

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬颢, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138) 《环境科学》征稿简则 (1155) 信息 (824, 853, 883)	

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究

周健^{1,2}, 黄勇^{1,2*}, 刘忻^{1,2}, 袁怡^{1,2}, 李祥^{1,2}, 完颜德卿^{1,2}, 丁亮^{1,2}, 邵经纬^{1,2}, 赵蓉^{1,2}

(1. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技学院环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 采用全混式厌氧搅拌罐, 研究自养条件下, 厌氧氨氧化与硫自养反硝化共同存在时, 前者对系统中硫酸盐的产生和碱度消耗的影响. 投加单质硫颗粒 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 接种厌氧氨氧化颗粒污泥 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (湿重), 控制温度 $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 搅拌强度 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 为 $8.0 \sim 8.4$. 启动硫自养反硝化阶段, 进水硝酸盐浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水力停留时间为 5.3 h , 反应器硝态氮负荷达 $0.56 \sim 0.71 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应过程中, 添加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮后, 硝态氮负荷仍维持在 $0.66 \sim 0.88 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 氨氮负荷为 $0.27 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 反应体系内单位硝酸盐转化产生的硫酸盐 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 由 1.21 ± 0.06 降低至 1.01 ± 0.10 , $\Delta(\text{IC}) : \Delta(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 由 0.72 ± 0.1 降低至 0.51 ± 0.11 , 出水 pH 值由 6.5 上升至 7.2 . 序批试验优化反应条件: 在搅拌强度 G_T 值为 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$, pH 值为 8.08 时, 耦合反应 $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 最高达到 0.43 , 硝酸盐转化速率提升 60% , 过高搅拌强度 (搅拌速度 G_T 值 $> 64 \text{ s}^{-1}$)、不适宜的 pH 值 (最适 pH 值为 8.02) 环境都会起同步转化效率的降低.

关键词: 单质硫自养反硝化; 厌氧氨氧化; 耦合反应; 硫酸盐产生; 碱度消耗; 厌氧

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1061-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.03.035

Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation

ZHOU Jian^{1,2}, HUANG Yong^{1,2*}, LIU Xin^{1,2}, YUAN Yi^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, WANGYAN De-qing^{1,2}, DING Liang^{1,2}, SHAO Jing-wei^{1,2}, ZHAO Rong^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: A novel element sulfur autotrophic denitrification combined anaerobic ammonia oxidation process, reacted in CSTR, was used to investigate the sulfate production and alkalinity consumption during the whole process. The element sulfur dosage was $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The inoculation volume of ANAMMOX granular sludge was $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The agitation rate and environment reaction temperature of the CSTR were set to $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ and $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, respectively. The pH of influent was maintained in range of $8.0 \sim 8.4$. During the start-up stage of sulfur based autotrophic denitrification, the nitrogen removal loading rate could reach $0.56 \sim 0.71 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ in the condition of 5.3 h hydrogen retention time and $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nitrate nitrogen. After the addition of $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonia nitrogen, $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ decreased from 1.21 ± 0.06 to 1.01 ± 0.10 , $\Delta(\text{IC}) : \Delta(\text{NO}_3^- - \text{N})$ decreased from 0.72 ± 0.1 to 0.51 ± 0.11 , and the effluent pH increased from 6.5 to 7.2 . During the combined stage, the ammonia concentration of effluent was $10.1 \sim 19.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the nitrate-nitrogen removal loading rate could be maintained in range of $0.66 \sim 0.88 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. The $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ ratio reached 0.43 , and the NO_3^- removal rate was increased by 60% in the simultaneous ammonia and nitrate removal reaction under the condition of $G_T = 22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$ and $\text{pH} = 8.08$, while improper conditions reduced the efficiency of simultaneous reaction.

Key words: element sulfur-based autotrophic denitrification; ANAMMOX; coupled reaction; sulfate production; alkalinity consumption; anaerobic

氮素排入水体会引起富营养化. 其中, 硝酸盐在缺氧条件下会被转化为具有“三致”作用的亚硝酸盐, 威胁人类健康. 氮素污染已成为公众关注的焦点.

众多脱氮技术中, 厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 是目前公认的最具前景的新型脱氮技术. 其以氨氮为电子供体, 以亚硝酸盐为电子受体, 在厌氧氨氧化微生物的作用下, 两者反应生成氮气^[1]. 该过程产泥率低, 相比传统硝化反硝化脱氮可节约 62% 的能耗^[2], 目前已逐渐

流行于荷兰、德国、奥地利、瑞士等地^[3,4].

生物反硝化工艺的研发应用也是目前脱氮工艺的研究热点. 传统反硝化效果较好, 但需要有机物的参与, 其占地、曝气能耗、药剂投加及产泥量均较大. 氢自养反硝化产物为水和氮气, 但氢自养反

收稿日期: 2015-09-21; 修订日期: 2015-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478284, 51408387); 苏州科技学院科研启动项目 (331411202); 苏州科技学院科研基金青年项目 (XKQ201414)

作者简介: 周健 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要方向为水污染控制与理论, E-mail: jzhou_sz@163.com

