心地位,其在阳极生物膜中形成的导电网络及其分泌的电子穿梭体(如核黄素和血红素等)可协助自养型氨氧化菌(如 *Nitrosomonas* 和 *Candidatus Brocadia*)将氧化氨氮时产生的电子传递至阳极,且 *Geobacter* 还会为自养型氨氧化菌提供其自身无法合成的必需氨基酸、维生素和辅因子,维持其代谢活性.期间,*Geobacter* 能以电极为电子受体氧化 NH_2OH(如途径 6 所示),获得的能量可使其将无机碳(CO_2/HCO_3^-)固定并合成为自身所需的细胞物质(如蛋白质、脂质和核酸等).由此判断,寡碳条件下较高丰度的 *Geobacter* 是确保生物阳极氨氧化系统高效稳定运行的保障,且其与 2 种功能菌属——*Nitrosomonas* 和 *Candidatus Brocadia* 存在协同共生关系.(4)*Thauera*, *Pseudomonas*, *Zoogloea* 和 *Dechloromonas* 应参与了 MFC 中 NO_x^--N 的脱除(如途径 7 所示).鉴于 4 类菌属均具备反硝化的能力[33],故其在阳极室中可还原 *Nitrosomonas* 代谢产生的 NO_2^--N,亦可还原 ANAMMOX 作用产生的 NO_3^--N,此时进水中挟带的有机物与某些功能微生物(如 *Nitrosomonas*)的代谢副产物均可为此过程提供电子供体.(5)作为一类化能异养菌,*Empedobacter* 可参与 MFC 中有机物的降解,同时该菌属可通过分泌内生电子穿梭体的手段提高电活性生物膜的电子传递效率[6],故 *Empedobacter* 在电活性生物膜中的富集应有利于提高生物阳极氨氧化作用的强度.

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \quad (途径\ 1)$$

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + NO_3^- \quad (途径\ 2)$$

$$2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^- \quad (途径\ 3)$$

$$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 8e^- + 9H^+ \quad (途径\ 4)$$

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NH_4^+ \quad (途径\ 5)$$

$$NH_2OH + H_2O \rightarrow NO_2^- + 5H^+ + 4e^- \quad (途径\ 6)$$

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \quad (途径\ 7)$$

在生物阳极氨氧化 MFC 运行期间,随着向其阳极室进水中添加不同质量的有机物,迥异的进水 C/N 会使电活性生物膜中的微生物菌群发生不同程度的改变,相关功能微生物的丰度、活性甚至代谢途径均受到影响,其主导的污染物转化途径的强度随之出现波动,最终导致各组 MFC 的运行性能出现差异.其中,当进水 C/N 范围为 0.0~3.0 时,MFC 中的大部分氮素应主要通过途径 1,2 和 3 得以脱除.同时,*Thauera*、*Pseudomonas*、*Dechloromonas* 和 *Zoogloea* 此 4 类菌属主导的途径 7 的反应强度不断增加,由此提高了 MFC 的 TN 去除性能.此外,丰度不断提高的 *Empedobacter* 可在一定程度上强化 MFC 中的生物阳极氨氧化作用,而阳极生物膜中较高含量的 *Geobacter* 不仅可确保生物阳极氨氧化反应的稳定进行,其主导的途径 6 和 4 亦有助于进一步改善系统的脱氮产电性能.当进水 C/N>3.0 后,随着进水中有机碳源含量进一步增加,MFC 的产电性能得到增强,但其脱氮效能却显著下降,系统出水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的含量均随进水 C/N 的升高而增加.该现象推测归咎于以下原因:(1)进水中高含量的有机碳源改变了 *Geobacter* 的代谢途径,使其优先利用有机碳源产电,由此破坏了 *Geobacter*、*Nitrosomonas* 和 *Candidatus Brocadia* 三者间的协同关系,使系统中的途径 1、2、3 和 6 受损,导致装置出水中 NH_4^+-N 含量升高;(2)进水中高含量的有机碳源使 *Geobacter* 在 MFC 阳极室中大量增殖,其在与反硝化菌群(即 *Thauera*、*Pseudomonas*、*Dechloromonas* 和 *Zoogloea*)竞争有机物时占据优势,导致 MFC 的产电性能虽得到增强,其脱氮效能却因途径 7 受到抑制而下降,造成系统出水中 NO_3^--N 累积.值得注意的是,*Geobacter* 主导的 DNRA 作用通常在污水 C/N>6.0 的条件下发生[34],故由 MFC 进出水中有机物和各形态氮素浓度推算,途径 5 对装置中氮转化的作用可忽略不计;(3)考虑到 *Geobacter* 还具备反硝化能力[31],进水中高含量的有机碳源可能造成了其与 *Candidatus Brocadia* 对 NO_2^--N 的竞争,进而对 *Candidatus Brocadia* 产生了基质竞争性抑制,使得途径 2 和途径 3 强度下降,导致装置氨氮氧化率进一步恶化;(4)除了反硝化菌群,装置中 *Geobacter* 对有机物的竞争优势也应对 *Empedobacter* 的代谢

