

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第8期

Vol.36 No.8

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于16S rRNA 基因测序法分析北京霾污染过程中 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 细菌群落特征	王步英, 郎继东, 张丽娜, 方剑火, 曹晨, 郝吉明, 朱昕, 田埂, 蒋靖坤 (2727)
北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析	熊秋林, 赵文吉, 郭道宇, 陈凡涛, 束同同, 郑晓霞, 赵文慧 (2735)
北京市典型餐饮企业油烟中醛酮类化合物污染特征	程婧晨, 崔彤, 何万清, 聂磊, 王军玲, 潘涛 (2743)
基于实际道路交通流信息的北京市机动车排放特征	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2750)
夏季珠江三角洲地区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对大气能见度的影响	杨毅红, 瞿群, 刘随心, 李雄, 钟佩仪, 陶俊 (2758)
隧道工人的 PM ₁₀ 职业暴露特征调查分析及其健康风险评价	向华丽, 杨俊, 仇珍珍, 雷万雄, 曾婷婷, 兰志财 (2768)
基于在线监测的江苏省大型固定燃煤源排放清单及其时空分布特征	张英杰, 孔少飞, 汤莉莉, 赵天良, 韩永翔, 于红霞 (2775)
柴达木盆地东部降水氢氧同位素特征与水汽来源	朱建佳, 陈辉, 巩国丽 (2784)
长江口-浙闽沿岸沉积色素的分布特征及其指示意义	李栋, 姚鹏, 赵彬, 王金鹏, 潘慧慧 (2791)
“引江济太”过程中长江-望虞河-贡湖氮、磷输入特征研究	潘晓雪, 马迎群, 秦延文, 邹华 (2800)
重庆市典型城镇区地表径流污染特征	王龙涛, 段丙政, 赵建伟, 华玉妹, 朱端卫 (2809)
调水调沙对黄河下游颗粒有机碳运输的影响	张婷婷, 姚鹏, 王金鹏, 潘慧慧, 高立蒙, 赵彬, 李栋 (2817)
青藏高原冰川区可溶性有机碳含量和来源研究	严芳萍, 康世昌, 陈鹏飞, 柏建坤, 李洋, 胡召富, 李潮流 (2827)
岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素	李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 刘文, 肖琼, 于爽, 张陶, 莫雪, 孙平安, 潘谋成 (2833)
室内模拟不同因子对岩溶作用与碳循环的影响	赵瑞一, 吕现福, 段逸凡 (2843)
新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价	冯精兰, 余浩, 刘书卉, 刘梦琳, 孙剑辉 (2849)
青木关地下河系统中不同含水介质下正构烷烃对比研究	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 廖昱, 谢正兰, 张媚 (2857)
三峡库区长寿湖水体不同形态汞的空间分布特征	白薇扬, 张成, 赵锋, 唐振亚, 王定勇 (2863)
燃煤电厂周围渔业养殖行为对水生生态环境中汞形态变化的影响	梁鹏, 王远娜, 尤琼智, 高雪飞, 何杉杉 (2870)
运用硫同位素、氮氧同位素示踪厘清湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源	李瑞, 肖琼, 刘文, 郭芳, 潘谋成, 于爽 (2877)
藻华聚集的生态效应: 对凤眼莲叶绿素和光合作用的影响	刘国锋, 何俊, 杨轶中, 韩士群 (2887)
DOM 对被动采样技术的影响与应用	于尚云, 周岩梅 (2895)
蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析	王旭东, 周森, 孟晓荣, 王磊, 黄丹曦, 夏四清 (2900)
水环境中碳纳米管对沙丁胺醇降解的影响	汪祺, 韩佳芮, 魏博凡, 周磊, 张亚, 杨曦 (2906)
β -In ₂ S ₃ 的制备及其太阳光下降解土霉素	艾翠玲, 周丹丹, 张嵘嵘, 邵享文, 雷英杰 (2911)
排水管道沉淀物氮释放特性的研究	陈红, 卓琼芳, 许振成, 王劲松, 魏清伟 (2918)
生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析	付昆明, 王会芳, 左早荣, 仇付国 (2926)
ABR-MBR 一体化工艺节能降耗措施优化研究	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (2934)
两个 CANON 污水处理系统中氨氧化古菌的丰度和多样性研究	高景峰, 李婷, 张树军, 樊晓燕, 潘凯玲, 马谦, 袁亚林 (2939)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥形成机制及其除污效能研究	巫恺澄, 吴鹏, 徐乐中, 李月寒, 沈耀良 (2947)
珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价	窦磊, 杨国义 (2954)
广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价	吴洋, 杨军, 周小勇, 雷梅, 高定, 乔鹏伟, 杜国栋 (2964)
开封市公园地表灰尘重金属污染及健康风险	段海静, 蔡晓强, 阮心玲, 全致琦, 马建华 (2972)
我国西南地区氮饱和马尾松林土壤和植物 ¹⁵ N 自然丰度对长期氮施加的响应	刘文静, 康荣华, 张婷, 朱婧, 段雷 (2981)
黄土高原纬度梯度上的植物与土壤碳、氮、磷化学计量学特征	李婷, 邓强, 袁志友, 焦峰 (2988)
开顶式气室原位研究水稻根系对大气汞浓度升高的响应	陈剑, 王章玮, 张晓山, 秦普丰, 陆海军 (2997)
接种丛枝菌根真菌对蜈蚣草吸收砷的影响	郑文君, 王明元 (3004)
水稻种植对黑土微生物生物量和碳源代谢功能的影响	赵志瑞, 崔丙健, 侯彦林, 刘上千, 王岩 (3011)
固定化菌剂载体材料腐解产物对污染土壤中苈解吸的影响	全冬丽, 双生晴, 李晓军, 邓万荣, 赵然然, 贾春云, 巩宗强 (3018)
零价铁和碱激发矿渣稳定/固定化处理铬渣研究	陈忠林, 李金春子, 王斌远, 樊磊涛, 沈吉敏 (3026)
Fe ³⁺ 负载凹凸棒土 (Fe/ATP) 结构表征及其稳定化修复镉 (Cd) 机制研究	杨蓉, 李鸿博, 周永莉, 陈静, 王琳玲, 陆晓华 (3032)
原位生物修复提高多环芳烃污染土壤农用安全性	焦海华, 潘建刚, 徐圣君, 白志辉, 王栋, 黄占斌 (3038)
镉-八氯代二苯并呋喃复合污染土壤中紫茉莉对镉的修复能力	张杏丽, 邹威, 周启星 (3045)
不同水分条件对蜈蚣草修复砷污染土壤的影响	刘秋辛, 阎秀兰, 廖晓勇, 林龙勇, 杨静 (3056)
磷矿粉和腐熟水稻秸秆对土壤铅污染的钝化	汤帆, 胡红青, 苏小娟, 付庆灵, 朱俊 (3062)
洛克沙肿在青菜及土壤中的残留及降解特性	邵婷, 姚春霞, 沈源源, 张玉洁, 苏楠楠, 周守标 (3068)
3 种典型有机污染物对 2 种水生生物的急性毒性及安全评价	杨扬, 李雅洁, 崔益斌, 李梅 (3074)
石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应	孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 陈伟, 柳昭慧 (3080)
Cu-Mn-Ce/ 分子筛催化剂吸附甲苯后的微波原位再生及床层温度分布探究	虎雪姣, 卜龙利, 梁欣欣, 孟海龙 (3086)
热处理对猪粪高固厌氧消化产甲烷能力的影响	胡玉瑛, 吴静, 王士峰, 曹知平, 王凯军, 左剑恶 (3094)
磷石膏对麦田 CO ₂ 排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析	李季, 吴洪生, 高志球, 尚小厦, 郑培慧, 印进, Kakpa Didier, 任迁琪, Ogou Katchele Faustin, 陈素云, 徐亚, 姚童言, 李炜, 钱景珊, 马世杰 (3099)
全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析	郝薛文, 李力, 王杰, 曹燕, 刘建国 (3106)
《环境科学》征订启事 (2757)	
《环境科学》征稿简则 (2767)	
信息 (2734, 2783, 3073, 3079)	