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

硝化微生物驯化培养不易,脱氮效果受氢气传质速率影响较大,且氢气制备过程较为复杂,氢气存储还涉及防爆安全问题^[5,6],故该工艺目前仅停留在实验室阶段。

单质硫自养反硝化工艺的处理效率较高,运行费用及污泥产率均较低^[7,8]。但该反应碱度消耗量大,反应最终会产生大量硫酸盐,这在增加水中盐度的同时,也会带来水体发黑变臭的风险^[9]。为控制硫自养反硝化过程中碱度过度消耗导致的 pH 下降问题,有学者引入了石灰石^[10~12],将其与单质硫颗粒按一定比例混合制成固定床,利用石灰石的碱性来补充一定的碱度。但该过程中石灰石释放缓慢,其碱度补充程度往往赶不上消耗的速率,宏观上水体 pH 仍会较快地下降。同时,石灰石所释放出的 Ca^{2+} 会提高水的硬度^[13]。也有学者采用异养和自养反硝化混合体系,通过异养反硝化产生的碱度来缓解硫自养反硝化的耗碱问题。同时,该过程中存在竞争硝酸盐,可以抑制自养反硝化的硫酸盐产生量^[14~16]。但该过程中有机物的投加会增加运行费用,且系统中异养反硝化的引入带来了污泥增长加快、出水携带有机物等问题^[17]。

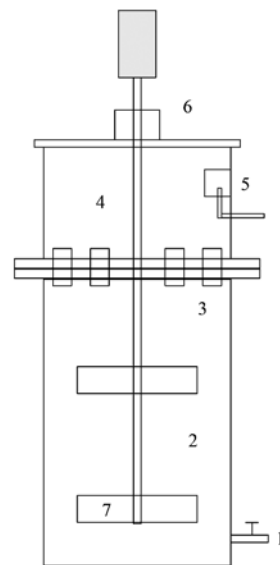
单质硫自养反硝化过程中,亚硝酸盐是反应的中间产物,但是在特定条件下由于亚硝酸盐转化速率受到限制,亚硝酸盐容易成为终产物^[18,19]。若单质硫反硝化体系内同时存在 ANAMMOX 微生物和氨时,可以控制内部自养反硝化反应至亚硝酸盐阶段,接着通过厌氧氨氧化反应去除亚硝酸盐。这样做,一方面将自养反硝化过程限定于产生亚硝酸盐阶段,一方面可以减少单质硫的投加量、硫酸盐的产生量和碱度的消耗量;另一方面厌氧氨氧化反应本身会产生碱度,可以补充部分自养反硝化的耗碱量。基于此原理可见,实际运行中可以采用连续流反应器或序批式进行耦合反应。本研究拟将硫自养反硝化与 ANAMMOX 反应进行耦合,考察引入厌氧氨氧化过程后,其对硫自养反硝化过程中硫酸盐产生、碱度消耗及 pH 值的影响,以明确两者之间协同脱氮的反应条件。

1 材料与方法

1.1 连续流实验装置

采用全混式厌氧搅拌罐,其有效体积 2.0 L,直径为 $\phi 100$ mm,有效高度为 250 mm,设置固液分离器。由蠕动泵从底部进水,出水经固液分离器进行水、固分离,最后经出水堰排水。反应器出水处、搅

拌器接口处均设置水封装置,并且进水采用氮气吹脱除氧,以确保反应器处于厌氧状态。产生氮气通过固液分离装置由上部水封装置自然溢出。反应器温度控制为 $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,搅拌强度 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为避免光照对厌氧氨氧化菌的伤害,反应器外部用黑色遮光布覆盖避光。反应接种 200 g(湿重)厌氧氨氧化颗粒污泥,并添加 100 g 粒径为 8~12 目的单质硫颗粒。实验装置如图 1 所示。



1. 进水管; 2. 反应区; 3. 固液分离区;
4. 沉淀区; 5. 出水堰; 6. 水封盖; 7. 搅拌器

图 1 连续流装置示意

Fig. 1 Scheme of experimental reactor for continuous flow

反应启动阶段通过减少水力停留时间(HRT 为 16、8、4 h)和适当提高进水硝态氮浓度($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)来培养硫自养反硝化微生物。反应器稳定后,进水加入一定量的氨氮($60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),实现同步硫自养反硝化和厌氧氨氧化,考察添加氨后实现部分厌氧氨氧化对硫自养反硝化处理硝酸盐废水过程中产生硫酸盐的变化,消耗碱度的变化,及 pH 值的变化。

1.2 批试实验

取 1.0 g 培养完毕的单质硫反硝化污泥于 50 mL 血清瓶内,加入 0.5 g 12~18 目硫颗粒和 50 mL 含 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^- - \text{N}$ 的营养液,高纯氮吹脱 20 min,并迅速密封反应 10 h。采用磁力搅拌器控制搅拌转速为 160、290、320、400、500、600 和 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,通过 HCl 和 NaOH 调节 pH 值为 5.08、6.19、6.90、8.08、8.91,分别考察搅拌强度和 pH 值对耦合脱除氨和硝酸盐反应的影响。

1.3 接种污泥及配水

实验用单质硫为 8 ~ 12 目, 投放反应器前首先将单质硫颗粒放入筛网中来回振荡 5 min 以去除细小单质硫颗粒. 反应器接种厌氧氨氧化污泥取自本课题组培养亚硝酸盐型厌氧氨氧化反应器, 其颗粒直径 1 ~ 2 mm, 原反应器氮负荷达到 2.5 kg·(m³·d)⁻¹. 基本培养液成分为 (mg·L⁻¹): KH₂PO₄ 5、CaCl₂·2H₂O 136、MgCl₂·7H₂O 200、NaHCO₃ = KHCO₃ = 500, 微量元素 I 1 mL·L⁻¹, 微量元素 II 1.25 mL·L⁻¹. 微量元素 I 组成: EDTA 5 000 mg·L⁻¹, 硫酸亚铁 5 000 mg·L⁻¹. 微量元素 II 的组成如表 1 所示.

