

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239)	
《环境科学》征稿简则 (4369)	
信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究

袁怡^{1,2}, 黄勇^{2*}, 李祥², 张春蕾², 张丽², 潘杨², 刘福鑫²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215011)

摘要: 将接种的 ANAMMOX 污泥进行自养条件下的硫酸盐还原-氨氧化反应, 实验发现硫酸盐还原-氨氧化反应是 pH 下降的过程, 其产物为单质硫和氮气, NO_3^- -N 是其中间产物。 NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比随着原水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比的减小而减小, 其中原水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比对氨的转化率影响不大, 低的 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比可以提高 SO_4^{2-} -S 的转化率, 但却使 NH_4^+ -N 转化为 NO_3^- -N 的比率增大, 导致 $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比减小。 这表明硫酸盐还原-氨氧化反应不是基元反应。 硫酸盐能把氨氧化为 NO_2^- -N 或 NO_3^- -N, 其中转化为 NO_3^- -N 的反应是限速步骤, 缩短反应时间有利于氮损失。

关键词: 硫酸盐还原; 厌氧氨氧化; 单质硫; 特性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4362-08

Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction

YUAN Yi^{1,2}, HUANG Yong², LI Xiang², ZHANG Chun-lei², ZHANG Li², PAN Yang², LIU Fu-xin²

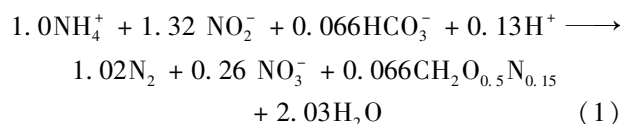
(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: The sulfate reduction-ammonia oxidation reaction with ANAMMOX sludge at autotrophic condition was implemented. It was found that the pH level decreased during the reaction. Elemental sulfur and nitrogen gas were the final products, while NO_3^- -N was the intermediate product during the sulfate reduction-ammonia oxidation reaction. The conversion ratio of NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S decreased with the decrease in $n(\text{N})/n(\text{S})$ (molar ratio) of raw water. $n(\text{N})/n(\text{S})$ of raw water had little effect on the ammonia conversion ratio. Lower $n(\text{N})/n(\text{S})$ could improve the SO_4^{2-} -S conversion ratio, but with more NH_4^+ -N oxidized into NO_3^- -N, resulting in decreased $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ removal ratio. This indicates that the sulfate reduction-ammonia oxidation reaction is not an elementary reaction. Ammonia can be oxidized into NO_2^- -N or NO_3^- -N by sulfate. Shortening the reaction time would be conducive to nitrogen losses, because the reaction of NO_3^- -N production is the rate-limiting step.

Key words: sulfate reduction; ANAMMOX; elemental sulfur; characteristics

氨氮污染是导致江河湖泊水体富营养化的主要因素之一。高浓度的硫酸盐将会导致自然硫循环的失衡^[1,2], 水体中硫酸盐的积累会释放危害环境的有毒气体 H_2S , 使水体黑臭^[3,4]。制药(农药和医药)、食品、造纸、味精等行业排放的废水中, 同时含有高浓度的硫酸盐和氨氮, 妥善处置此类废水成为迫切需要^[5]。生物处理一直被认为是最经济的处理方式, 但是传统的生物处理方式根据氮、硫的各自循环而将其单独处理。厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺(式1), 即利用自养微生物在厌氧条件下把氨和亚硝酸盐直接转化为氮气^[6], 可以用于高浓度含氨废水的处理, 目前该工艺的最大脱氮效能已达 $70 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ^[7]。而借助于硫酸盐还原菌(SRB), 硫酸盐则可在厌氧条件下转化为硫化物, 然后由硫化物氧化菌(SOB)将硫化物氧化为单质硫而得以回收利用^[8,9]。但生物脱硫工艺也存在着工艺流程长, 需要有机物和氧气的缺点, 处理费用较高。另外, 较高浓度的氨氮和硫酸根离子会对微生物产生抑制作用, 使得处理同时含有硫酸盐和氨氮的废水存在较

大难度^[10]。



近年来有研究发现硫产物间的转化与硝酸盐和氨的转化有关^[11,12], 从而打破了传统的氮、硫循环, 为同步脱氮除硫技术的工程应用提供新思路。

硫化物与硝态氮可以在缺氧条件下同步去除, 应用于硫酸盐和氨氮的同步去除时, 首先需在厌氧的异养环境中把 SO_4^{2-} -S 转化为 $\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$, 在好氧的条件下把 NH_4^+ -N 氧化为 NO_2^- -N/ NO_3^- -N, 然后将这两股废水都送入缺氧反硝化池, 由脱氮硫杆菌以 NO_2^- -N/ NO_3^- -N 为电子受体、以 $\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$ 为电子供体发生自养反应, 最终生成元素硫和氮气^[13]。比较