生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析

付昆明, 王会芳, 左早荣, 仇付国

(北京建筑大学环境与能源工程学院, 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 以人工配制无机高氨氮废水为对象, 通过 CANON 接种污泥, 以聚氨酯海绵为填料, 在 $HRT = 9\text{ h}$, 温度为 $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, pH 为 6.92~8.52 的条件下运行. 针对反应器中填料表面的沉积物, 试验研究沉积物对 CANON 工艺的影响及其成分、形成原因. 研究发现: ①沉积物影响基质的传递, 导致 CANON 反应器中去除效果不佳且反应器中的生物量下降; ②沉积物成分是碳酸钙; ③填料表面形成沉积物可能是微生物的 pH 调节作用、吹脱作用、胞外聚合物作用、海绵的吸附作用和物理化学作用的共同结果; ④沉积物一旦形成, 很难恢复. 因此, 为了避免沉积物的产生而又不影响 CANON 工艺, 建议采取以下措施: ①对原水进行预处理, 降低 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等的浓度, ②保证短程硝化效果完好, 避免因短程硝化效果破坏而要降低 DO, 造成 pH 升高, 并导致沉积物产生; ③在保证反应器良好的总氮处理效果、稳定的短程硝化下, 可选用其他合适的填料, 以减缓沉积物的积累程度.

关键词: CANON; 高氨氮废水; 沉积物; 亚硝酸盐; 碳酸钙; 生物膜

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2015)08-2926-08 **DOI:** 10.13227/j.hjks.2015.08.027

Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal

FU Kun-ming, WANG Hui-fang, ZUO Zao-rong, QIU Fu-guo

(Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment, Ministry of Education, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: A CANON reactor with polymeric sponge as carrier was started by incubating sludge from another CANON reactor using synthetic inorganic ammonia-rich wastewater as raw water, and was operated at $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, pH 6.92-8.52. The precipitation on the surface of carriers was studied in this paper, including influence on nitrogen removal efficiency, causes for formation and composition. The results showed that: ①the precipitation could influence the distribution of substrate to undermine the performance of CANON reactors; ②the precipitation was calcium carbohydrate; ③the production of precipitation may be a common result of four effects that were the regulatory effect of microorganisms on pH value, stripping effect, the role of extracellular polymers, adsorption of sponge and simultaneous chemical, biological reactions; ④once the precipitation formed, it was difficult to recover to normal. Therefore, some measures are necessary to avoid precipitation, including: ①raw water pretreatment to reduce the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} ; ②ensuring short-cut nitrification stable, which could avoid increase of pH because of reduction of DO; ③we can choose other carriers to reduce precipitation, which must ensure the optimal total nitrogen removal performance and stable short-cut nitrification.

Key words: CANON; ammonium-rich wastewater; precipitation; nitrite; calcium carbohydrate; biofilm

全程自养脱氮 (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON) 工艺是指以厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 技术为基础, 结合短程硝化, 在一个反应器中反应的新型脱氮工艺^[1]. 短程硝化中氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 位于生物膜、絮体的外层, 以氧气为电子受体, 将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$; 而对于位于生物膜、絮体内层的 ANAMMOX 菌, 其作为细菌域浮霉菌门的成员^[2], 在厌氧条件下, 以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为电子受体^[3], 将剩余 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化成氮气, 并生成少量的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$. CANON 工艺是目前脱氮工艺中最简捷的脱氮途径, 且具有不需要外加碳源、节省 57.5% 的曝气量和污泥产量少^[4]等优点.

CANON 工艺运行条件较为苛刻, 近几年快速发展^[5], 主要应用于污泥消化液^[6]和垃圾渗滤液^[7]等高氨氮废水的处理. CANON 根据微生物是否包含载体, 分为 2 种, 一种是活性污泥系统, 另一类是生物系统, 在处理高氨氮废水时, 可能会遇到各种各样的水质情况. 例如, 对污泥消化液^[6]而言, 往往含有大量的磷酸盐和硝酸盐; 对于垃圾渗滤液^[7]而言, 往往含有大量金属离子, 这些金属离子易于形成沉积物. 对于活性污泥 CANON 反应器而言, 这些沉积物

收稿日期: 2015-01-27; 修订日期: 2015-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51308025); 北京高等学校青年英才计划项目 (YETP1649)

作者简介: 付昆明 (1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: fukunming@163.com

可以作为进一步形成颗粒污泥的晶核,颗粒污泥也是应用 ANAMMOX 技术的主要形式,因此,沉积物对于 CANON 反应器是有益的. 但对于生物膜 CANON 反应器而言,运行安全性方面要优于颗粒污泥反应器,而沉积物却未必对 CANON 反应器有利. 此外, CANON 工艺的脱氮绝大部分最终是由 ANAMMOX 反应实现的,金属离子可能形成沉积物或者是絮凝剂,对 ANAMMOX 产生影响,从而影响脱氮效果.

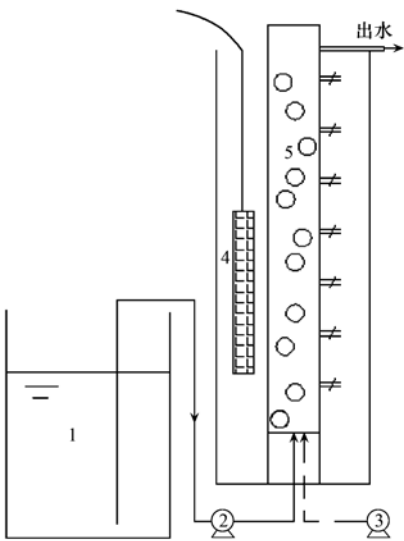
作者在运行生物膜 CANON 反应器的过程中,发现沉积物的产生,并持续增长. 关于这些沉积物质是什么,对于 CANON 反应器有哪些影响,目前仅有少量报道,例如,Trigo 等^[8]采用 MSBR 反应器启动厌氧氨氧化反应器,发现了沉积物的产生,分析沉积物是磷酸钙. Xiong 等^[9]发现在 ANAMMOX 颗粒污泥表面出现了 Fe-Zn 沉积物. 世界上目前已有约 100 座应用 ANAMMOX 工艺的污水处理厂,其中有 35% 污水处理厂出现结垢现象,并会影响管道、泵及曝气,还可能影响依靠密度分离的生物膜系统^[5]. 作者在成功启动聚氨酯海绵填料 CANON 反应器的基础上,发现运行过程中填料表面出现白色沉积物,由此集中讨论了沉积物对生物膜 CANON 反应器的影响,以及沉积物形成的原因,以期指导工程实践.

