

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究	吴起鑫, 韩贵琳 (2145)
成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建	岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)
太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析	饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)
环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征	徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)
南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布	张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)
青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征	刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)
城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性	邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)
基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算	陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)
浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究	高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)
福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析	李雪丁 (2210)
HSPF 水文水质模型应用研究综述	李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)
城市降雨径流模拟的参数不确定性分析	黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)
利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度	姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)
嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定	谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)
重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)
南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究	郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)
宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究	邱小琮, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)
影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析	丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)
大型底栖动物生物评价指数比较与应用	耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)
青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征	王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)
青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征	郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)
用物理-生态集成技术局部控制富营养化	李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)
太湖氮素出入湖通量与自净能力研究	陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)
富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应	袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)
巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究	温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)
南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究	方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)
东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究	林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)
嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征	蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)
电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源	王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)
基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究	李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)
渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响	秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)
崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价	李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)
白洋淀底泥重金属形态及竖向分布	李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)
西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究	刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)
氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制	刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)
Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性	张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)
声电氧化处理扑热息痛的研究	戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)
粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究	白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)
利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究	张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)
Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究	王小蓉, 吴平霄 (2432)
核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究	武国正, 徐宗学 (2438)
A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究	翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)
系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究	蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)
氧化还原介体催化强化 <i>Paracoccus versutus</i> 菌株 GW1 反硝化特性研究	李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)
1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析	刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)
蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化	秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)
双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及品种筛选研究	傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄瑛 (2475)
闽江河口短叶茳芩湿地 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对氮输入的短期响应	牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)
青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征	彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)
不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律	吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)
土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响	吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)
多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应	潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)
不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究	梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)
废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究	伊元荣, 韩敏芳 (2522)
中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析	卢愿清, 史军 (2528)
《环境科学》征稿简则 (2431) 《环境科学》征订启事 (2532) 信息 (2157, 2271, 2367, 2418)	

氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化特性研究

李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博*

(河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要: 考察了 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的醌呼吸特性及 4 种结构相似的醌类介体 (AQS, α -AQS, AQDS 和 1,5-AQDS) 催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的反硝化过程。结果表明, *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 能利用醌类介体作为其电子传递链中的电子受体进行呼吸, 使醌类介体还原为相应的氢醌形式; 在 35℃ 条件下, 采用间歇试验法, 4 种介体浓度均为 0.24 mmol·L⁻¹ 时, 可分别提高硝酸盐氮降解速率 1.14 ~ 1.63 倍、总氮去除速率 1.12 ~ 2.02 倍, 其从大到小顺序为: AQDS > 1,5-AQDS > AQS > α -AQS; 介体可降低 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 硝酸盐降解过程中氧化还原电位约 33 ~ 75 mV; 介体催化强化硝酸盐降解过程中 pH 变化趋势与空白对照组类似, 最终 pH 稳定在 9.0 左右; 在 0 ~ 0.32 mmol·L⁻¹ AQDS 浓度范围内, 体系硝酸盐氮降解零级反应速率常数 K 与介体的浓度 c_{AQDS} 呈线性关系。本研究为解决生物脱氮技术存在降解速率低的问题提供了有效途径。

关键词: 反硝化; 氧化还原介体; ORP; 相关性; 醌呼吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2458-06

Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by *Paracoccus versutus* Strain GW1

LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, ZHAO Li-jun, DU Hai-feng, YANG Jing-liang, GUO Jian-bo