表 1 微量元素 II 的组成

Table 1 Composition of trace element II	
组成成分	浓度/mg·L ⁻¹
EDTA	5 000
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	430
CoCl ₂ ·6H ₂ O	240
MnCl ₂ ·4H ₂ O	990
CuSO ₄ ·5H ₂ O	250
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	220
NiCl ₂ ·6H ₂ O	190
NaSeO ₄ ·10H ₂ O	210
H ₃ BO ₄	14
NaWO ₄ ·2H ₂ O	50

1.4 测定方法

实验中各污染物指标的监测方法均参照文献 [20] 进行: NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法, NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法、总铁采用邻菲罗啉分光光度法、SO₄²⁻-S 采用铬酸钡分光光度法、pH 值采用 pHS-3TC 型酸度计测定.

2 结果与分析

全混式厌氧搅拌罐内首先接种课题组已前期培养出的厌氧氨氧化污泥, 并加入单质硫颗粒. 启动初期采用只含有 NO₃⁻ 的无机营养液富集硫自养反硝化微生物, 并通过缩短停留时间和提高进水硝酸盐浓度逐步提升氮负荷. 当反应器获得稳定的硫自养反硝化能力后, 反应器内加了适量的氨, 使得反应器内发生厌氧氨氧化反应, 考察硫自养反硝化和厌氧氨氧化联合的优势. 其中 0 ~ 3 d, 停留时间为 16 h, 进水硝态氮浓度为 100 mg·L⁻¹; 4 ~ 10 d 停留时间为 8 h, 进水硝态氮浓度为 100 mg·L⁻¹; 11 ~ 15 d, 水力停留时间为 4 h, 进水硝态氮浓度为 100

mg·L⁻¹; 16 ~ 30 d, 水力停留时间为 5.3 h, 进水硝态氮浓度为 200 mg·L⁻¹; 31 ~ 59 d, 水力停留时间为 5.3 h, 进水硝态氮为 200 mg·L⁻¹, 进水氨氮为 60 mg·L⁻¹. 整个反应过程中反应器保持搅拌强度为 120 r·min⁻¹, 温度控制为 35℃ ± 0.5℃, 进水 pH 值 8.0 ~ 8.5.

2.1 硫自养反硝化反应启动特性

如图 2(a) 和图 2(d) 所示, 开始前 3 d, 当停留时间为 16 h, 进水 NO₃⁻-N 为 100 mg·L⁻¹ 左右, 出水 NO₃⁻-N 浓度低于 5 mg·L⁻¹, 出水 SO₄²⁻-S 为 70 ~ 120 mg·L⁻¹. 生成硫酸盐与硝酸盐摩尔损失比为 0.15 ~ 0.85, 该实际值远小于硫自养反硝化反应理论硫氮比的 1.1^[18,21~23], 并且出水 TOC 高于进水 TOC, 出水 IC 高于进水 IC (进水平均 TOC 3.7 mg·L⁻¹, IC 112.4 mg·L⁻¹, 出水平均 TOC 25.3 mg·L⁻¹, IC 124.5 mg·L⁻¹), 说明启动初期系统内由于原有微生物没有适应进水反应环境, 大量微生物死亡释放了内碳源引起异养反硝化脱氮^[24,25]. 4 ~ 10 d, 停留时间缩短至 8 h, 进水 NO₃⁻-N 为 100 mg·L⁻¹ 左右, 此阶段由于停留时间的缩短, 出水硝态氮升高至 50 mg·L⁻¹, 但随后又下降至 20 mg·L⁻¹. 出水硫酸盐也呈先下降再上升的趋势, 其浓度为 183.4 ~ 228.5 mg·L⁻¹. 此阶段硫氮摩尔比为 0.85 ~ 1.31, 可知该阶段微生物逐渐适应了进水水质, 硫自养反硝化反应速率进一步提高. 11 ~ 15 d, 将水力停留时间减少至 4 h, 进水 NO₃⁻-N 为 100 mg·L⁻¹, 出水 NO₃⁻-N 逐渐降低至 20 mg·L⁻¹, 此时出水 SO₄²⁻-S 升高至 228.1 ~ 293.4 mg·L⁻¹, 反应的硫氮摩尔比为 1.20 ~ 1.24, 比例与理论值 1.1 较为接近, 说明反应器内脱氮主要由硫自养反硝化反应完成, 此时反应器容积负荷已达到 0.16 ~ 0.49 kg·(m³·d)⁻¹. 16 ~ 30 d, 保持水力停留时间为 5.3 h, 并增加进水 NO₃⁻-N 至 200 mg·L⁻¹, 该阶段内, 出水 NO₃⁻-N 由上升至 72.3 mg·L⁻¹, 后逐步降低至 50 mg·L⁻¹, 去除负荷稳定在 0.56 ~ 0.71 kg·(m³·d)⁻¹. 说明接种 ANAMMOX 污泥可在 30 d 快速启动硫自养反硝化反应器.