1 材料与方法

1.1 试验装置

反应器由有机玻璃制成,总体积为 5.90 L,废水由反应器底部进入后,由上部出水口排出,试验装置如图 1 所示. 反应器内添加规格为 1.5 cm × 1.5 cm × 1.5 cm 的聚氨酯海绵填料,堆积孔隙率 ≥ 50%,填充率 85%,水力停留时间为 9h,曝气量则通过转

子流量计调节并计量. 反应器内的温度通过水浴调节,使反应器内的温度控制在 30℃ ± 1℃,pH 控制在 6.92 ~ 8.52 之间.



1. 原水水箱; 2. 进水泵; 3. 空气泵; 4. 恒温加热棒; 5. 填料

图 1 反应器试验装置及工艺流程

Fig. 1 Experimental apparatus and process flow chart of the reactor

1.2 试验用水

试验用水采用人工配水,进水量维持在 15.7 L·d⁻¹,配水由自来水中添加适量的 NH₄Cl、NaHCO₃、NaCl 与 NaH₂PO₄ 配置而成(表 1). 由于自来水中存在几乎饱和的溶解氧,试验过程中也没有对水体溶解氧进行吹脱,同时原水也会吸收空气中的氧气,从而导致原水中 NH₄⁺-N 被 AOB 菌氧化成 NO₂⁻-N. 进水中 NO₃⁻-N 主要来源于自来水中的 NO₃⁻-N,也有少部分 NO₃⁻-N 可能源于 NH₄⁺-N 的氧化. 由于自来水中含有大量微量元素,因此不再投加微量元素.

表 1 CANON 反应器的原水水质/mg·L⁻¹

Table 1 Water quality of influent for CANON reactor/mg·L⁻¹

项目	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	碱度	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH	DO
数值	350 ~ 500	0 ~ 10	4 ~ 10	2	约 1 500	185 ~ 220	140 ~ 160	6.92 ~ 8.52	5 ~ 8

1.3 生物膜 CANON 反应器

生物膜 CANON 反应器接种污泥采用作者首次启动 CANON 反应器的污泥^[10](作者已经通过试验^[10]验证此 CANON 污泥中存在 ANAMMOX 细菌),在 HRT = 9 h,温度为 30℃ ± 1℃ 下,在好氧条件下直接启动,历时 62 d 时间成功启动 CANON 工艺,TN 去除负荷可达到 0.73 kg·(m³·d)⁻¹,TN 去除率为 70.21%.

1.4 分析项目及检测方法

NH₄⁺-N: 纳氏试剂比色法^[11]; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[11]; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法^[11]; pH 值: pHTestr 30 型 pH 计; 溶解氧: HI2400 型溶解氧仪; 温度: 水银温度计; MLSS、MLVSS: 重量法^[11]; 硬度(Ca、Mg): 络合滴定法^[11]. TN 按下式计算:

TN = NH₄⁺-N + NO₂⁻-N + NO₃⁻-N

2 结果与分析

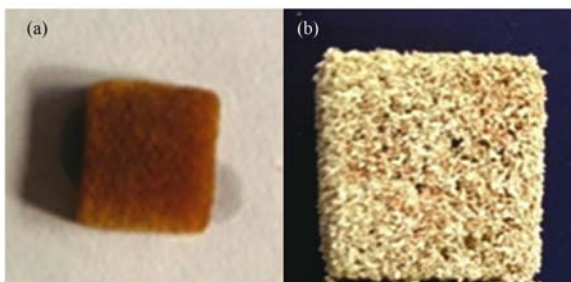
2.1 沉积物的形成

反应器运行时,控制 DO 在 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在反应器运行到 167 d 时,发现反应器底部填料表面产生白色沉积物,随着反应器运行至 262 d 时,整个反应器中填料都形成白色沉积物.

2.2 沉积物对于 CANON 反应器的影响

2.2.1 沉积物对填料的影响

由图 2(a)可以看出,海绵填料呈现红色,符合 ANAMMOX 菌的特征^[12];而形成沉积物后,图 2(b)显示海绵填料被一层白色沉积物所覆盖,显然将阻碍物质的传递过程,而填料内部也结了白色沉积物,这导致海绵填料的表面积和空隙率下降,同时使填料密度增大,严重时使海绵填料物理性能发生改变.



(a) 正常挂膜海绵填料; (b) 形成沉积物海绵填料

图 2 海绵表面变化过程

Fig. 2 XRD diffraction pattern calcium carbonate in the precipitate

通过重量法测量发现,正常情况下(140 ~ 171 d) [如图 2(a)],平均单个海绵中的 VSS 为 0.289 g;形成沉积物后(203 ~ 297 d) [如图 2(b)],生物量下降到了原来的一半,即平均单个海绵中的 VSS 量为 0.142 g.

2.2.2 沉积物对 CANON 反应器去除效果的影响

沉积物对 CANON 反应器的影响主要反映在 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、TN 去除, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 变化以及 pH 值和 $\delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\delta\text{TN}$ 变化,如图 3 ~ 6 所示.

$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 变化如图 3 所示,正常情况下(140 ~ 171 d),CANON 反应器 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率达到 80% 以上,平均去除率达到 91%;形成过程中(172 ~ 202 d), $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率开始下降,从 92.38% 下降到 58.16%;形成沉积物后(203 ~ 297 d), $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率继续下降,并维持在较低的水平,最低可达 41%. CANON 工艺中,有两方面原因会导致 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除,一方面是好氧条件下的硝化反应[式(1)],另一

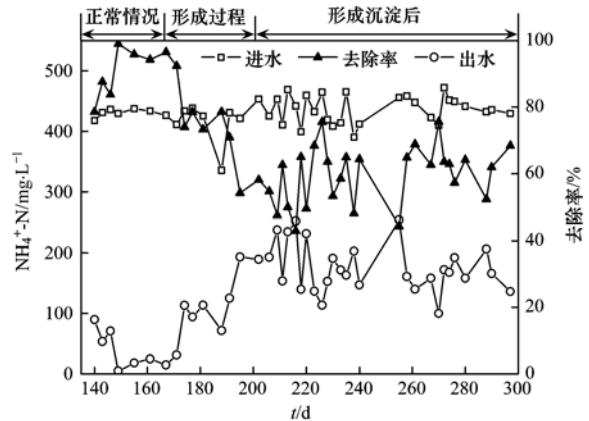


图 3 CANON 反应器中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 变化

Fig. 3 Variations of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in CANON reactor