(School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The quinone respiration process of *Paracoccus versutus* strain GW1 was characterized and the effects of the four redox mediators on the denitrification process were studied. The experiment results suggested that quinones were utilized by *Paracoccus versutus* strain GW1 as electron acceptors in the respiratory chain and reduced to hydroquinone. Batch experiments were carried out to investigate the biocatalyst effect of redox mediators as catalyst on the denitrification process at 35℃. All four redox mediators tested were able to enhance the nitrate removal efficiency and the denitrification efficiency by 1.14-1.63 fold and 1.12-2.02 fold, respectively. The accelerating effect from high to low was AQDS > 1,5-AQDS > AQS > α -AQS. In the presence of redox mediators, the stabilized ORP values in the nitrate decomposition process were reduced by 33-75 mV. The pH variations in denitrification with redox mediators showed similar tendency to that of the conventional nitrate removal process. In the concentration range of 0-0.32 mmol·L⁻¹, AQDS had the best accelerating effect and a linear correlation was found for the denitrification rate K and the AQDS concentration c_{AQDS} . This study indicated that the application of redox mediators significantly improved the denitrification process by enhancing the decomposition rate.

Key words: denitrification; redox mediator; ORP; correlation; quinone respiration

近年来, 由于人类活动加剧所导致的水体硝酸盐氮污染越来越严重, 并有日益恶化的趋势, 硝酸盐氮污染对环境经济和人体健康造成较大影响^[1]。生物脱氮是去除水体中硝酸盐氮污染的最有效方法之一, 但传统反硝化工艺仍存在反应速率过慢的缺点^[2,3]。反硝化过程的氧化还原反应中电子供体与电子受体(硝酸盐)之间的电子传递速率通常制约着反应的快速有效进行^[4]。

最近 20 年国内外学者的研究证实, 具有醌类结构的许多化合物作为氧化还原介体能够加速电子供体与电子受体间的电子传递速率, 如加速偶氮染料、多氯联苯化合物(PCC)、硝基芳烃化合物等污染物

的氧化/还原速率, 介体成为污染物生物厌氧处理新技术的研究热点之一^[5~12]。Aranda-Tamara 等^[13]研究了醌类介体对同时脱氮除硫的影响, Guo 等^[14]初步研究了海藻酸钠固定化氧化还原介体对反硝化速率的加速作用。但介体催化强化反硝化脱氮过程仍待深入系统研究。本试验系统研究了介体对反硝化

收稿日期: 2011-11-19; 修订日期: 2012-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50978082); 2010 年教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0127); 河北省高校重点学科建设项目; 河北科技大学校立科研基金项目(XL2009024)

作者简介: 李海波(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: LHB19850725@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jianbguo@163.com

脱氮过程的影响,以期为解决反硝化速率过慢的问题提供了新的途径。

1 材料与方法

1.1 菌种来源

菌种为本实验室驯化分离的反硝化优势菌株 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 (GenBank 登录序列号: GU111570)。

1.2 试验药品

反硝化培养基: KH_2PO_4 ($0.0132 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), MgSO_4 ($0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 微量元素 ($2 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$), 丁二酸钠 ($5.778 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), NaNO_3 ($2.428 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 调节 pH 至 7.0, 121°C 灭菌 25 min。

介体还原培养基: KH_2PO_4 ($0.0132 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), MgSO_4 ($0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 微量元素 ($2 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$), 电子供体 (丁二酸钠 $5.778 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 酵母粉 ($0.125 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 调节 pH 至 7.0, 121°C 灭菌 25 min。

微量元素组成: EDTA 二钠盐 ($63.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ZnSO_4 ($2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), CaCl_2 ($5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), MnSO_4 ($4.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

试验所选氧化还原介体: 蒽醌-2,6-二磺酸钠 (AQDS)、蒽醌-2-磺酸钠 (AQS)、蒽醌-1-磺酸钠 (α -AQS) 和蒽醌-1,5-二磺酸钠 (1,5-AQDS), 化学结构如图 1 所示。

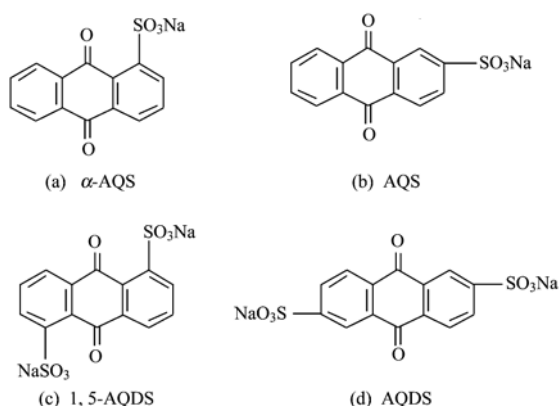


图 1 4 种醌类介体的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of the four redox mediators