如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 整个启动过程中, 由于反应器接种 ANAMMOX 污泥, 出水氨氮和亚硝氮均小于 2.0 mg·L⁻¹. 当前 IC 为 100 ~ 130 mg·L⁻¹ 条件下, 反应过程中 pH 值由 8.0 ~ 8.4 降低至 6.5 ~ 7.5. 当进水 NO₃⁻-N 为 100 mg·L⁻¹ 左右时, 出水 pH 值大于 7.10 ~ 7.45; 当进水 NO₃⁻-N 为 200 mg·L⁻¹ 左右时, 出水 pH 值为 6.4 ~ 6.9. 该反应为消耗 IC

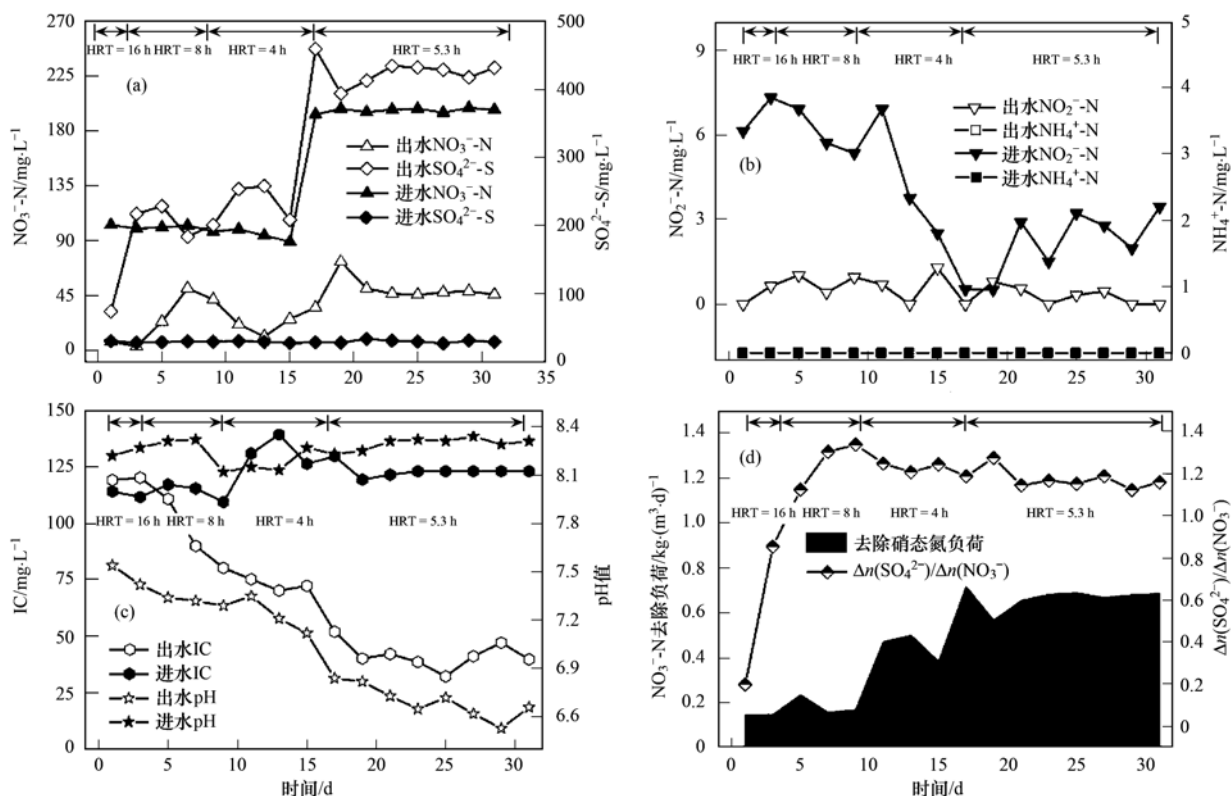


图2 硫自养反硝化反应启动过程中各底物变化

Fig. 2 Variation of substrates during the starting up period of the sulfur-based autotrophic denitrification

过程. 由于硫自养反硝化为消耗碱度过程, 当硫自养反硝化微生物逐步富集后, 体系内 IC 消耗量随硝酸盐消耗量的增加而增加. 进水 NO_3^- -N 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 出水 IC 值已降低至 $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 耦合硫自养反硝化和厌氧氨氧化反应特性

当反应器运行至第 31 d 后开始, 进水中均添加了 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮. 如图 3 所示, 在第 31 ~ 37 d 控制进水 NO_3^- -N 为 $175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果出水 SO_4^{2-} -S 由 $432.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $292.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 NO_3^- -N 稳定 $45.3 \sim 48.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 NH_4^+ -N 由 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $10.1 \sim 19.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 该阶段消耗单位硝酸盐产生的硫酸盐的量, 即为 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$, 由 1.2 降低至 0.9, 出水 pH 值由 6.5 上升至 7.2, 出水 IC 由 $39.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $54.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 运行过程中出水亚硝酸盐始终低于 $3.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝态氮去除负荷仍维持在 $0.57 \sim 0.71 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 说明添加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮后对硫自养反硝化反应无显著抑制作用, 并且由于耦合了厌氧氨氧化反应, 出水硫酸盐更低, 消耗碱度更少.

第 37 ~ 59 d, 进水 NO_3^- -N 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 出水 NO_3^- -N 稳定在 $50.2 \sim 57.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水

SO_4^{2-} -S 保持在 $344.2 \sim 414.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 NH_4^+ -N 为 $10.6 \sim 21.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 该阶段 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 为 $0.94 \sim 1.02$, 出水 pH 值为 $7.06 \sim 7.25$, 出水 IC 由 $46.2 \sim 54.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝态氮去除负荷为 $0.66 \sim 0.88 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 反应体系各指标保持相对恒定, 说明该系统运行已稳定.