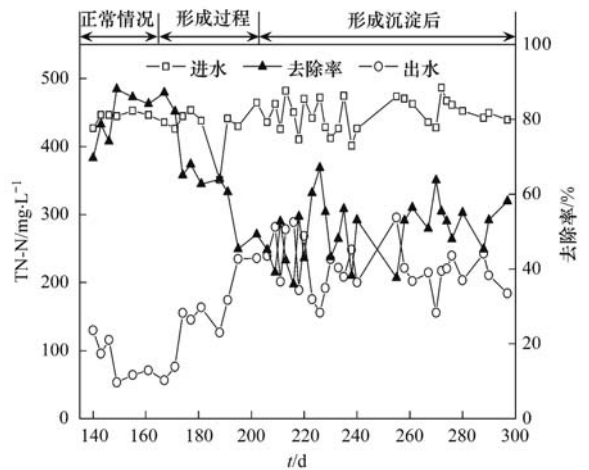
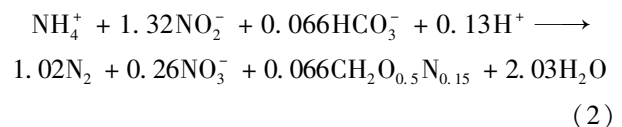
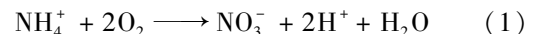


图 4 CANON 反应器中 TN 变化

Fig. 4 Variations of TN in CANON reactor

方面是厌氧条件下的 ANAMMOX 反应[式(2)]^[13]. 沉积物形成后,会覆盖在海绵填料上,阻止氧气的传递,进而影响微生物的硝化反应,导致 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率下降. 同时,沉积物还会阻止 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的传递,从而抑制 ANAMMOX 反应,也导致 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率下降.



如图 4 所示,正常情况下(140 ~ 171 d),CANON 反应器 TN 去除率达到 70.00% 以上,平均去除率达到 81.19%;形成过程中(172 ~ 202 d),TN 去除率开始下降,由 82.09% 下降到 49.27%;形成沉积物后(203 ~ 297 d),TN 去除始终较低,平均 TN 去除率仅为 50.47%. 这与 Trigo 等^[8]所得结

论基本一致,即沉积物的产生干扰了微生物的活性,并导致了脱氮性能的下降.另外,沉积物阻止基质的传递亦会影响 ANAMMOX 反应的顺利进行,进而导致 TN 去除率下降.

NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 变化如图 5 所示,正常情况下 (140 ~ 171 d),CANON 反应器出水 NO_2^- -N 浓度基本稳定在 $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水 NO_3^- -N 浓度一般在 $35.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右;形成过程中 (172 ~ 202 d),出水中 NO_2^- -N 浓度开始升高,从 $12.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $20.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而出水 NO_3^- -N 浓度开始下降,从 $35.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $26.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这说明硝化作用和厌氧氨氧化作用均开始受到抑制;形成沉积物后 (203 ~ 297 d),出水 NO_2^- -N 浓度和 NO_3^- -N 浓度均出现波动,变化可能是曝气不稳定导致的.当曝气量提高时,硝化反应会产生较多 NO_2^- -N,一部分随出水排出,一部分传递至生物膜内层,作为 ANAMMOX 反应的电子受体,将 NH_4^+ -N 转化为氮气,并产生 NO_3^- -N,导致出水 NO_3^- -N 增加;当曝气量减少时,硝化反应受到抑制,出水 NO_2^- -N 减少,进而抑制了 ANAMMOX 反应,导致出水 NO_3^- -N 减少.但是总体趋势上,沉积物导致出水 NO_2^- -N 增加、出水 NO_3^- -N 减少.一方面,沉积物阻止氧气和底物的传递,抑制硝化反应和 ANAMMOX 反应;另一方面,沉积物会干扰微生物的活性,导致脱氮性能下降^[8].

pH 的变化如图 6 所示,正常情况下 (140 ~ 171 d),CANON 反应器出水的 pH 值都低于进水的 pH 值,这是吻合 CANON 方程式[式(3)]^[14];在形成过程中 (172 ~ 202 d) 及形成沉积物后 (203 ~ 240

d),出水 pH 值大于进水 pH 值,表明 CANON 工艺的运行效果紊乱,这与 TN 的去除效果变差的趋势一致.因此,一旦沉积物开始形成,CANON 反应器的进水 pH 值、出水 pH 值出现高低交错变化,进一步说明沉积物干扰 CANON 反应.

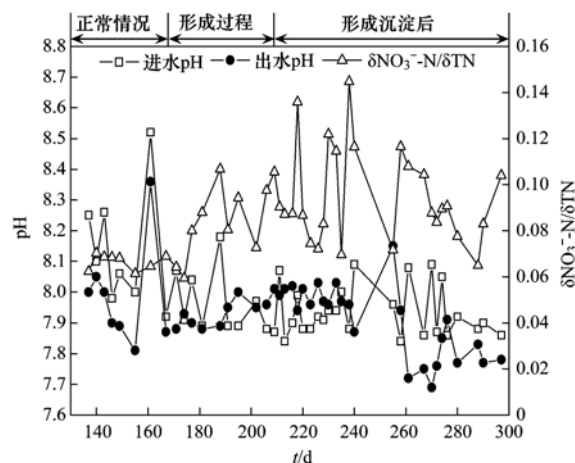
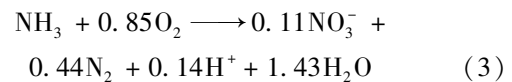


图 6 CANON 反应器中 pH 与 δNO_3^- -N/ δTN 变化

Fig. 6 Variations of pH and δNO_3^- -N/ δTN in CANON reactor

在 CANON 工艺中,由于 ANAMMOX 菌以 NO_2^- -N 为电子受体氧化 NH_4^+ -N^[3],所以必须首先进行短程硝化,在只进行硝化时,亚硝酸化率 $[\text{NO}_2^- \text{-N}/(\text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N})]$ 是衡量短程硝化效果的重要指标,其中 NO_2^- -N 是变化的,而由于没有 TN 损失, $(\text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N})$ 可认为是常量,因此 $\text{NO}_2^- \text{-N}/(\text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N})$ 反映了亚硝酸化的程度,但在 CANON 工艺中,无法采用亚硝酸化率来衡量,因为在 CANON 工艺中:存在 TN 损失,即 $(\text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N})$ 是变化的.为衡量 CANON 反应器中的短程硝化效果,必须寻找新的参数.

由厌氧氨氧化反应方程式[式(2)]^[13]得出, NO_3^- -N 与 N_2 的比例为 0.26:1.02,即理论变化的比值 $\delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\delta\text{TN} = 0.26/(1.02 \times 2) = 0.127$ ^[15].其中 $\delta\text{NO}_3^- \text{-N} = (\text{NO}_3^- \text{-N})_{\text{出水}} - (\text{NO}_3^- \text{-N})_{\text{进水}}$; $\delta\text{TN} = (\text{TN})_{\text{进水}} - (\text{TN})_{\text{出水}}$; $\delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\delta\text{TN}$ 的变化如图 6 所示.