1.3 菌株的培养

将 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的菌液按 5% 的接种量 (100 mL 液体培养基接种 D 值为 1.0 左

右的菌液 5 mL, 后续试验液体接种量相同) 接种在 pH 为 7.0 的反硝化培养基中, $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 35°C 培养 12 h 得反硝化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 菌液。

1.4 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 对氧化还原介体的还原

分别以浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4 种醌类介体作为最终电子受体, *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 接种于介体还原培养基中, 用 660 nm 下的吸光度测量, 控制 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的浓度在 $5.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以不接种菌体和不加电子供体 (丁二酸钠) 为对照, 测量 AQS、 α -AQS、AQDS 和 1,5-AQDS 各自还原态的最大吸收峰 400、400、450 和 385 nm 波长处的吸光度。通过检测还原态醌的形成进行 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 利用醌类介体作为最终电子受体的醌呼吸特性研究。

1.5 氧化还原介体加速反硝化的特性

用 660 nm 下的吸光度测量, 控制 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的浓度在 $5.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据试验条件投加适量浓度的醌类介体, 采用硝酸盐氮初始浓度为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C/N 比为 6 的反硝化培养基 290 mL, 将其分别注入若干个 250 mL 锥形瓶中 (每组试验 2 个平行样), 密封, 放置于 35°C 恒温水浴进行反应, 考察 4 种醌类介体加速反硝化特性及 AQDS 浓度对硝酸盐氮降解速率影响研究。

1.6 测定项目与方法

硝酸盐氮采用紫外可见分光光度法测定^[15] (紫外分光光度计为上海天美 UV-2600); 总氮采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定^[15] (紫外分光光度计为上海天美 UV-2600); pH 通过酸度计测定 (DELTA-320 上海梅特勒); 氧化还原电位的测定使用 ORP 电极 (雷磁) 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 利用氧化还原介体进行的醌呼吸特性

醌类介体浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 利用氧化还原介体进行的醌呼吸特性结果如图 2 所示。

图 2 表明, *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 在电子供体 (丁二酸钠) 存在的情况下, 4 种醌类介体 AQS、 α -AQS、AQDS 和 1,5-AQDS 可被有效还原为相应的氢醌形式; 不投加电子供体 (丁二酸钠) 时, AQS、1,5-AQDS 被还原为相应氢醌形式的吸光度略高于