活性产生了抑制,随之在一定程度上削弱了 MFC 中生物阳极氨氧化作用的强度.与上述推测途径相呼应,反应期间 6 组装置阳极液的 pH 值整体均呈下降趋势.然而,不同进水 C/N 导致阳极室中 pH 值的降幅出现差异.当进水 C/N≤3.0 时,反硝化作用产生的碱度缓和了反应周期内阳极室中 pH 值的降幅,且缓和程度随进水 C/N 的增加而提升;而当进水 C/N>3.0 后,由于阳极室中的途径 7 受阻,途径 4 反应强度增加,致使阳极液 pH 值的降幅复又增大.阴极液 pH 值的降幅亦随进水 C/N 的增加呈现先降低复又增加的变化特征.如 1.3 中所述,MFC 阴极室中的电子受体为 $K_3[Fe(CN)_6]$,故反应期间阴极室内可发生还原反应:$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$,阴极液 pH 值则会因由阳极室中迁移而来的 H^+而下降.为此,反应期内阴极液的 pH 值变化趋势与阳极液类似.总结可知,当进水 C/N 为 3.0 时,MFC 中生物阳极氨氧化作用的强度可维持在较高水平,且该作用可与反硝化耦合,使系统的运行效能达到最佳.

本研究所得结果确定了生物阳极氨氧化 MFC 较适的进水 C/N 范围,并明晰了不同进水 C/N 条件下装置中的氮转化过程,有助于完善生物阳极氨氧化工艺调控体系.然而,目前仍未有证据明确证实 *Nitrosomonas* 是否具备胞外电子传递能力,电活性生物膜中各功能菌属的协作机制及其在氮转化过程中的贡献亦待明晰,则生物阳极氨氧化作用的反应机理应在此后的研究中继续探索;另外,鉴于生物电化学技术特点,后续还应尝试优化生物阳极氨氧化装置的构型、运行模式及工况参数等,以期进一步提高该工艺的脱氮产电效能.

4　结论

4.1　进水 C/N 会影响电活性生物膜中的微生物群落结构,引起生物阳极氨氧化 MFC 运行性能的变化.随着阳极室进水 C/N 由 0.0 增至 3.0,系统中的反硝化作用可与生物阳极氨氧化耦合,提高了系统的 TN 去除效率,此时 *Geobacter* 与自养型氨氧化菌的协同作用亦强化了系统的脱氮产电性能;而当进水 C/N>3.0 后,*Geobacter* 优先利用有机碳源作为阳极底物且在 MFC 中过量增殖,其代谢途径的改变致使系统中氮转化过程受到抑制,使装置脱氮效能下降.

4.2　当进水 C/N 为 3.0 时,生物阳极氨氧化 MFC 的运行性能较理想,其 COD、TN 和 NH_4^+–N 去除率分别可达 (93.09±0.86)% 、 (94.89±0.38)% 和 (95.24±0.27)%,输出功率密度峰值为 85.16mW/m^3,电活性生物膜中的优势菌属包括 *Nitrosomonas*,*Candidatus Brocadia*,*Empedobacter*,*Geobacter*,*Thauera*,*Pseudomonas*,*Zoogloea* 和 *Dechloromonas*.