在本试验中,由于采用无机高氨氮废水为原水, TN 损失可认为全部由 ANAMMOX 反应导致[式(2)],若 NOB 不存在或是 NOB 效果不显著, $\delta\text{NO}_3^- \text{-N}$ 也几乎全部源于 ANAMMOX 反应[式(2)],即 ANAMMOX 会维持稳定,因 $\delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\delta\text{TN}$

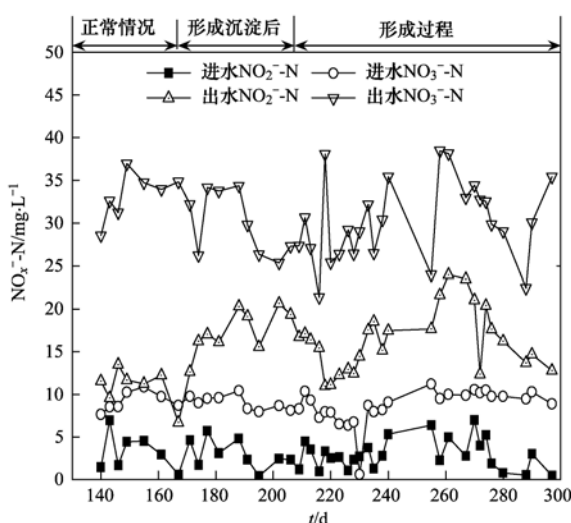


图 5 CANON 反应器中 NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 变化

Fig. 5 Variations of NO_2^- -N 与 NO_3^- -N in CANON reactor

也会维持稳定,此时,NOB 与 AOB 相比不占优势,比值 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 与 0.127 接近;如果短程硝化遭到了破坏,即 NOB 开始发挥作用,不仅仅 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 增加,同时 δTN 也会受到 NOB 与 ANAMMOX 细菌竞争底物 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 而减少,因此比值 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 就急速增大,远远偏离理论值 0.127. 所以可以采用 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 与 0.127 的差值来判断 CANON 工艺中短程硝化的稳定性. 如果差值显著大于或小于 0,均表明短程硝化不完全,差值越大,短程硝化效果也就越差. 但是在实际情况下,比值 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 略小于理论值 0.127. 这是由于微生物自身降解等原因,非常少量的反硝化作用依然会存在而导致的.

由此,正常情况下(140 ~ 171 d), $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 值维持在 0.06 ~ 0.07 之间,都偏低理论值 0.127^[15]. 而形成过程中(172 ~ 202 d), $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 值先是上升,之后波动变化,但均低于理论值 0.127;形成沉积物后(203 ~ 297 d), $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 值波动较大,最高值超过理论值 0.127. 上述情况下, $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 值基本维持在 0.127 以下,表明对短程硝化影响不大.

形成沉积物后 CANON 反应器 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 去除效果是正常情况下的 2/3,单个海绵填料的生物量也降低了一半. 这是由于形成沉积物后的聚氨酯海绵物质传递受到影响,DO 和基质很难进入好氧层中进行氧化,同时海绵表面空隙也被阻塞,氧化后基质也难进入到厌氧层中进行反应,使厌氧层中的 ANAMMOX 细菌受到影响,造成反应器去除效果下降,使得聚氨酯海绵中的微生物量从 0.289 g 下降到 0.142 g,表明微生物也难在被沉积物覆盖的海绵附着生长. 试验发现,沉积物一旦形成,很难自行解决,只能经过酸洗才能恢复聚氨酯海绵的特性,而这意味着重新挂膜和启动,耗费相当长的时间,应该予以避免.

3 沉积物的鉴定

由于反应器进水是由自来水与碳酸氢钠和氯化铵组成的,自来水含有少量阳离子与阴离子,阳离子主要是 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,其 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量分别为 $210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,阴离子主要含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} . 因此产生沉积物的主要物质是碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁. 但是通过盐酸浸泡,沉积物消失并产生气泡,推测沉积物可能为碳酸钙或者碳酸镁. 为了确定沉积物的成分,对沉积物进行 XRD 衍射分析,如图 7 所示,结果显示

只有碳酸钙(文石),含量为 100%. 为了分析沉积物的结构,对沉积物做扫描电镜,发现碳酸钙的结构是棒条体晶体微观结构(图 8). 上述结果与 Trigo 等^[8]发现沉积物为磷酸钙,Xiong 等^[9]在 ANAMMOX 菌颗粒污泥表面发现 Fe-Zn 沉积物不相同. Song 等^[16]认为,影响磷酸钙沉积物出现的可能因素包括 pH 值、离子强度、温度和钙离子、磷酸盐浓度等,当 pH 值为 7.0 ~ 9.0、 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 值为 1.5 时,磷酸钙沉积物最易形成. 而试验原水中, $[\text{Ca}^{2+}] = 210.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PO}_4^{3-} - \text{P}] = 2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 约为 32.30,远远大于 1.5,故不易生成磷酸钙沉积物.

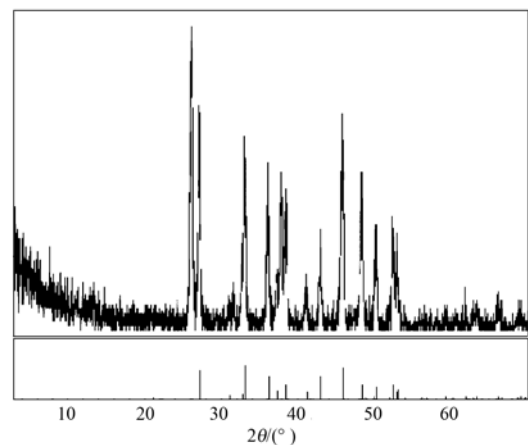


图 7 沉积物中碳酸钙的 XRD 衍射图

Fig. 7 Deposits of calcium carbonate in the XRD diffraction diagram

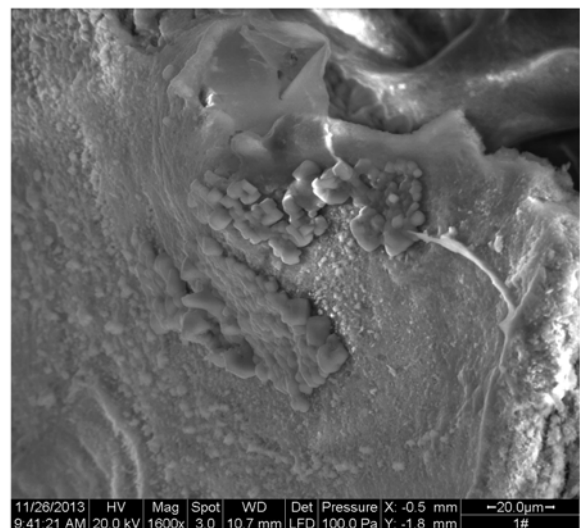


图 8 海绵中沉积物的形态

Fig. 8 Precipitations in sponge

4 沉积物的可能成因

CANON 反应器是由 AOB 细菌和 ANAMMOX

细菌结合在一个反应器中,但是 AOB 细菌与 ANAMMOX 细菌都有自己的适应环境,其中 pH 值就是其中的一个关键因素.短程硝化工艺的适宜 pH 范围为 7.0 ~ 8.0 之间^[17],ANAMMOX 工艺的适宜 pH 范围在 6.7 ~ 8.3 之间,最适宜 pH 为 8.0^[13],因此 CANON 工艺最适宜的 pH 在 7.6 ~ 8.2 之间^[18].为使 CANON 反应器成功运行,就必须控制 pH 值,因此在试验中投加碳酸氢钠来维持 CANON 反应器中的 pH,同时满足 CANON 反应器中 AOB 细菌与 ANAMMOX 细菌所需的无机碳源.作者推测沉积物形成可能是物理化学作用导致的;也有可能微生物的 pH 调节作用相关,因为有学者发现微生物参与文石形成过程^[19].而 Song 等^[16]也认为沉积物的形成与 pH 值、或者海绵填料的吸附作用有关.也有可能是 EPS 导致的,因为矿物学(方解石与球霏石)、形态学(球晶和菱面体)和结晶相是由 EPS 的数量和质量控制^[20]的,本研究将在以下方面展开分析.