收稿日期: 2013-02-28; 修订日期: 2013-04-16

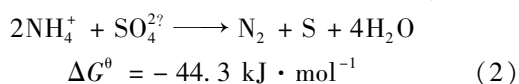
基金项目: 国家自然科学基金项目(51008202); 江苏省环保厅重大项目(201104)

作者简介: 袁怡(1977~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究废水处理理论与技术方向, E-mail: yiyuansuzhou@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

有代表的工艺为 SDD 工艺 (Simultaneous Desulfurization and Denitrification)^[14]、DEAMOX 工艺 (DENitrifying AMmonium OXidation)^[15] 和 SANI 工艺 (Sulfate reduction, Autotrophic Denitrification and Nitrification Integrated)^[16] 等, 其脱氮效能可分别达到 $2.4 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 、 $1 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.36 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 脱氮效能与有机底物的浓度呈正比. 该技术可以部分解决传统反硝化过程中碳源不足的问题, 也可以防止 H_2S 对其它微生物活性的抑制及二次污染问题, 同时可以回收单质硫. 但这类以自养反硝化为核心的工艺仍存在污泥产量较大、单质硫难以回收、有能源消耗 (硝化过程需要曝气) 等缺点.

2001 年 Fdz-Polanco 等在处理甜菜酒糟废水的颗粒活性炭厌氧流化床中首次发现了硫酸盐与氨氮的同步脱除, 并有生成元素硫和氮气的现象, 他们把这个过程称为硫酸盐还原-氨氧化反应 (式 2)^[12,17]:



这个反应的 ΔG^θ 很小, 使得这个反应极难重现. 多年之后, Yang 等研究证明了该过程需要微生物的参与^[18]. Liu 等接种厌氧氨氧化污泥, 在进水中用硫酸盐完全取代亚硝酸盐时同样可以启动厌氧氨氧化反应器^[19], 则进一步证明了硫酸盐与氨同步脱除反应是一个完全自养的厌氧生物过程, 并与厌氧氨氧化过程有关, 其脱氮能力达到了 $0.7 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 这为同时含有硫酸盐和氨氮的废水提供了新的治理思路, 即可以在一个厌氧反应器中实现硫酸盐和氨的同步去除, 而不需要有机物和能源的消耗. 但是人们对这个反应的转化特性还未深入研究. 本文拟启动硫酸盐还原-氨氧化反应, 对其产物和反应现象进行分析, 以期获得 N、S 可能的转化途径.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本研究以序批式的实验方式进行, 生物反应装置见图 1 所示.

反应装置的总体积为 0.55 L, 有效体积为 0.45 L, 内置一个长为 12 cm、高 7 cm、厚度 0.2 cm 的圆筒状无纺布作为生物附着生长的载体. 整个反应装置的接口处均用硅胶密封, 进出水管处均用止水夹和木塞同时密封. 反应装置于恒温 (32 ± 2) °C 振荡器中运行, 用不透光布遮光. 充水比为 1, 进水后采用高纯氮气吹脱 30 min 以置换出反应装置内的氧气.

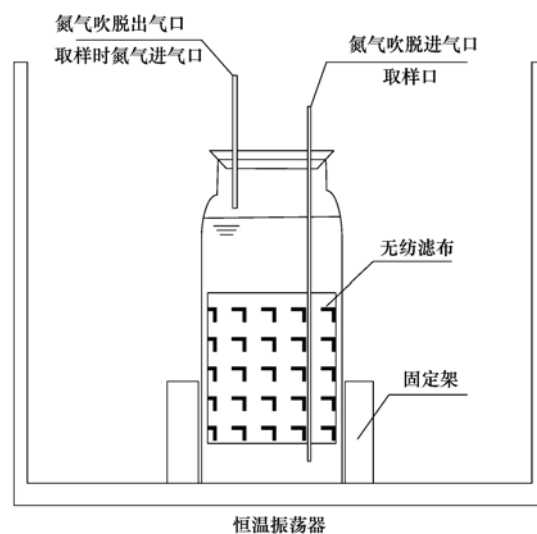


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Diagram of the reactor

1.2 接种污泥

接种污泥采用本课题组已经培养出来的、具有 $4.2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 脱氮能力的砖红色厌氧氨氧化污泥, 该污泥前期培养过程中采用 NH_4Cl 作为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 来源, 几乎不含 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$. 反应装置内的污泥性状为 MLSS 为 $0.518 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MLVSS 为 $0.241 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MLSS/MLVSS 为 0.465.

1.3 模拟废水的组成

人工模拟配水的反应基质主要有 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 按需配制, 按需投加 KHCO_3 和 NaHCO_3 , 投加量在 $0.5 \sim 0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, KH_2PO_4 $0.027 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.136 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MgCl_2 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 微量元素浓缩液 I (EDTA $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, FeSO_4 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 和微量元素浓缩液 II $1.25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[20].