参考文献：

[1] Akram F, Salamat D, Fatima T, et al. Recent trends, perceptions and applications of microbial bioelectrochemical systems: An innovative technology [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2025,979: 118933.

[2] Su D, Chen Y. Advanced bioelectrochemical system for nitrogen removal in wastewater [J]. Chemosphere, 2022,292:133206.

[3] Khanthong K, Jang H, Kadam R, et al. Bioelectrochemical system for nitrogen removal: Fundamentals, current status, trends, and challenges [J]. Chemosphere, 2023,339:139776.

[4] 蒋沁芮,杨　暖,吴亭亭,等.生物电化学脱氮技术研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2018,24(2):408−414.
Jiang Q R, Yang N, Wu T T, et al. Nitrogen removal from wastewater using the bioelectrochemical technology: a review [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2018,24(2):408−414.

[5] He Z, Kan J, Wang Y, et al. Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43:3391−3397.

[6] Qu B, Fan B, Zhu S, Zheng Y. Anaerobic ammonium oxidation with an anode as the electron acceptor [J]. Environmental Microbiology Reports, 2014,6:100−105.

[7] 李　建,占国强,王　娟,等.生物电解池氨氧化脱氮产能 [J]. 应用与环境生物学报, 2014,20(6):1058−1062.
Li J, Zhan G Q, Wang J, et al. Simultaneous production of energy from ammoxidation in microbial electrolysis cells [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2014,20(6):1058−1062.

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

[9] 康　岱,崔梦瑶,杨　暖,等.电极电势调控对氨氧化脱氮与生物膜电活性的影响 [J]. 应用与环境生物学报, 2020,26(5):1268−1274.
Kang D, Cui M Y, Yang N, et al. Effects of electrode potential regulation on ammonium oxidation denitrification and electroactivity of biofilms [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2020,26(5):1268−1274.

[10] Lee Y, Lin B, Xue M, et al. Ammonia/ammonium removal/recovery from wastewaters using bioelectrochemical systems (BES): A review [J]. Bioresource Technology, 2022,363:127927.

[11] Liu H, Qin S, Li A, et al. Bioelectrochemical systems for enhanced nitrogen removal with minimal greenhouse gas emission from carbon−deficient wastewater: A review [J]. Science of the Total Environment, 2023,859:160183.

[12] 周钦茂,郑德聪,杨　暖,等.微生物电化学法处理氨氮废水研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2022,28(3):779−786.

Zhou Q M, Zheng D C, Yang N, et al. Research advances on microbial electrochemical methods for ammonia contaminated wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2022,28(3):779−786.

[13] Tang J, Chen S, Huang L, et al. Acceleration of electroactive anammox (electroammox) start−up by switching acetate pre−acclimated biofilms to electroammox biofilms [J]. Bioresource Technology, 2017,243: 1257−1261.

[14] 朱婷婷.微生物电解池对低 C/N 废水的强化处理研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2016:77−82.
Zhu T T. Enhancement of low C/N wastewater treatment in a microbial electrolysis cell [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016: 77−82.

[15] Zhou Q, Yang N, Zheng D, et al. Electrode−dependent ammonium oxidation with different low C/N ratios in single−chambered microbial electrolysis cells [J]. Bioelectrochemistry, 2021,142:107889.

[16] 王 振,王 宁,高 磊,等.基于电极氨氧化的全程自养脱氮工艺的运行性能 [J]. 应用与环境生物学报, 2023,29(4):883−890.
Wang Z, Wang N, Gao L, et al. Operation performance of a completely autotrophic nitrogen removal process based on electrode dependent ammonium oxidation [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2023,29(4):883−890.

[17] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002:227−285.
General Administration of Environmental Protection of the People's Republic of China. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 227−285.