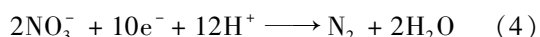
4.1 微生物的 pH 调节作用

微生物活动对反应器 pH 值的改变由特定的代谢类型决定,CANON 工艺是由 AOB 细菌和 ANAMMOX 细菌共同作用,其中 AOB 细菌是好氧自养细菌,且 AOB 细菌代谢活动使 pH 值下降,而 ANAMMOX 细菌是厌氧自养细菌,且 ANAMMOX 细菌代谢活动使 pH 值上升;同时 CANON 反应器中可能存在反硝化菌,反硝化细菌代谢活动会使 pH 值升高.然而,微生物代谢改变 pH 最显著的地方是细胞周围微环境.因此分别对它们进行研究分析.

4.1.1 生化反应

(1) 硝化反应和反硝化反应

硝化作用如式(1)所示.从硝化角度来看,硝化细菌会使反应器中的 pH 值下降.因此,硝化细菌的细胞周围微环境可能出现酸性,使 HCO_3^- 变化成 CO_2^{2-} .而从反硝化角度[式(4)]来看,反硝化细菌使反应器中的 pH 值升高,因此在厌氧层中反硝化细菌周围可能会出现碱性,使 HCO_3^- 变化成 CO_3^{2-} .由此, CO_3^{2-} 能与反应器中的金属离子形成沉积物.



(2) ANAMMOX 反应

ANAMMOX 作用如式(2)^[13]所示.从厌氧氨氧化角度来看,ANAMMOX 菌会使反应器中的 pH 值升高,因此,在厌氧层中 ANAMMOX 菌周围可能会出现碱性,使 HCO_3^- 变化成 CO_3^{2-} ,因此 CO_3^{2-} 能与反应器中的金属离子形成沉积物.

如果 CANON 反应器中只含 AOB 菌和 ANAMMOX 菌,则反应器中的 pH 值是下降的,但如果还存在反硝化细菌或者其他厌氧细菌,则反应器中的 pH 值有可能是上升也可能是下降的,这就要根据反硝化的程度而定.而反硝化的程度可以根据 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 值来反映.如 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 比理论值大的话,则 CANON 反应器中 NOB 的活性强,因此反应器中的 pH 值是下降的;如 $\delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\delta\text{TN}$ 比理论值小且偏差较大的话,则 CANON 反应器中反硝化细菌活性强,而反应器中的 pH 值可能上升,如图 6 所示.

另一方面,由于 AOB 和 ANAMMOX 菌都是自养细菌^[13],能够消耗反应器中的无机碳源,使反应器中的 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 发生变化.在 CO_2 浓度降低时,自养微生物能够浓缩 CO_2 ^[20],从而使 CO_2 的利用效率有所提高,维持细胞周围微环境高浓度的 CO_3^{2-} ,进而促进碳酸盐矿物的形成.

4.1.2 胞外聚合物(EPS)作用

特定的 EPS 特性可能调节微生物的生理和微生物种群的相互作用,EPS 作为阳离子螯合剂和成核晶体^[21, 22];某些大分子 EPS 含有羟基和羧基,它能让 Ca^{2+} 与其他阳离子紧密链接在一起,从而使细菌的周围微环境产生沉积物^[22].EPS 变异导致沉积物主要有 3 种类型:①微生物调节使 EPS 分解,释放出金属离子和 HCO_3^- ,使 SI 提高产生沉积物^[23];②在化学反应或微生物活动中,EPS 矩阵会发生改变,使细菌周围微环境的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 改变,从而产生沉积物^[23];③沉积物是由外部阳离子和 EPS 的结合产生的,当可利用的带负电基团充满了阳离子就能产生沉积物^[24].沉积物主要是通过 EPS 对阳离子吸附和提供晶核位点.

4.2 物理化学作用

4.2.1 吹脱作用

在 CANON 工艺中,pH 值的变化还受微生物的代谢作用和吹脱作用的影响.微生物代谢作用指微生物代谢产生 CO_2 ,使得系统内的 pH 值降低;吹脱作用指微生物代谢产生的 CO_2 气体被吹脱出反应器,使得系统的 pH 值上升^[25].同样,以上 pH 值的变化均引起反应器中的 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 发生变化,进而促进碳酸盐矿物的形成.

4.2.2 填料的吸附作用

Trigo 等^[8]认为,在 MSBR 反应器中,膜填料可能会持留盐类物质而导致沉积物的形成.与聚氨酯海绵 CANON 生物膜反应器相比,在同样的进水条

件下,陶粒填料 CANON 生物膜反应器^[26]所产生的沉积物要少得多.陶粒填料 CANON 生物膜反应器在维持稳定的短程硝化时,填料表面同样产生了白色沉积物,但是数量较少,对反应器的处理效果影响较弱.由此推测沉积物形成还有可能与聚氨酯海绵填料的结构有关.陶粒表面是一层坚硬的外壳,具有较高的硬度,而聚氨酯海绵是一种疏松多孔的软性材料,其独特的孔隙易吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,致使海绵表面及内部 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高,进而与 AOB、ANAMMOX 菌或者反硝化细菌微环境中的 CO_3^{2-} 生成沉积物.由此势必造成微孔阻塞,进而影响基质的传递,造成 CANON 反应器处理效果下降.

在以上综合作用下,细胞周围微环境的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 得以改变.另外,温度为 30°C ,出水 pH 值为 7.36,此时 CaCO_3 的 $K_{\text{S}0} = 3.93 \times 10^{-9}$, $\text{p}K_{\text{w}} = 13.83$, $\text{p}K_{2\text{a}} = 10.29$,出水中碱度为 $290.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),出水中的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 为 $210.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,通过式(5)和式(6)^[27] 计算得出出水中 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 浓度分别为 $6.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $7.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而出水中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 为 $2.10 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 CaCO_3 的溶度积为 1.47×10^{-8} ,即大于 CaCO_3 的 $K_{\text{S}0}$,会产生 CaCO_3 沉积物.因此物理化学作用会导致沉积物形成.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk} - \frac{10^{-\text{p}K_{\text{w}}}}{10^{-\text{pH}}} + 10^{-\text{pH}}}{1 + \frac{2 \times 10^{-\text{p}K_{\text{w}}}}{10^{-\text{pH}}}} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{-\text{p}K_{2\text{a}}}}{10^{-\text{pH}}} [\text{HCO}_3^-] \quad (6)$$

式中,Alk 为总碱度; $\text{p}K_{\text{w}}$ 为水的离解常数的负对数; $\text{p}K_{2\text{a}}$ 为 H_2CO_3 的离解常数的负对数.