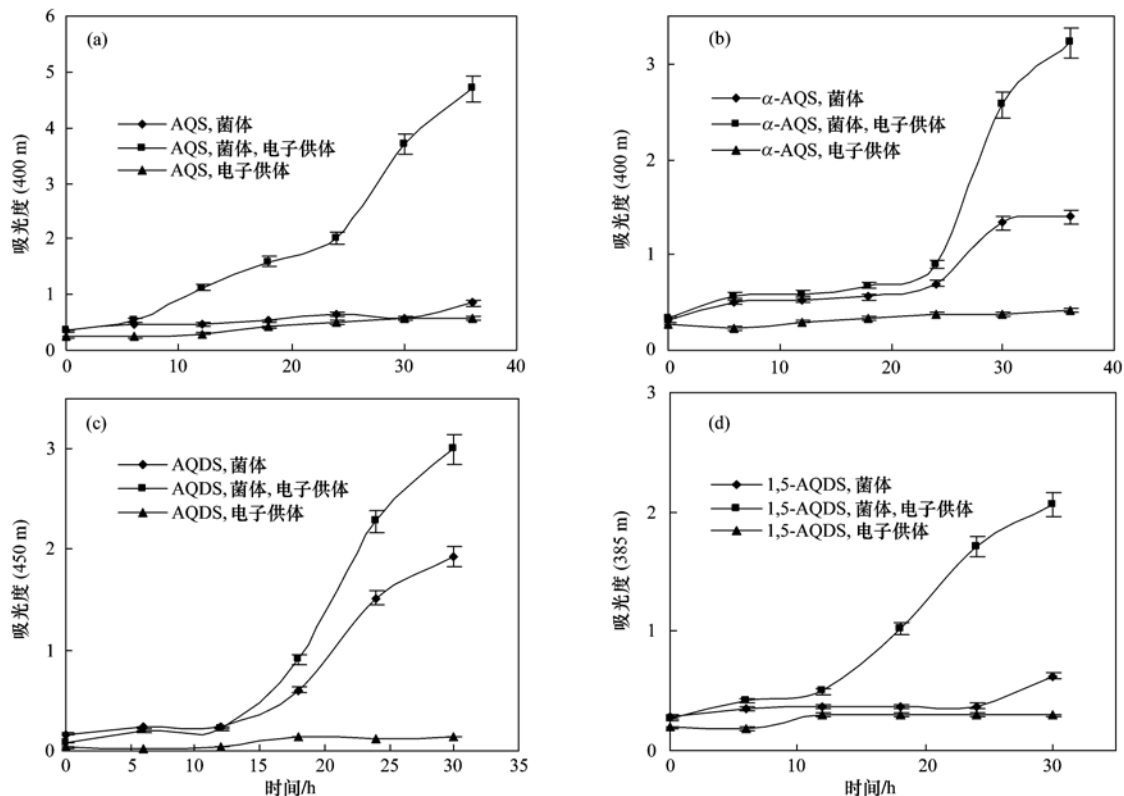


图2 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 对醌类介体的还原

Fig. 2 Reduction of quinone mediators by *Paracoccus versutus* strain GW1

不接种菌体的试验组, α -AQS、AQDS 被还原为相应氢醌形式的吸光度低于投加电子供体(丁二酸钠)的试验组, 可能是由于内源呼吸导致醌类介体的还原; 不接种菌体的情况下, 吸光度基本维持不变, 说明基本没有氢醌形成. 结果表明: 4 种醌类化合物均可以接受 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 电子传递链上的电子使其自身还原; 醌类介体的还原需要与电子供体耦联, 需要醌呼吸细菌的参与, 不能发生单纯的化学反应^[16]; 还原态的氢醌暴露在空气中后, 颜色很快消失, 说明还原态氢醌极易被空气氧化, 重新转化为氧化态形式; *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 可以利用醌作为电子受体进行醌呼吸, 将醌还原为相应的氢醌形式, 利用醌类化合物传递电子, 并从中获得能量^[17,18].

2.2 醌类氧化还原介体对生物反硝化过程中硝酸盐氮及总氮变化的影响

4 种醌类介体浓度均为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中硝酸盐氮去除率及总氮降解速率的影响, 结果如图 3、4 所示.

图 3 表明, 在菌株 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 硝酸盐氮降解试验进行 18 h 时, 4 种醌类介体

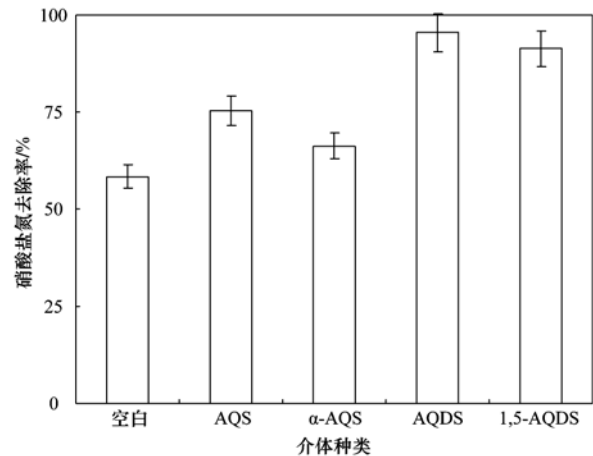


图3 不同醌类介体加速硝酸盐氮去除率(18 h)的比较

Fig. 3 Comparison of nitrate removal ratios in denitrification systems with different redox mediators (18 h)

AQDS、1,5-AQDS、AQS 和 α -AQS 对菌株 *Paracoccus versutus* 硝酸盐氮去除率的加速效果不同, 去除率分别为 95.4%、91.4%、73.2% 和 66.2%, 可分别提高硝酸盐氮降解效率 1.63、1.56、1.26 和 1.14 倍. 其快慢顺序为: AQDS > 1,5-AQDS > AQS > α -AQS.