1.4 分析测定方法

实验中各污染物指标的监测方法均参照文献 [21] 进行: $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法, $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 采用铬酸钡分光光度法, S^{2-} 采用对氨基二甲基苯胺光度法. pH 值采用 pHs-3TC 型酸度计测定.

2 结果与分析

通过在厌氧反应装置中接种本课题组前期已经研究培养出的、脱氮速率为 $4.2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 的亚硝酸盐型 ANAMMOX 污泥, 用只含有氨氮和硫酸盐的无机营养液, 研究硫酸盐还原-氨氧化反应的可行

性. 其中第1~257 d期间,进水 pH 为 7.5 左右,每批次的反应时间为 3 d,主要研究 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比 (N/S 摩尔比) 分别为 4 和 2 时对硫酸盐还原-氨氧化反应的影响. 第 258~328 d,在进水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4,进水 pH 为 8 左右的条件下,研究反应时间对硫酸盐还原-氨氧化反应的影响.

2.1 硫酸盐还原-氨氧化反应中氨氮的转化规律

由图 2 可见,第 1~197 d,进水 NH_4^+-N 浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 浓度为 $68.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4,进水 pH 为 7.5 左右. 氨的转化率由最初的 60% 左右,逐渐稳定在 100% 左右. 第 198~257 d,降低进水 NH_4^+-N 浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,使 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 2,进水 pH 为 7.5 左右,实验发现氨的转化率仍稳定在 100%.

第 258~269 d,提高氨氮浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,使 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4,反应时间为 3 d, NH_4^+-N 的出水浓度随着进水 NH_4^+-N 浓度的升高而有所升高,氨的转化率为 85% 左右;第 270~299 d,反应时间缩短为 2 d,氨的转化率逐渐提高为 99% 左右;第 300 d 时,将反应时间缩短为 1 d,氨的转化率又下降为

76% 左右,最后稳定至 57% 左右, NH_4^+-N 的出水浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

2.2 硫酸盐还原-氨氧化反应中硫酸盐的转化规律

反应期间, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 浓度始终为 $68.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在前 65 d 内,测定前未对反应后的出水进行过滤,发现测得的出水 $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 浓度与进水浓度相近. 65 d 后,对出水进行过滤后再测定 $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 浓度,发现有 $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 转化. 其中 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4 时, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 有 20% 左右的转化,当 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比降为 2 后, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 的转化率能逐步提高到 60% 左右.

第 258~269 d, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4,反应时间为 3 d, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 的出水浓度继续下降,转化率为 67% 左右;当反应时间缩短为 2 d 时, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 的转化率围绕 64% 窄幅波动;第 300 d 时,将反应时间缩短为 1 d 后, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 的转化率则在 65% 窄幅波动. 随着运行时间的延长, $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$ 的出水浓度降低至 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

在整个实验过程中,未检测出 $\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$ (结果未列出).