综上所述,微生物的 pH 调节作用、吹脱作用和胞外聚合物(EPS)作用使得 CANON 反应器的 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 发生变化,而填料的吸附作用造成海绵填料表面及内部 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高,然后在物理化学作用下, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成沉积物.

为了避免沉积物的产生而又不影响 CANON 工艺,可以采取以下措施:①对原水进行预处理,降低 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等的浓度;②保证短程硝化效果完好,避免因短程硝化效果破坏而要降低 DO,造成 pH 升高,并导致沉积物产生;③在保证反应器良好的总氮处理效果、稳定的短程硝化下,可选用其他合适的填料,以减缓沉积物的积累程度.

5 结 论

(1)在生物膜 CANON 反应器中,填料表面沉积物成分是碳酸钙(文石).

(2)生物膜 CANON 反应器中,形成 CaCO_3 沉积物会使微生物浓度降低,影响 TN 去除效果,在本反应器中,微生物量降到原来的一半,TN 去除率从 76.07% 下降至 50.75%.

(3)微生物的 pH 调节作用、吹脱作用和胞外聚合物(EPS)作用使得 CANON 反应器的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 发生变化,而填料的吸附作用造成海绵填料表面及内部 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高,然后在物理化学作用下, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成沉积物.

(4) CaCO_3 沉积物一旦在生物膜 CANON 反应器中形成,很难清除,系统难以恢复,应该予以避免.

参考文献:

- [1] 付昆明,张杰,曹相生,等. CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响[J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3507-3512.
- [2] 王亚宜,黎力,马骁,等. 厌氧氨氧化菌的生物特性及 CANON 厌氧氨氧化工艺[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1362-1374.
- [3] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. [J]. Applied Environmental Microbiology, 1999, **65**(7): 3248-3250.
- [4] 付昆明,张杰,曹相生,等. 曝气量对不同填料 CANON 反应器运行效率的影响[J]. 化工学报, 2010, **61**(2): 496-503.
- [5] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences-An application survey [J]. Water Research, 2014, **55**: 292-303.
- [6] 吕鑑,孟凡能,张树军,等. 半短程硝化-厌氧氨氧化处理污泥消化液的脱氮研究[J]. 北京工业大学学报, 2011, **37**(11): 1737-1742.
- [7] Sun H W, Peng Y Z, Shi X N. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite [J]. Bioresource Technology, 2015, **177**: 337-345.
- [8] Trigo C, Campos J L, Garrido J M, et al. Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor [J]. Journal of Biotechnology, 2006, **126**(4): 475-487.
- [9] Xiong L, Wang Y Y, Tang C J, et al. Start-Up Characteristics of a Granule-Based Anammox UASB Reactor Seeded with Anaerobic Granular Sludge [J]. BioMed Research International, 2013, **2013**: Article ID 396487.
- [10] 付昆明,张杰,曹相生,等. 好氧条件下 CANON 工艺的启动研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1689-1694.
- [11] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258-415.

- [12] Hong Y, Li M, Gu J. Bacterial anaerobic ammonia oxidation (Anammox) in the marine nitrogen cycle-a review [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2009, **49**(3): 281-286.
- [13] 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.
- [14] 付昆明. 全程自养脱氮 (CANON) 反应器的启动及其脱氮性能[D]. 北京: 北京工业大学, 2010. 4-16.
- [15] 付昆明, 左早荣, 仇付国. 陶粒 CANON 反应器的接种启动与运行[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 995-1001.
- [16] Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(10): 1029-1034.
- [17] 万金保, 王建永. 基于短程硝化反硝化的 SHARON 工艺原理及技术要点[J]. *工业水处理*, 2008, **28**(4): 13-15.
- [18] 王毅, 金腊华, 朱波, 等. 全程自养脱氮反应器条件下半亚硝化影响因素的探究[J]. *安徽农业科学*, 2013, **41**(24): 10095-10097, 10100.
- [19] Warthmann R, Van Lith Y, Vasconcelos C, *et al.* Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments[J]. *Geology*, 2000, **28**(12): 1091-1094.
- [20] Badger M R, Price G D. CO₂ concentrating mechanisms in cyanobacteria: molecular components, their diversity and evolution[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2003, **54**(383): 609-622.
- [21] Decho A W. Microbial biofilms in intertidal systems; an overview [J]. *Continental Shelf Research*, 2000, **20**(10-11): 1257-1273.
- [22] Hartley A M, House W A, Leadbeater B S C, *et al.* The use of microelectrodes to study the precipitation of calcite upon algal biofilms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **183**(2): 498-505.
- [23] Dupraz C, Visscher P T, Baumgartner L K, *et al.* Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas) [J]. *Sedimentology*, 2004, **51**(4): 745-765.
- [24] Arp G, Reimer A, Reitner J. Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2003, **73**(1): 105-127.
- [25] 张杰, 付昆明, 曹相生, 等. 序批式生物膜 CANON 工艺的运行与温度的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(8): 850-855.
- [26] 左早荣. 全程自养脱氮工艺性能优化研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2014. 12-16.
- [27] 许保玖. 给水处理理论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000. 77-98.