图 4 表明, 4 种醌类介体 AQDS、1,5-AQDS、AQS 和 α -AQS 均对 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的

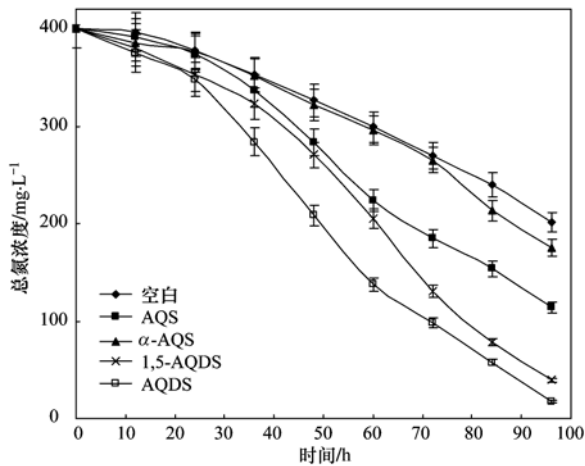


图4 不同醌类介体加速反硝化过程中总氮去除速率的比较

Fig. 4 Comparison of nitrogen removal ratios in denitrification systems with different redox mediators

反硝化过程具有加速作用, 可分别提高反硝化速率 2.02、1.97、1.52 和 1.12 倍。其加速快慢顺序为: AQDS > 1,5-AQDS > AQS > α -AQS。反硝化过程中没有出现氢醌积累的现象; 反硝化进行完全后, 出现氢醌的积累。可见 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中进行醌呼吸将醌类介体还原为氢醌后, 氢醌又将电子传递于电子受体(硝酸盐); 当反应体系缺少电子受体时(硝酸盐)可造成氢醌的积累。

介体加速反硝化的可能原因为: *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中可进行醌呼吸将电子传递链上的电子传递给醌类介体将其还原成氢醌, 醌-氢醌间的氧化还原反应是可逆的, 氢醌又可被氧化成醌类将电子传递给电子受体(硝酸盐)^[19]。醌类介体在醌呼吸菌、电子受体(硝酸盐)间加速电子的传递^[20]。这种醌-氢醌氧化还原体系在生理生化过程中有重要意义^[21]。生物体的氧化还原作用是以脱氢氧化和加氢还原的方式进行的, 在酶的控制下醌-氢醌氧化还原体系参与并加速 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中的电子传递。

2.3 醌类氧化还原介体加速 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 硝酸盐氮去除过程中 ORP 的变化

4 种醌类介体浓度为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反硝化过程氧化还原电位变化的试验结果如图 5 所示。

图 5 表明, 4 种不同的醌类介体均可催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 的硝酸盐氮去除率, 且醌类介体的加入改变了硝酸盐氮去除过程中氧化还原电位的变化。空白对照组稳定氧化还原电位较高并且下降趋势较缓慢, 氧化还原电位稳定在 -310