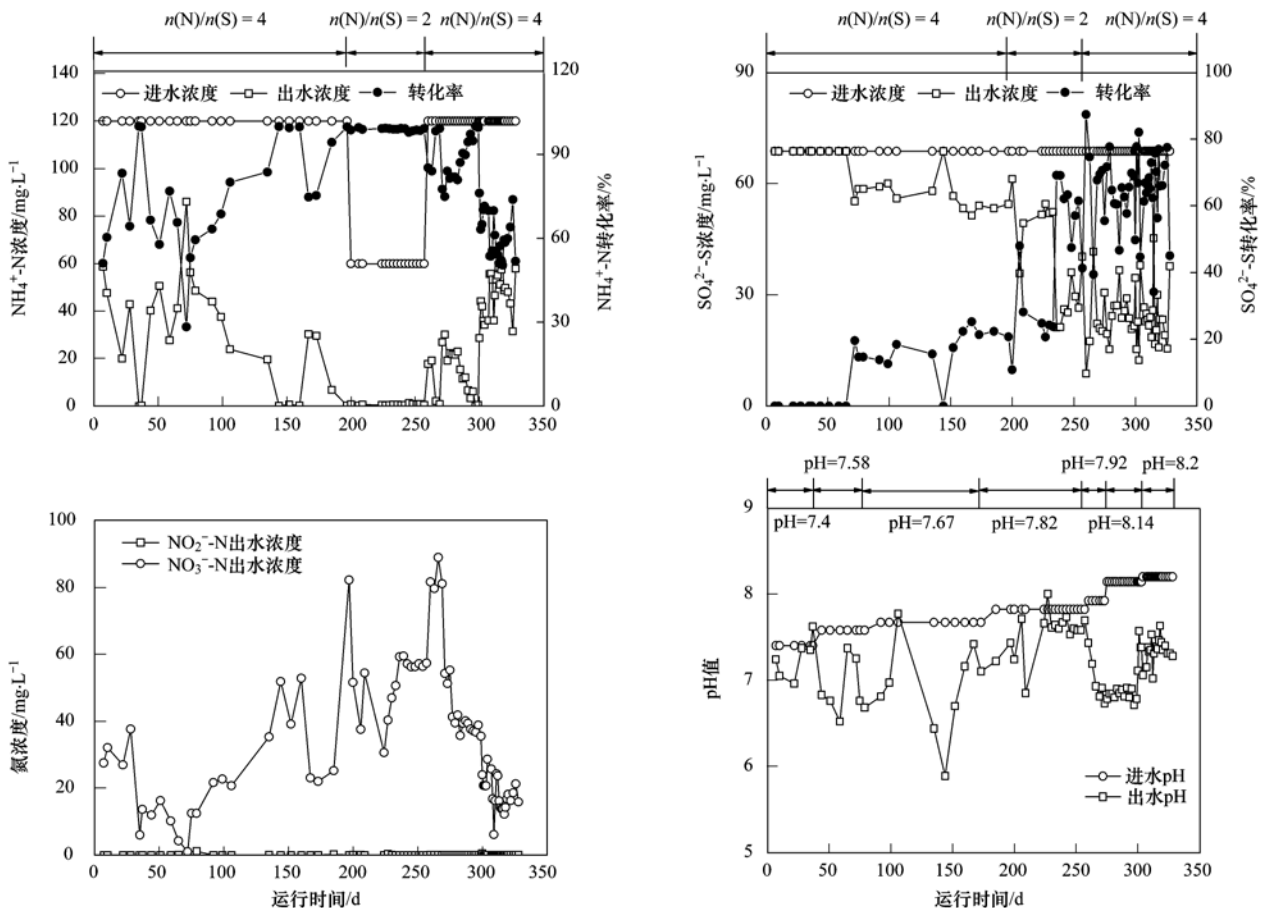


图 2 硫酸盐还原-氨氧化反应中的物质转化结果

Fig. 2 Conversion of substrates in the process of sulfate reduction- ammonia oxidation

2.3 硫酸盐还原-氨氧化反应中硝氮产物的变化规律

在整个实验过程中,出水中未检测出 NO_2^- -N,但检测到了较多的 NO_3^- -N.

$n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4 时, NO_3^- -N 出水浓度由最初的 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 而 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 2 时, NO_3^- -N 出水浓度上升为 $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 第 258 d, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比重新调整为 4, NO_3^- -N 出水浓度比前期高,最高为 $82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 这是因为底物中的 NH_4^+ -N 浓度提高了 1 倍,因而相应地 NO_3^- -N 生成量也提高了. 当反应运行至第 270 d 时,将反应时间缩短为 2 d, NO_3^- -N 出水浓度由 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右逐步下降至 $35.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 第 300 d 时,反应时间缩短为 1 d 后, NO_3^- -N 出水浓度由 $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右逐步下降至 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

有关硫酸盐还原-氨氧化反应过程中是否会出现 NO_3^- -N 产物的问题,一直未受到研究者的足够重视,有些研究中甚至未曾提及是否有 NO_3^- -N 产物^[22]. 但在本研究中, NO_3^- -N 显然是不可忽略的产物.

2.4 硫酸盐还原-氨氧化反应中 pH 值的变化规律

传统的厌氧氨氧化反应过程中因消耗 H^+ 而引

起出水 pH 值升高^[23,24],而硫酸盐还原-氨氧化反应是近几年来发现的新型生物反应,被认为与 ANAMMOX 反应的特性相近. 但由图 2 可以看出,在本实验的硫酸盐还原-氨氧化反应体系中,尽管进水 pH 有小幅波动,出水 pH 值始终低于进水 pH 值. 这与赖杨岚等^[25]的实验现象一致,但与 Liu 等的实验现象相反.

2.5 硫酸盐还原-氨氧化反应的污泥颜色变化

本实验接种污泥是砖红色的 ANAMMOX 污泥,见图 3(a)所示. 当反应向硫酸盐还原-氨氧化反应转变时,污泥的颜色开始变为棕色,无纺布载体上逐渐附着有淡黄色固体,见图 3(b)所示. 大约运行 150 d 时,污泥变为黄色,伴随有一些淡黄色固体随出水流出,见图 3(c)所示. 对出水过滤后,将淡黄色固体分别置于水和酒精中,发现该固体只溶于酒精的有机溶剂中,这是单质硫的特性之一. 由于在本实验体系中,底物为 NH_4^+ -N 和 SO_4^{2-} -S,黄色固体物质必定为硫系产物,因此初步判断该固体物质为单质硫. 随后发现,固体单质硫逐渐附着在反应装置的内壁,见图 3(d)所示. 通过厌氧氨氧化污泥颜色的改变,可以进一步说明厌氧硫酸盐还原-氨氧化反应能够进行.



图 3 污泥的形态变化

Fig. 3 Change of sludge color during the sulfate reduction- ammonia oxidation reaction

第 270 d 后,随着换水频率的增加(HRT 由 3 d 缩短为 2 d),反应器内壁附着的单质 S^0 逐渐脱落,并随出水成片状流失.