2.3 搅拌强度及 pH 值对耦合硫自养反硝化厌氧氨氧化反应的影响

由于主体反应单质硫自养反硝化为固-液生物反应并且耦合反应涉及两大类菌群的联合, 故一方面考察搅拌强度主导的固-液传质对耦合反应的影响, 另一方面考察 pH 值调节两类菌群活性而导致的对耦合反应的影响. 搅拌强度以 G_T 值表示, 因转速与搅拌强度存在正相关关系, 本实验采用序批试实验的方法, 分别控制反应体系搅拌强度为 160、290、320、400、500、600、700 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (采用 G_T 值表示为 22、55、64、89、125、165 s^{-1}) 及 pH 值为 5.08、6.19、6.90、8.08、8.91, 并保持其他条件不变 (温度 35°C 、基本培养液不变、初始 NO_3^- -N $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 NH_4^+ -N $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下反应 8 h, 考察搅拌强度和 pH 值对耦合反应脱氮能效的影响.

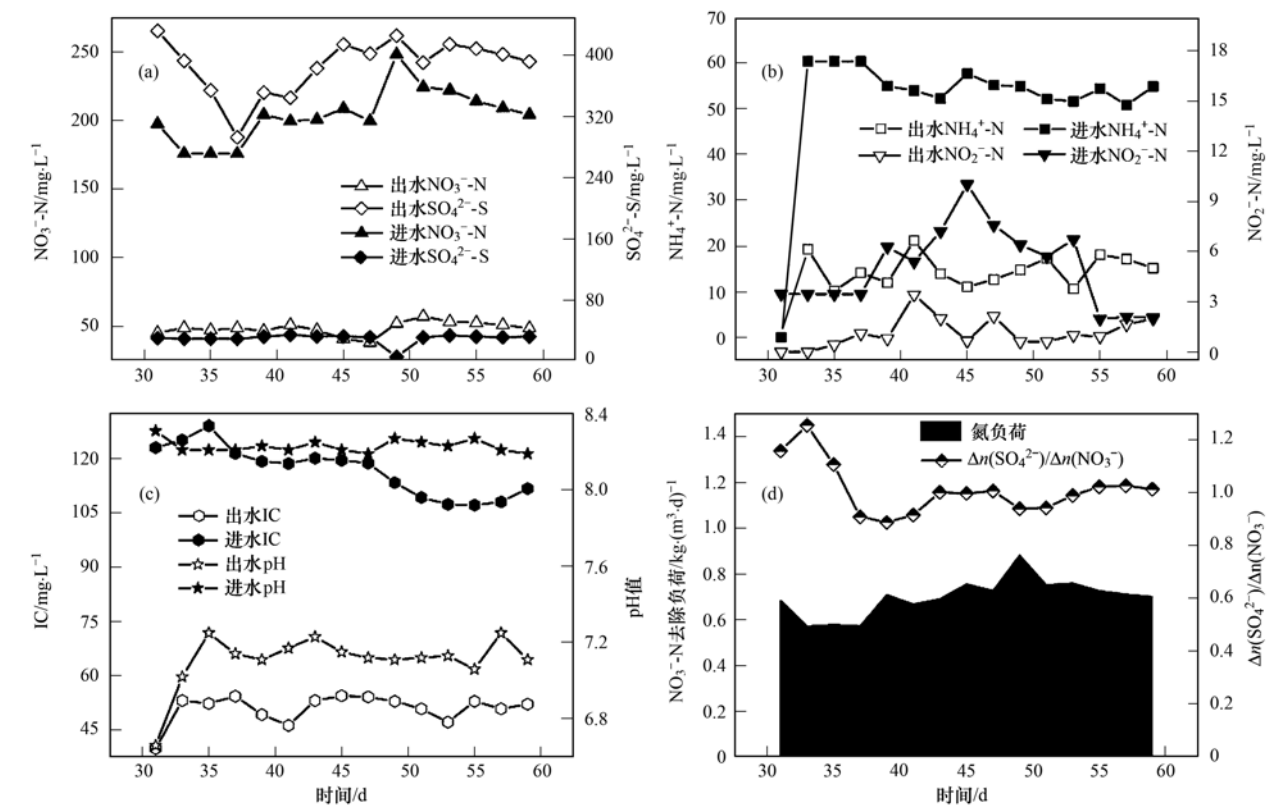


图3 添加氨氮后耦合硫自养反硝化和厌氧氨氧化反应各底物变化

Fig. 3 Variation of substrates during the period of simultaneous sulfur-based denitrification and anaerobic ammonia oxidation after addition of ammonia

控制体系初始 pH 值为 7.8, 搅拌强度对耦合反应的影响如图 4(a) 所示. 当搅拌强度为 $160 \sim 700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (G_T 值为 $22 \sim 165 \text{ s}^{-1}$) 时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的转化速率由 $8.75 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 逐渐上升至 $15.17 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 随着搅拌强度的增加, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的转化速率增加变慢. 当搅拌速率由 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $320 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (G_T 值为 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$) 时, 硝酸盐转化速率由 $8.75 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 提升至 $14.24 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 提升 60%, 而当搅拌转速从 $320 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 700

$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (G_T 值为 $89 \sim 165 \text{ s}^{-1}$), 硝酸盐转化速率提升 13%. 也就是说搅拌 G_T 值为 $22 \sim 165 \text{ s}^{-1}$ 时的变化对硝酸盐转化速率有较大的影响. 而硝酸盐和氨同步转化的比例的变化几乎和硝酸盐转化强度变化一致. 当搅拌 G_T 值为 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 由 0.43 降低至 0.38, 降低 12%, 而 G_T 值为 $89 \sim 165 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 由 0.38 降低至 0.14, 降低 63%.