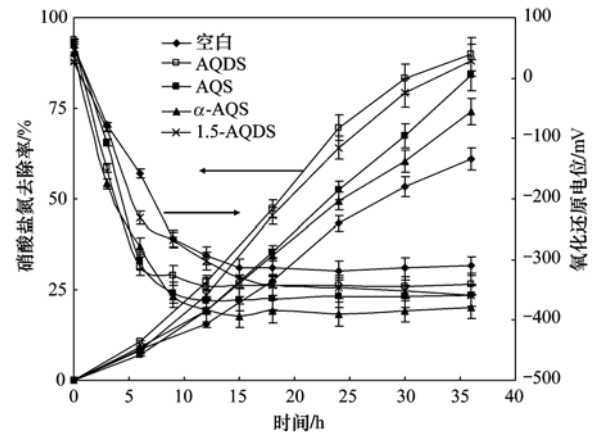


图5 氧化还原介体加速硝酸盐降解过程中氧化还原电位的变化

Fig. 5 ORP changes in nitrate removal systems with different redox mediators

mV 左右; 加入醌类介体的反硝化体系氧化还原电位下降趋势较快, 可迅速降低反应体系的氧化还原电位, 使体系快速进入还原性的环境。随着反应的进行氧化还原介体逐渐使电位稳定在最终电子供体与最终电子受体之间, 使反应体系的氧化还原电位更有利于反应的进行^[9]。AQDS、1,5-AQDS、AQS 和 α -AQS 氧化还原电位分别稳定在 -343 、 -350 、 -361 和 -385 mV 。

2.4 醌类氧化还原介体加速 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中 pH 的变化

4 种醌类介体浓度均为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 硝酸盐氮去除过程中 pH 值的影响结果如图 6 所示。

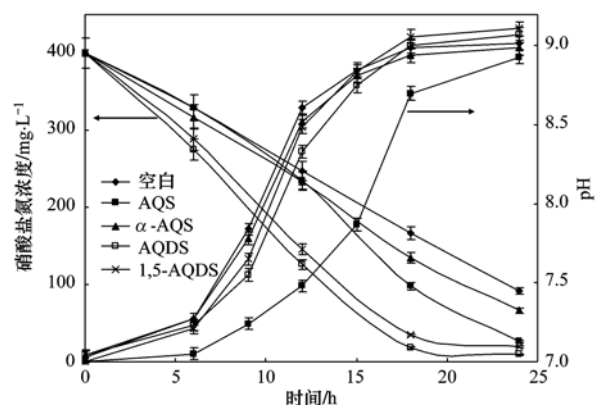


图6 氧化还原介体加速硝酸盐降解过程中 pH 的变化

Fig. 6 Variations in pH values during the nitrate removal process with different redox mediators

图 6 表明, 介体 AQDS、1,5-AQDS、 α -AQS 和 AQS 催化强化硝酸盐氮降解过程中的 pH 值变化趋势与空白较一致, pH 值均随着 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 降解硝酸盐过程的进行而上升, 最终 pH 值

均稳定在 9.0 左右. 这说明介体加速硝酸盐降解过程与传统的反硝化硝酸盐降解过程具有相似性^[14]. 介体在加速硝酸盐氮降解过程中在醌与氢醌之间的转化可能对 pH 具有一定的缓冲作用.

2.5 AQDS 浓度对反硝化作用的影响

以加速硝酸盐氮降解效果最佳的 AQDS 为模型介体,考察介体浓度对硝酸盐氮降解速率的影响及 AQDS 浓度 c_{AQDS} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 与硝酸盐氮降解速率常数 K [以 NO_3^- -N/VSS 计, $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$] 的关系,结果如图 7 所示.

图 7 表明, AQDS 浓度为 0、0.04、0.08、0.16、0.24 和 0.32 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐氮降解

速率常数 K 分别为 44.6、49.9、55.7、61.0、65.9 和 71.9 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$. 介体浓度越高硝酸盐氮降解速率越快,且符合零级反应动力学. AQDS 浓度 $\leq 0.32 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,零级速率常数 K [$\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$] 随着 AQDS 浓度 c_{AQDS} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的增加而增加,并呈线性关系 $K = 81.398c_{AQDS} + 46.799$ ($R^2 = 0.9749$).

结果表明:在一定浓度范围内, AQDS 介体的浓度与硝酸盐氮降解速率常数呈正相关^[22]. 最高硝酸盐氮负荷 71.9 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 与其他反硝化过程相比介体的加入可有效提高硝酸盐氮的降解速率. 对比结果如表 1 所示.