3 讨论

3.1 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比对硫酸盐还原-氨氧化反应的影响

由图 4 可知,在第 60 ~ 197 d, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 4 时, NH_4^+ -N 的平均转化速率为 $3.8 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, SO_4^{2-} -S 的平均转化速率为 $0.24 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, NO_3^- -N 的平均生成速率为 $1.47 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. 第 198 ~ 257 d, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 2 时, NH_4^+ -N 的平均转化速率为 $1.41 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$,

SO_4^{2-} -S 的平均转化速率为 $0.42 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, NO_3^- -N 的平均生成速率为 $1.37 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. 可见,原水中 SO_4^{2-} -S 浓度不变,随着 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比的减小, SO_4^{2-} -S 的转化速率增大了,但是 NO_3^- -N 的生成速率变化不大. 由于在出水中未检测出 NO_2^- -N,说明在不同 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比下都存在氮损失.

由图 5 可知, NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比随着原水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比的减小而减小,相应 $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比也随着原水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比的减小而减小. 在本实验中, $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比为 2 时, NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比为 3.45 ± 0.5 ,更接近于理论值 2^[12,19],但是 $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比仅为 0.11

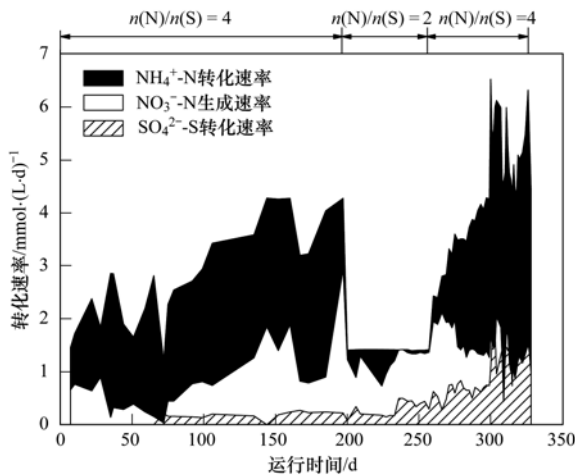
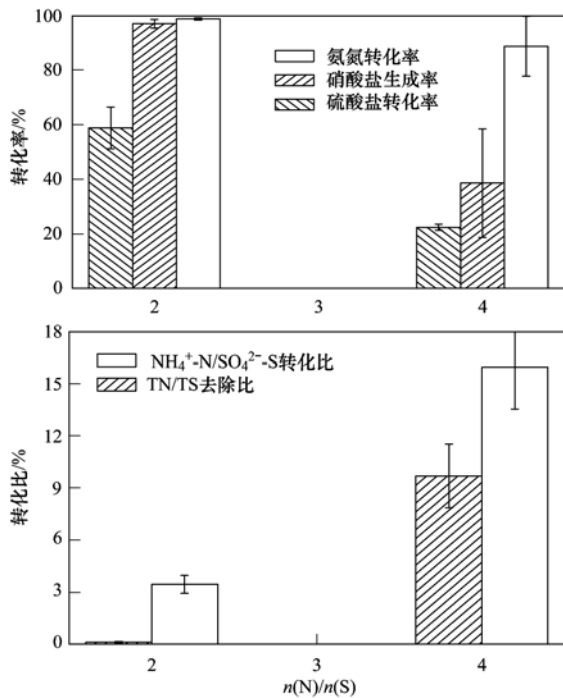


图4 各底物的转化速率

Fig. 4 Reaction rates of the substrates

图5 $n(N)/n(S)$ 比对底物转化的影响Fig. 5 Effect of $n(N)/n(S)$ ratio on the conversion of substrates

± 0.05 , 被转化的 NH_4^+ -N 中, 约有 97.2% 被氧化为 NO_3^- -N, 仅有 2.8% 的氮损失. 这个现象与 Liu^[19] 的实验现象完全不同, 不仅出现了大量的 NO_3^- -N, 而且基本未有氮损失. 而 $n(N)/n(S)$ 比为 4 时, NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比为 15.96 ± 2.41 , $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比为 9.69 ± 1.84 , 这与式 (2) 的化学计量系数相差更远, 被转化的 NH_4^+ -N 中, 仍约有 38.7% 被氧化为 NO_3^- -N. 可见原水 $n(N)/n(S)$ 比对氨的转化率影响不大, 但低的 $n(N)/n(S)$ 比可以

提高 SO_4^{2-} -S 的转化率, 能使 NH_4^+ -N 转化为 NO_3^- -N 的比率增大, 氮损失变小. 这些都说明硫酸盐还原-氨氧化反应不是基元反应, 是由多个反应组成的.