控制搅拌 G_T 值为 22 s^{-1} , pH 对耦合反应的影

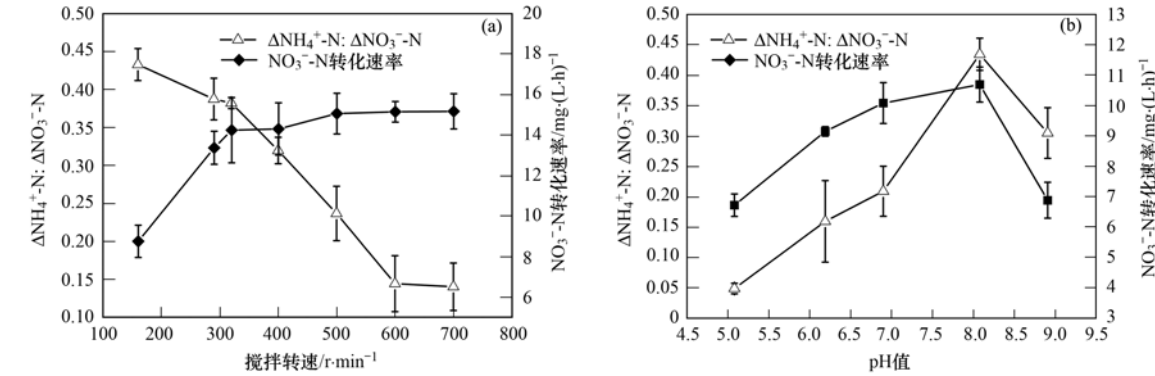


图4 搅拌强度及 pH 值环境对耦合脱除硝酸盐和氨反应的影响

Fig. 4 Effects of stirring intensity and pH value on the simultaneous ammonia and nitrate removal reaction

响如图 4(b) 所示,当 pH 值为 5.08 ~ 8.08 时,随着 pH 值的升高, NO_3^- -N 的转化速率由 $6.72 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 增加 $10.69 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$,当 pH 值为 8.91,转化速率急剧降低至 $6.88 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$. 在该 pH 值范围的变化过程中硝酸盐和氨同步转化的比例的变化也几乎和硝酸盐转化强度变化一致. 当 pH 值为 5.08 提高至 8.08 过程中, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 由 0.05 提高至 0.43. 当 pH 值提高为 8.91 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 又降低至 0.30.

3 讨论

3.1 耦合厌氧氨氧化反应对硫自养反硝化产生硫酸盐的影响

由图 5 可见,当 16 d 添加 NO_3^- -N 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,反应体系内 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 稳定至 1.21 ± 0.06 ,其值与理论值 1.1 接近^[21],当加入 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+$ -N 后,该摩尔比值迅速降低至 $1.01 \pm$

0.10. 两个阶段过程中 NO_3^- -N 损失量为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右[图 2(a) 和图 3(a)],加入 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮后,硫自养反硝化脱氮产生的 SO_4^{2-} -S 平均减少了 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应可有效遏制硫酸盐的产生.

根据理论计算公式如下^[26~29]:

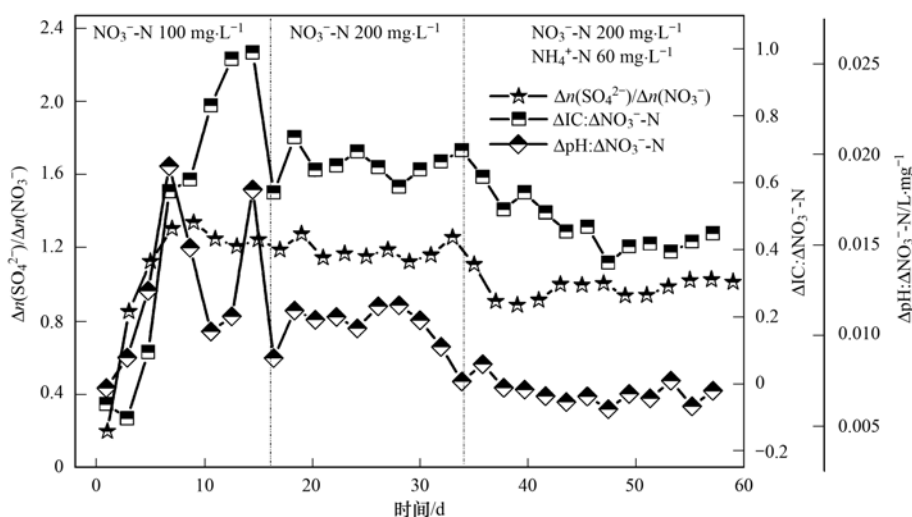
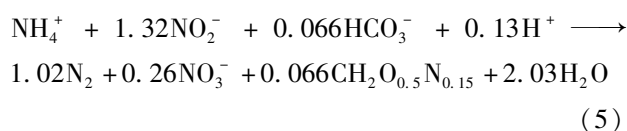
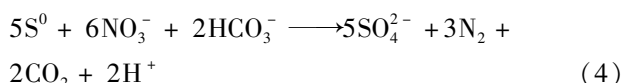
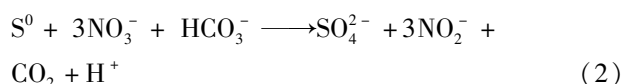
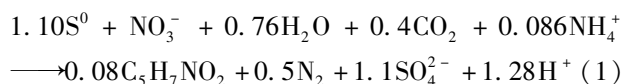