[18] Zhang K, Yang S, Wang W, et al. Bioelectrochemical processes and cellulosic carbon source enhance the autotrophic and heterotrophic denitrification of low C/N ratio wastewater in tidal flow constructed wetland − Microbial fuel cells [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,363:132368.

[19] 黄国正,郝小旋,张 姣,等.污泥厌氧发酵液燃料电池的性能及电子供体分析 [J]. 中国环境科学, 2015,35(12):3595−3601.
Huang G Z, Hao X X, Zhang J, et al. Performance and electron donor analysis of microbial fuel cell with supernatant of anaerobically fermented excess sludge as substrate [J]. China Environmental Science, 2015,35(12):3595−3601.

[20] 王 振,余昕洁,孙一波,等.生物电化学系统中阳极氨氧化作用强化及亚硝酸盐累积特性 [J]. 应用与环境生物学报, 2023,29(4):875−882.
Wang Z, Yu X J, Sun Y B, et al. Enhancement of anode−dependent ammonium oxidation and nitrite accumulation characteristics in a bioelectrochemical system [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2023,29(4):875−882.

[21] Bhattacharya A, Chatterjee P. Enhancing the coulombic efficiency and power output during anodic heterotrophic denitrification using dual electrode assembly in a three chambered microbial fuel cell [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,79:108853.

[22] Zhi W, Yuan L, Ji G, et al. Enhanced long−term nitrogen removal and its quantitative molecular mechanism in tidal flow constructed wetlands [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49:4575−4583.

[23] 王凯茜,程 迎,陈 远,等.桉树叶提取液还原石墨烯电极提高微生物燃料电池产电性能的研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(8):2944−2950.
Wang K X, Cheng Y, Chen Y, et al. Green reduced graphene oxide electrodes by eucalyptus leaves extract to enhance the power generation of microbial fuel cells (MFC) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(8):2944−2950.

[24] Chao A N, Ma M C, Yang M C K. Stopping rules and estimation for recapture debugging with unequal failure rates [J]. Biometrika, 1993, 80(1):193−201.

[25] Simpson E H. Measurement of diversity [J]. Nature, 1949,163(4148): 688.

[26] Xu Z, Wu W, Tang C, et al. Enhancement of microbial electrochemical driven anaerobic ammonium oxidation in a bioelectrochemical−enhanced constructed wetland: Effect of applied voltage [J]. Journal of Environmental Management, 2025,393:127103.

[27] Oshiki M, Saito T, Nakaya Y, et al. Growth of the Nitrosomonas europaea cells in the biofilm and planktonic growth mode: responses of extracellular polymeric substances production and transcriptome [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2023,136(6):430-437.

[28] Parde D, Behera M, Dash R R, et al. A review on anammox processes: Strategies for enhancing bacterial growth and performance in wastewater treatment [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2024,191:105812.

[29] Guo H, Lu Y, Bulok Y, et al. Advances and challenges of anammox-based PN/A and PD/A coupled processes in treating diverse wastewater qualities: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2025,394:127484.

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

[31] 刘 璐,刘 星,靖宪月,等.地杆菌:驱动厌氧生物地球化学循环的"多面手" [J]. 微生物学报, 2022,62(6):2277−2288.
Liu L, Liu X, Jing X Y, et al. *Geoabcter*: the "generalist" driving anaerobic biogeochemical cycles [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2022,62(6):2277−2288.

[32] Zheng D C, Li D P, Wang J T. Beyond ammonia−oxidizing bacteria−centric paradigms: *Geobacter*−assisted anodic anaerobic ammonia oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025,DOI:https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.07.035.

[33] Du R, Peng Y, Cao S, et al. Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016,100(4):2011−2021.

[34] Pang Y, Ji G. Biotic factors drive distinct DNRA potential rates and contributions in typical Chinese shallow lake sediments [J]. Environmental Pollution, 2019,254:112903.

作者简介：徐湛禹(2000−),男,安徽合肥人,安徽农业大学硕士研究生,主要从事污水生物资源化处理与回用技术研究.发表论文 5 篇. 986495702@qq.com.