3.2 反应时间对硫酸盐还原-氨氧化反应的影响

由图 6 可得, 反应时间的缩短对 SO_4^{2-} -S 的转化率影响不大, 但能显著降低 NO_3^- -N 的生成率. 随着反应时间由 3 d 逐步缩短为 2 d、1 d, 使 SO_4^{2-} -S 的平均表观转化速率提高了, 从 $0.481 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 依次提高至 $0.69 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $1.4 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; NH_4^+ -N 的平均转化速率也提高了, 由 $2.62 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 依次提高至 $3.854 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $4.95 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; NO_3^- -N 的平均生成速率却下降了, 由 $1.973 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 依次降低至 $1.37 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $1.17 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$.

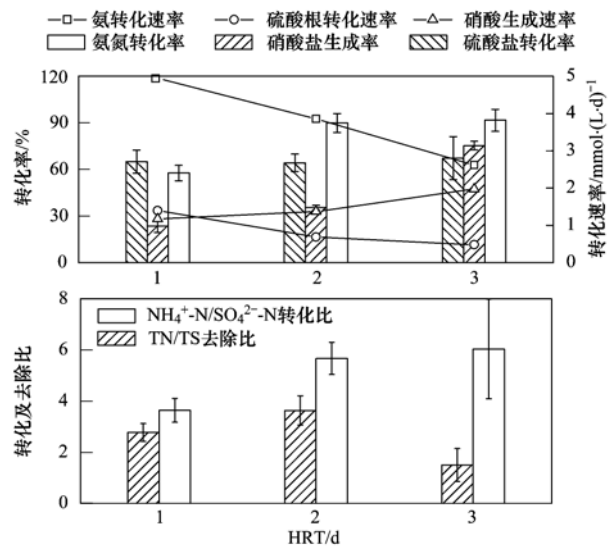


图6 反应时间对底物转化的影响

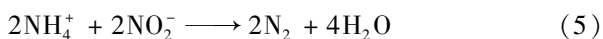
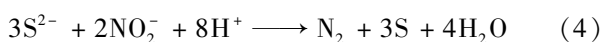
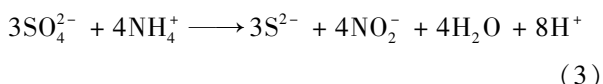
Fig. 6 Effect of reaction time on the conversion of substrates

反应时间为 3 d 时 NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比为 6.05 ± 1.95 , $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比为 1.50 ± 0.64 , 被转化的 NH_4^+ -N 中, 约有 75.4% 被氧化为 NO_3^- -N (见图 6); 反应时间缩短为 2 d 时, NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比为 5.68 ± 0.63 , $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比为 3.64 ± 0.57 , 被转化的 NH_4^+ -N 中, 约有 35.5% 被氧化为 NO_3^- -N; 反应时间缩短为 1 d 时, NH_4^+ -N/ SO_4^{2-} -S 的转化比为 3.65 ± 0.47 , $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比为 2.78 ± 0.35 , 接近 Liu 等提出的反应计量系数 2, 被转化的 NH_4^+ -N 中, 约有 23.7% 被氧化为 NO_3^- -N. 以上都说明缩短反应时间有利于氮损失.

虽然反应过程中始终有 S^0 的积累,但随着换水频率的增加(反应时间由 3 d 缩短为 1 d 的过程中),反应器内壁附着的 S^0 脱落,并随出水流失. 这可能是由于大的水力负荷洗刷了反应器壁,从而使 S^0 剥落.

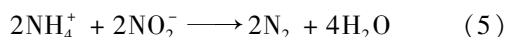
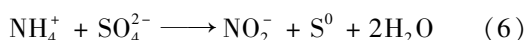
3.3 硫酸盐还原-氨氧化反应的可能反应机制

由以上研究结果表明,硫酸盐还原-氨氧化反应可能由多个反应耦合而成. Fdz-Polanco 等曾根据检测到 HS^-/S^{2-} 的现象,推测硫酸盐还原-氨氧化反应可能存在以下分步反应^[12]:



某些研究团队在异养环境研究硫酸盐还原-氨氧化反应时都出现 S^{2-}/HS^- 的实验现象^[10,26],因而倾向于支持 Fdz-Polanco 等提出的可能分步反应. 分析其原因,在有机厌氧条件下,硫酸盐还原菌(SRB)能利用有机物或氢气把硫酸盐还原为 S^{2-}/HS^- ,因此可以发生硫化氢型自养反硝化. 而本实验体系在无机自营养的环境中进行,接种的微生物多为 ANAMMOX 优势细菌,实验中始终未检测到 S^{2-}/HS^- ,因而本实验现象不支持 Fdz-Polanco 等的推测. 未检测到 S^{2-}/HS^- 的可能原因为 SRB 没有有机底物而不能产生 S^{2-} ,但是还有待进一步研究,以排除 S^{2-}/HS^- 作为中间产物很快被降解的可能性.