图 5 硫自养反硝化与硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化中硫酸盐产率、IC 消耗及 pH 变化对比

Fig. 5 Comparison of sulfate generation, alkalinity consumption and pH variation between sulfur-based denitrification and simultaneous sulfur denitrification and anaerobic ammonia oxidation

由于反应器完全密封,脱气口和出水口均做水封处理并且进水已做氮气吹脱除氧,其始终保持厌氧环境,故当添加氨氮后,氨氮只能与硝酸盐还原的亚硝酸盐发生厌氧氨氧化,此时体系内形成硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应过程. 如图 6 所示,其中部分的硝酸盐转化为亚硝酸盐,其再与单质硫反应,最终生成氮气. 另一部分的硝酸盐转化为亚硝酸盐后与氨发生厌氧氨氧化反应. 实测的 NH_4^+ -N 参与厌氧氨氧化的量为 $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,根据反应式(5)推测可能进行的半自养反硝化的硝酸盐量为 $39 \sim 66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,占硝酸盐反应量的 26% ~ 44%. 依据

公式(2)和(3)估算,这部分硝酸盐只被还原为亚硝酸盐,可降低的 SO_4^{2-} -S 为 $36 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 而实测平均降低量为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由于 ANAMMOX 污泥中,存在一定比例的亚硝化菌 ($< 10\%$),厌氧反应体系进水中残存的溶解氧可氧化部分氨^[30,31],这导致了硫酸盐实测值略低于理论值.

3.2 耦合厌氧氨氧化反应对硫自养反硝化消耗碱度的影响

16 ~ 30 d 为硫自养反硝化稳定阶段,其单位硝态氮消耗的 IC 量为 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,31 ~ 59 d 为硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化阶段,其单

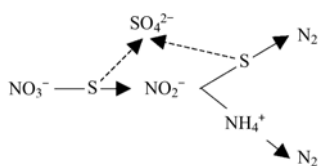


图6 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应机制

Fig. 6 Mechanism of simultaneous sulfur based denitrification and anaerobic oxidation

位硝态氮消耗的 IC 量为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 5)。可以看出, 添加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮后, 单位硝态氮消耗 IC 的量平均减少了 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可知耦合反应体系可以降低 IC 的消耗量。

当未添加氨氮的情况下, 16 ~ 30 d, 出水 pH 值平均为 6.5, 单位硝态氮降低的 pH 值为 0.012 ± 0.003 , 当添加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮后, 出水 pH 值平均升高为 7.2, 单位硝态氮降低的 pH 值为 0.007 ± 0.001 (图 5), 氨氮的添加也可以减少 pH 的变化程度。

本反应体系中 pH 的变化由氢离子产生、氢离子消耗、缓冲体系强弱决定。硫自养反硝化过程消耗 IC 而产生氢离子^[26], 厌氧氨氧化过程消耗氢离子但几乎不消耗 IC^[29]。由此认为, 当耦合了厌氧氨氧化过程, 部分硫自养反硝化反应只将硝酸盐还原至亚硝酸盐, 其减少了部分 IC 的消耗和 pH 的产生, 同时厌氧氨氧化反应产生了部分的氢离子。耦合反应体系较单纯的硫自养反硝化反应体系, 其 IC 消耗减少, 氢离子消耗减少, 故体系碱度消耗及环境 pH 的变化都有所减缓。

3.3 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应的最佳控制条件

由图 4(a) 可见, 由于固-液反应体系的特殊性质, 搅拌强度对硝酸盐的转化和耦合脱氮有较大的影响, 当搅拌强度 G_T 为 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 减少不明显 (由 0.43 降低至 0.38, 降低

12%), 硝酸盐转化速率增量较大 [由 $8.75 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 提升至 $14.24 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 提升 60%, 无氨对照组与其一致, 结果未列出]。搅拌强度引起了传质速率的改变。本研究发现在传统的亚硝酸盐型厌氧氨氧化体系中 (微生物-液体传质), ANAMMOX 颗粒污泥在搅拌强度 G_T 大于 64 s^{-1} 后, 反应速率没有明显的改变, 说明了在本反应体系中 ANAMMOX 反应不需要考虑搅拌强度的影响。而硫自养反硝化反应 (固体-微生物-液体传质), 显然固相传质限制要高于液相传质限制, 故反应体系中以固相传质的限制作为主要探讨因素。

一方面, 硝酸盐与单质硫反应需要一定的传质速率, 当搅拌强度 G_T 值从 22 s^{-1} 提高至 64 s^{-1} 时, 硝酸盐转化速率增加 60%, 表明该过程中传质速率为限制性因素之一。而当搅拌强度 G_T 继续提高至 165 s^{-1} 过程中, 硝酸盐转化速率仅增加 13%, 说明传质速率并不是限制性因素。另一方面, 硝酸盐与单质硫反应的中间产物亚硝酸盐可以通过强化搅拌使其更多地从固-液界面传递到液相, 从而为厌氧氨氧化反应提供有力底物支撑, 但过大的搅拌强度又会使得单质硫固体颗粒解体 (如图 7)。当搅拌强度在 $160 \sim 320 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 为 $0.43 \sim 0.38$, 硫粒未出现较大的破碎, 说明此时的搅拌强度释放了较多的亚硝酸盐, 厌氧氨氧化微生物在对亚硝酸盐的底物竞争中处于优势地位。当搅拌 G_T 值在 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 快速下降至 0.14, 硫粒已经破碎成较小颗粒。此时虽然搅拌强度加大增加了亚硝酸与液相交换的机会, 但硫颗粒破碎也增加了硫的接触面积, 当厌氧氨氧化微生物与硫自养反硝化微生物竞争亚硝酸盐时, 硫自养反硝化处于主体地位, 故 $\Delta n(\text{NH}_4^+) : \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 较低。