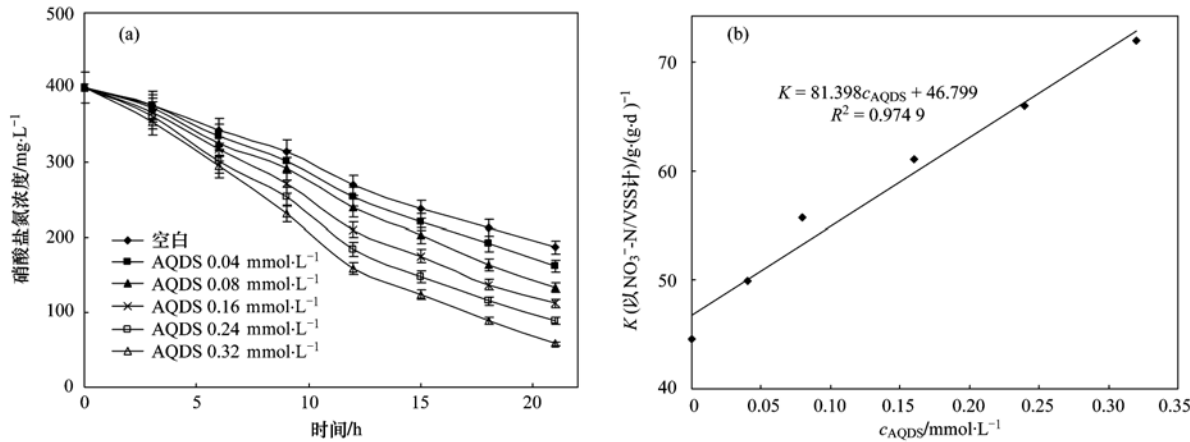


图 7 AQDS 浓度对菌株 GW1 硝酸盐氮降解速率的影响

Fig. 7 Effect of AQDS concentration on the nitrate removal ratio by strain GW1

表 1 本研究与各文献资料的硝酸盐去除速率比较

Table 1 Comparison of the nitrate removal efficiency with the documented denitrification processes

碳源	负荷/ $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$	废水类型	初始硝酸盐浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
乙酸	1.16	不锈钢废水	2 500	[23]
醋酸钠	7.76	人工模拟炸药厂废水	3 600	[24]
乙酸	1.2	地表水	2 700 ~ 8 200	[25]
乙酸	45.6	人工合成废水	> 500	[26]
甲醇	0.486	人工合成废水	400	[27]
丁二酸钠	71.9	人工合成废水	400	本研究

3 结论

(1) *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 具有醌呼吸能力,可将 4 种醌类介体 AQS、 α -AQS、AQDS 和 1,5-AQDS 作为最终电子受体使其接受生物电子传递链上的电子,并且醌类介体的还原需要电子供体与醌呼吸细菌的参与.

(2) 4 种结构相似的醌类介体也可作为电子传递体,加速 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化过程中的电子传递,促进总氮的去除及硝酸盐氮的降解.

当介体浓度为 0.24 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,介体加速反硝化快慢顺序: AQDS > 1,5-AQDS > AQS > α -AQS > 空白,其中以 AQDS 的加速效果最为明显,可分别提高总氮去除速率 2.02 倍,硝酸盐氮降解速率 1.63 倍

(3) AQDS $\leq 0.32 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐氮降解速率常数 K [$\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$] 随 AQDS 浓度 c_{AQDS} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的增加而增加,并呈线性关系 $K = 81.398c_{AQDS} + 46.799$ ($R^2 = 0.9749$). 介体 AQDS、1,5-AQDS、 α -AQS 和 AQS 的加入可降低氧化还原电位 25 ~ 75 mV. 介体与对照组的 pH 值变化趋势较

一致,随着反硝化的进行 pH 逐渐上升并最终稳定在 9.0.