Liu 等则在无机环境研究硫酸盐还原-氨氧化反应的过程中也未检测到 S^{2-} 的任何形态,推测硫酸盐还原-氨氧化反应可能存在以下分步反应^[19]:

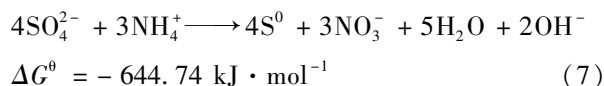


虽然本实验现象能部分说明 SO_4^{2-} -S 与 NH_4^+ -N 反应直接生成单质硫,但是 Liu 等推测的反应体系仍不能解释本实验中出现大量 NO_3^- -N 和 pH 下降的现象.

无论 Fdz-Polanco 等提出的可能分步反应,还是 Liu 等提出的可能分步反应,有可能产生 NO_3^- -N 的

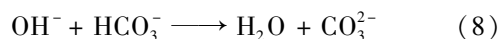
分步反应为 ANAMMOX 反应(式 1、5). 其中厌氧氨氧化反应所需的 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1.00:1.32,部分 NO_2^- -N 转化为 NO_3^- -N,为 CO_2 的还原提供电子^[27]. 人们也都把 NO_3^- -N 的生成归因于 ANAMMOX 的反应^[10,12,19,22,25~28].

根据 Liu 等推测的反应体系,每消耗 2.32 mmol NH_4^+ -N,应生成 0.26 mmol NO_3^- -N. 由 NH_4^+ -N 的转化量可以计算出在本实验的不同反应阶段所产生的 NO_3^- -N 理论生成量都远小于实际生成量(表 1). 另外,由于 ANAMMOX 反应为耗酸反应,会使反应体系的 pH 上升,然而本系统反应后的 pH 下降,因此可以判断本反应体系中的大部分 NO_3^- -N 不是由 ANAMMOX 途径产生,而是由其它途径产生. 而本反应体系中的电子受体只有 SO_4^{2-} -S,因此可以认为 SO_4^{2-} -S 把部分 NH_4^+ -N 氧化为 NO_3^- -N,反应式如下:

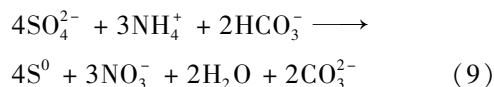


$$\Delta G^0 = -644.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

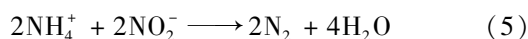
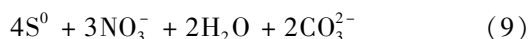
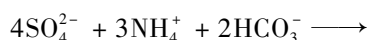
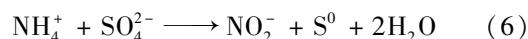
由于反应体系中含有较多的 HCO_3^- ,可以中和由反应(7)产生的 OH^- ,见式(8):



因此,总反应为:



从吉布斯自由能来看,反应(7)比反应(6) ($\Delta G^0 = 311.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)更容易发生. 其总反应是消耗碱度的过程,会引起反应体系的 pH 值下降,这与本实验现象相符. 因此推测硫酸盐还原-氨氧化反应的体系为:



SO_4^{2-} -S 把 NH_4^+ -N 氧化为 NO_2^- -N 还是 NO_3^- -N,取决于 $n(N)/n(S)$ 比. $n(N)/n(S)$ 比较低时, NH_4^+ -N 需通过过度氧化为 NO_3^- -N 而提供足够的电子来还原 SO_4^{2-} -S. 因此,当 SO_4^{2-} -S 浓度不变, $n(N)/n(S)$ 比为 2 时, NO_3^- -N 的生成率远高于 $n(N)/n(S)$ 比为 4

表 1 硫酸盐还原-氨氧化反应的物料平衡

Table 1 Material balance during sulfate reduction-ammonia oxidation

反应时间/d	$n(N)/n(S)$ 比	NH_4^+ -N 转化量 /mg·L ⁻¹	SO_4^{2-} -S 转化量 /mg·L ⁻¹	实测 NO_3^- -N 生成量 /mg·L ⁻¹	理论 NO_3^- -N 生成量 /mg·L ⁻¹
60 ~ 197	4	106	15.4	41.1	11.9
198 ~ 257	2	59	40.44	57.5	6.6

时(见图5)。

由图6表明,随着反应时间的缩短, NH_4^+ -N转化为 NO_3^- -N的比例逐渐变小,这说明反应式(9)为限速步骤,由于反应时间的缩短,使 NH_4^+ -N更多地被转化为 NO_2^- -N,继而经由ANAMMOX脱氮。

4 结论

(1)硫酸盐还原-氨氧化反应是耗碱反应,其产物为单质硫, NO_3^- -N是其中间产物,反应过程中有氮损失。

(2)硫酸盐还原-氨氧化反应中硫酸盐能把氨氧化为 NO_2^- -N或 NO_3^- -N,其中转化为 NO_3^- -N的反应是限速步骤,缩短反应时间有利于总氮损失。