CONTENTS

Characterizing Beijing's Airborne Bacterial Communities in PM _{2.5} and PM ₁₀ Samples During Haze Pollution Episodes Using 16S rRNA Gene Analysis Method	WANG Bu-ying, LANG Ji-dong, ZHANG Li-na, <i>et al.</i> (2727)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Dustfall Trace Elements During Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (2735)
Pollution Characteristics of Aldehydes and Ketones Compounds in the Exhaust of Beijing Typical Restaurants	CHENG Jing-chen, CUI Tong, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (2743)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Beijing Based on Actual Traffic Flow Information	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2750)
Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Visibility in Summer in Pearl River Delta, China	YANG Yi-hong, QU Qun, LIU Sui-xin, <i>et al.</i> (2758)
Health Risk Assessment of Tunnel Workers Based on the Investigation and Analysis of Occupational Exposure to PM ₁₀	XIANG Hua-li, YANG Jun, QIU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (2768)
Analysis on Emission Inventory and Temporal-Spatial Characteristics of Pollutants from Key Coal-Fired Stationary Sources in Jiangsu Province by On-Line Monitoring Data	ZHANG Ying-jie, KONG Shao-fei, TANG Li-li, <i>et al.</i> (2775)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation and Its Water Vapor Sources in Eastern Qaidam Basin	ZHU Jian-jia, CHEN Hui, GONG Guo-li (2784)
Distribution Characteristics of Sedimentary Pigments in the Changjiang Estuary and Zhe-Min Coast and Its Implications	LI Dong, YAO Peng, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (2791)
Nutrients Input Characteristics of the Yangtze River and Wangyu River During the "Water Transfers on Lake Taihu from the Yangtze River"	PAN Xiao-xue, MA Ying-qun, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (2800)
Pollution Characteristics of Surface Runoff of Typical Town in Chongqing City	WANG Long-tao, DUAN Bing-zheng, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (2809)
Effect of Water and Sediment Regulation on the Transport of Particulate Organic Carbon in the Lower Yellow River	ZHANG Ting-ting, YAO Peng, WANG Jin-peng, <i>et al.</i> (2817)
Concentration and Source of Dissolved Organic Carbon in Snowpits of the Tibetan Plateau	YAN Fang-ping, KANG Shi-chang, CHEN Peng-fei, <i>et al.</i> (2827)
Variations of Inorganic Carbon and Its Impact Factors in Surface-Layer Waters in a Groundwater-Fed Reservoir in Karst Area, SW China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2833)
Modeling the Influencing Factors of Karstification and Karst Carbon Cycle in Laboratory	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, DUAN Yi-fan (2843)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of HCHs and DDTs in Surface Water Bodies in Xinxiang	FENG Jing-lan, YU Hao, LIU Shu-hui, <i>et al.</i> (2849)
Comparison Study of the Alkanes in Different Aquifer Medium Under Qingmuguan Underground System	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (2857)
Spatial Distribution Characteristics of Different Species Mercury in Water Body of Changshou Lake in Three Gorges Reservoir Region	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2863)
Influence of Marine Aquaculture Around Coal Power Plant on Mercury Species Change in Aquatic Ecological Environment	LIANG Peng, WANG Yuan-na, YOU Qiong-zhi, <i>et al.</i> (2870)
Using $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ to Trace the Sources of Sulfur and Nitrate in Lihu Lake Underground Water, Guangxi, China	Li Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, <i>et al.</i> (2877)
Ecological Effects of Algae Blooms Cluster: The Impact on Chlorophyll and Photosynthesis of the Water Hyacinth	LIU Guo-feng, HE Jun, YANG Yi-zhong, <i>et al.</i> (2887)
Influence of Natural Dissolved Organic Matter on the Passive Sampling Technique and Its Application	YU Shang-yun, ZHOU Yan-mei (2895)
Adhesion Force Analysis of Protein Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane Using Atomic Force Microscope	WANG Xu-dong, ZHOU Miao, MENG Xiao-rong, <i>et al.</i> (2900)
Influence of CNTs on Photodegradation of Salbutamol in Water Environment	WANG Qi, HAN Jia-rui, WEI Bo-fan, <i>et al.</i> (2906)
Preparation of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and Catalytic Degradation of Oxytetracycline Under Solar Light Irradiation	AI Cui-ling, ZHOU Dan-dan, ZHANG Rong-rong, <i>et al.</i> (2911)
Nitrogen Release Performance of Sediments in Drainage Pipeline	CHEN Hong, ZHUO Qiong-fang, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (2918)
Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (2926)
Optimization of Energy Saving Measures with ABR-MBR Integrated Process	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2934)
Abundance and Community Composition of Ammonia-Oxidizing Archaea in Two Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Systems	GAO Jing-feng, LI Ting, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2939)
Formation Mechanism of Aerobic Granular Sludge and Removal Efficiencies in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2947)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Soil of Pearl River Delta Economic Zone	DOU Lei, YANG Guo-yi (2954)
Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil in Du'an Autonomous County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China	WU Yang, YANG Jun, ZHOU Xiao-yong, <i>et al.</i> (2964)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Its Health Risk of Surface Dusts from Parks of Kaifeng, China	DUAN Hai-jing, CAI Xiao-qiang, RUAN Xin-ling, <i>et al.</i> (2972)
Responses of Soil and Plant ^{15}N Natural Abundance to Long-term N Addition in an N-Saturated <i>Pinus massoniana</i> Forest in Southwest China	LIU Wen-jing, KANG Rong-hua, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (2981)
Latitudinal Changes in Plant Stoichiometric and Soil C, N, P Stoichiometry in Loess Plateau	LI Ting, DENG Qiang, YUAN Zhi-You, <i>et al.</i> (2988)
Open-top Chamber for <i>in situ</i> Research on Response of Mercury Enrichment in Rice to the Rising Gaseous Elemental Mercury in the Atmosphere	CHEN Jian, WANG Zhang-wei, ZHANG Xiao-shan, <i>et al.</i> (2997)
Influence of Uranium in <i>Pteris vittata</i> L. Inoculated by Arbuscular Mycorrhizal Fungus	ZHENG Wen-jun, WANG Ming-yuan (3004)
Impact on the Microbial Biomass and Metabolic Function of Carbon Source by Black Soil During Rice Cultivation	ZHAO Zhi-rui, CUI Bing-jian, HOU Yan-lin, <i>et al.</i> (3011)
Effect of Decomposing Products of Immobilized Carriers on Desorption of Pyrene in Contaminated Soil	TONG Dong-li, SHUANG Sheng-qing, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3018)
Solidification/Stabilization of Chromite Ore Processing Residue (COPR) Using Zero-Valent Iron and Lime-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag	CHEN Zhong-lin, LI Jin-chunzi, WANG Bin-yuan, <i>et al.</i> (3026)
Stabilization of Cadmium Contaminated Soils by Ferric Ion Modified Attapulgite (Fe/ATP): Characterizations and Stabilization Mechanism	YANG Rong, LI Hong-bo, ZHOU Yong-li, <i>et al.</i> (3032)
Improving Agricultural Safety of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by In Situ Bioremediation	JIAO Hai-hua, PAN Jian-gang, XU Sheng-jun, <i>et al.</i> (3038)
Competence of Cd Phytoremediation in Cd-OCDF Co-contaminated Soil Using <i>Mirabilis jalapa</i> L.	ZHANG Xing-li, ZOU Wei, ZHOU Qi-xing (3045)
Effects of Soil Moisture on Phytoremediation of As-Contaminated Soils Using As-Hyperaccumulator <i>Pteris vittata</i> L.	LIU Qiu-xin, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3056)
Effects of Phosphate Rock and Decomposed Rice Straw Application on Lead Immobilization in a Contaminated Soil	TANG Fan, HU Hong-qing, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3062)
Residue and Degradation of Roxarsone in the System of Soil-Vegetable	SHAO Ting, YAO Chun-xia, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3068)
Acute Toxicity and Safety Assessment of Three Typical Organic Pollutants to Two Aquatic Organisms	YANG Yang, LI Ya-jie, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (3074)
Effects of Oil Pollutants on the Performance of Marine Benthonic Microbial Fuel Cells and Its Acceleration of Degradation	MENG Yao, FU Yu-bin, LIANG Sheng-kang, <i>et al.</i> (3080)
Microwave In-situ Regeneration of Cu-Mn-Ce/ZSM Catalyst Adsorbed Toluene and Distribution of Bed Temperature	HU Xue-jiao, BO Long-li, LIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3086)
Impact of Thermal Treatment on Biogas Production by Anaerobic Digestion of High-solid-content Swine Manure	HU Yu-ying, WU Jing, WANG Shi-feng, <i>et al.</i> (3094)
Impact of Phosphogypsum Wastes on the Wheat Growth and CO ₂ Emissions and Evaluation of Economic-environmental Benefit	LI Ji, WU Hong-sheng, GAO Zhi-qiu, <i>et al.</i> (3099)
Status Quo, Uncertainties and Trends Analysis of Environmental Risk Assessment for PFASs	HAO Xue-wen, LI Li, WANG Jie, <i>et al.</i> (3106)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年8月15日 第36卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 8 Aug. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行