参考文献:

- [1] 曲久辉, 范彬. 地下水脱硝[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] Ahn Y H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review[J]. *Process Biochemistry*, 2006, **41**(8): 1709-1721.
- [3] 姚厚霞. 生物脱氮技术的研究[J]. *贵州化工*, 2007, **32**(3): 25-27.
- [4] Hernandez M E, Newman D K. Extracellular electron transfer[J]. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2001, **58**(11): 1562-1571.
- [5] 郭建博, 周集体, 王栋, 等. 固定化蒽醌对偶氮染料生物降解促进作用研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 2071-2075.
- [6] Dos Santos A B, Traverse J, Cervantes F J, *et al.* Enhancing the electron transfer capacity and subsequent color removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **89**(1): 42-52.
- [7] Field J A, Cervantes F J, Van der Zee F P, *et al.* Role of Quinones in the Biodegradation of Priority Pollutants: a Review[J]. *Water Science and Technology*, 2000, **42**(5-6): 215-222.
- [8] 王弋博, 武春媛, 周顺桂. 腐殖质在 *Comamonas koreensis* CY01 介导的 2,4-二氯苯氧乙酸还原脱氯过程中的作用[J]. *草业学报*, 2011, **20**(1): 248-252.
- [9] Van der Zee F P, Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: a review[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**(3): 256-277.
- [10] 李丽华, 周集体, 王竞, 等. 一种新型固定化介体催化强化硝基苯的厌氧生物转化[J]. *工业水处理*, 2008, **28**(11): 27-29.
- [11] 康丽, 郭建博, 李洪奎, 等. 氧化还原介体催化强化偶氮染料脱色研究进展[J]. *河北工业科技*, 2010, **27**(6): 447-450.
- [12] Guo J B, Zhou J T, Wang D, *et al.* Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria[J]. *Water Research*, 2007, **41**(2): 426-432.
- [13] Aranda-Tamara C, Estrada-Alvarado M I, Texier A C, *et al.* Effects of different quinoid redox mediators on the removal of sulphide and nitrate via denitrification[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(11): 1722-1727.
- [14] Guo J B, Kang L, Yang J L, *et al.* Study on a novel non-dissolved redox mediator catalyzing biological denitrification (RMBDN) technology[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(11): 4238-4241.
- [15] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, *et al.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, **382**(6590): 445-448.
- [17] 马晨, 周顺桂, 庄莉, 等. 微生物胞外呼吸电子传递机制研究进展[J]. *生态学报*, 2011, **31**(7): 2008-2018.
- [18] 武春媛, 李芳柏, 周顺桂. 腐殖质呼吸作用及其生态学意义[J]. *生态学报*, 2009, **29**(3): 1535-1542.
- [19] Uchimiya M, Stone A T. Reversible redox chemistry of quinones: impact on biogeochemical cycles[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(4): 451-458.
- [20] Watanabe K, Manefield M, Lee M, *et al.* Electron shuttles in biotechnology[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, **20**(6): 633-641.
- [21] 王慧勇, 梁鹏, 黄霞, 等. 微生物燃料电池中产电微生物电子传递研究进展[J]. *环境保护科学*, 2009, **35**(1): 17-20.
- [22] 方连峰, 王竞, 周集体, 等. 醌化合物强化偶氮染料的生物脱色[J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(2): 174-178.
- [23] Fernández-Nava Y, Marañón E, Soons J, *et al.* Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 682-688.
- [24] Shen J Y, He R, Han W Q, *et al.* Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 595-600.
- [25] Glass C, Silverstein J. Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater[J]. *Water Research*, 1999, **33**(1): 223-229.
- [26] Rodríguez L, Villaseñor J, Fernández F J. Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process[J]. *Water Science and Technology*, 2007, **55**(10): 63-70.
- [27] Bilanovic D, Battistoni P, Cecchi F, *et al.* Denitrification under high nitrate concentration and alternating anoxic conditions[J]. *Water Research*, 1999, **33**(15): 3311-3320.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jianshan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH_4^+ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH_4 , N_2O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH_4 and N_2O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人