(3)硫酸盐还原-氨氧化反应中原水 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比对氨的转化率影响不大,但低的 $n(\text{N})/n(\text{S})$ 比可以提高 SO_4^{2-} -S的转化率,使 NH_4^+ -N转化为 NO_3^- -N的比率增大,导致 $n(\text{TN})/n(\text{TS})$ 的去除比减小。

参考文献:

- [1] Silva A J, Varesche M B, Foresti E, *et al.* Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2002, **37**(9): 927-935.
- [2] Kioussis D R, Kofinas P. Characterization of anion diffusion in polymer hydrogels used for wastewater remediation [J]. *Polymer*, 2005, **46**(22): 9342-9347.
- [3] Ghigliazza R, Lodi A, Rovatti M. Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, **29**(3): 181-194.
- [4] Gonzalias A E, Kusch P, Wiessner A, *et al.* Treatment of an artificial sulphide containing wastewater in subsurface horizontal flow laboratory-scale constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2007, **31**(4): 259-268.
- [5] 袁怡, 黄勇, 李祥, 等. 含氨和硫酸盐废水的处理技术展望 [J]. *工业水处理*, 2012, **32**(11): 1-5.
- [6] Jetten M S M, Strous M, Van De Pas-Schoonen K T, *et al.* The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, **22**(5): 421-437.
- [7] Tang C J, Zheng P, Wang C H, *et al.* Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge [J]. *Water Research*, 2011, **45**(1): 135-144.
- [8] Khanal S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. *Water Research*, 2003, **37**(9): 2053-2062.
- [9] 解庆林, 李亚伟, 李丽芳. 糖蜜酒精废水微氧厌氧生物脱硫 [J]. *环境工程*, 2006, **24**(4): 17-19.
- [10] 董凌霄, 吕永涛, 韩勤有, 等. 硫酸盐还原对氨氧化的影响及其抑制特性研究 [J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2006, **38**(3): 425-428, 432.
- [11] Widdel F. Microbiology and ecology of sulphate and sulphur reducing bacteria [M]. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms* [C]. New York: Wiley Interscience, 1998. 469-586.
- [12] Fdz-Polanco F M, Fernandez N, Uruena M A, *et al.* New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions [J]. *Water Research*, 2001, **35**(4): 1111-1114.
- [13] Jesús R A, Elias R F, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification [J]. *Water Research*, 2004, **38**(14-15): 3313-3321.
- [14] Chen C, Wang A J, Ren N Q, *et al.* High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(7): 2316-2319.
- [15] Kalyuzhnyi S, Gladchenko M, Mulder A, *et al.* DEAMOX-New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite [J]. *Water Research*, 2006, **40**(19): 3637-3645.
- [16] Wang J, Lu H, Chen G H, *et al.* A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(9): 2363-2372.
- [17] Fdz-Polanco F, Fdz-Polanco M, Fernandez N, *et al.* Simultaneous organic nitrogen and sulfate removal in an anaerobic GAC fluidised bed reactor [J]. *Water Science and Technology*, 2001, **44**(4): 15-22.
- [18] Yang Z Q, Zhou S Q. Simultaneous removal of ammonium and sulfate from synthetic wastewater by anaerobic biodegradation [J]. *Ecological Science*, 2008, **27**(5): 427-428.
- [19] Liu S T, Yang F L, Gong Z, *et al.* Application of anaerobic ammonium-oxidizing consortium to achieve completely autotrophic ammonium and sulfate removal [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(15): 6817-6825.
- [20] Van de Graaf A A, Bruijn D P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, **142**(8): 2187-2196.
- [21] 国家环境保护总局. 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. 258-282.
- [22] Zhang L, Zheng P, He Y H, *et al.* Performance of sulfate-dependent anaerobic ammonium Oxidation [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, **52**(1): 86-92.
- [23] 李祥, 黄勇, 袁怡. HCO_3^- 浓度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(2): 292-298.
- [24] 陈建伟, 郑平, 唐崇俭, 等. 低 pH 对高负荷厌氧氨氧化反应器性能的影响 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, **24**(2): 320-325.
- [25] 赖杨岚, 周少奇. 硫酸盐型厌氧氨氧化反应器的启动特征分析 [J]. *中国给水排水*, 2010, **26**(15): 41-44.
- [26] 赵庆良, 李巍, 徐永波, 等. 厌氧附着生长反应器处理氨氮和硫酸盐废水的研究 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2007, **24**(4): 421-426.

[27] 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.

[28] Yang Z Q, Zhou S Q, Sun Y B. Start-up of simultaneous removal of ammonium and sulfate from an anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in an anaerobic up-flow bioreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 113-118.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过20字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于300字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用1,1.1,1.1.1的形式,左起顶格书写,3级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩2格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在3个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市2871信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjxx@rcees.ac.cn;网址:www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人