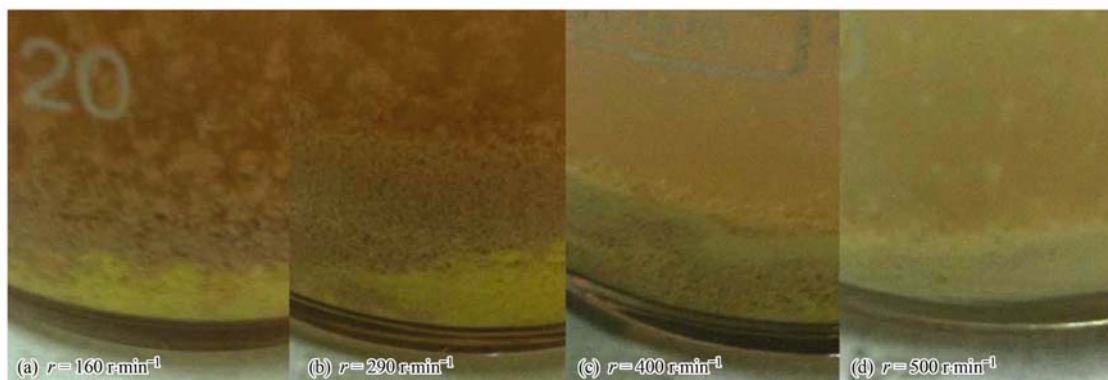


图7 搅拌强度对反应硫粒及污泥的影响

Fig. 7 Effect of stirring intensity on sulfur granule and sludge

pH 值是影响微生物代谢的重要因素之一,在硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应体系内存在着两种微生物的竞争,pH 值调节两类微生物的活性以达到同步脱除硝酸盐和氨的目的.有报道认为硫自养反硝化的最适 pH 值为 6.8~7.2^[8~10],而厌氧氨氧化的最适 pH 值为 7.5~8.1^[32].如图 4(b)所示,硫自养反硝化和厌氧氨氧化反应活性几乎是同步的,当 pH 值为 8.08 时, $\Delta n(\text{NH}_4^+): \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 达到最大值 0.43, NO_3^- -N 的转化速率最大值 $10.69 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$,说明在该反应体系下,一方面是由于进水较高的硝酸盐浓度和较低的氨浓度,另一方面 ANAMMOX 反应消耗单位氨升高的 pH 值少(单纯的消耗氢离子),而硫自养反硝化消耗单位硝酸盐降低的 pH 值多(消耗 IC 的过程).这两个原因导致了耦合反应需要较高的 pH 值环境.

4 结论

(1)全混式厌氧搅拌罐接种厌氧氨氧化污泥(湿重) $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应器启动 16~30 d,硝态氮脱除负荷达 $0.56 \sim 0.71 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,接种 ANAMMOX 污泥可快速启动单质硫自养反硝化反应器.

(2)接种厌氧氨氧化污泥启动的硫自养反硝化反应体系内添加 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮,可实现部分硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化,反应体系内 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}): \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 由 1.21 ± 0.06 降低至 1.01 ± 0.10 , $\Delta \text{IC}: \Delta \text{NO}_3^-$ -N 由 0.72 ± 0.1 降低至 0.51 ± 0.11 ,出水 pH 值由 6.5 上升至 7.2. 单位硝酸盐产生的硫酸盐有效减少,单位硝酸盐消耗的碱度显著降低.

(3)硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应体系连续运行 29 d,出水氨氮稳定在 $10.1 \sim 19.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸盐去除负荷稳定在 $0.66 \sim 0.88 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,说明该硫自养反硝化与厌氧氨氧化可长期共存于同一反应器内.

(4)在搅拌 G_T 值为 $22 \sim 64 \text{ s}^{-1}$,pH 值为 8.08 时,耦合反应 $\Delta n(\text{NH}_4^+): \Delta n(\text{NO}_3^-)$ 最高达到 0.43,硝酸盐转化速率提升 60%.

参考文献:

- [1] Ali M, Okabe S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues[J]. Chemosphere, 2015, **141**: 144-153.
- [2] Van Hulle S W H, Vandeweyer H J P, Meesschaert B D, et al. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(1): 1-20.
- [3] Abma W R, Schultz C E, Mulder J W, et al. Full-scale granular sludge Anammox process[J]. Biofilm Systems VI, 2007, **55**(8-9): 27-33.
- [4] Van der Star W R L, Abma W R, Blommers D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Research, 2007, **41**(18): 4149-4163.
- [5] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(5): 634-639.
- [6] Xia S Q, Zhang Y H, Zhong F H. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(24): 6223-6228.
- [7] Sahinkaya E, Yurtsever A, Aktaş Ö, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **268**(15): 180-186.
- [8] Sahinkaya E, Dursun N. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2015, **38**(3): 531-541.
- [9] Wan D J, Liu H J, Qu J H, et al. Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(1): 142-148.
- [10] Han G B, Park J. NO_3^- -N removal with sulfur-lime porous ceramic carrier (SLPC) in the packed-bed bioreactors by autotrophic denitrification [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, **43**(4): 591-596.
- [11] Flere J M, Zhang T C. Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, **125**(8): 721-729.
- [12] Liu L H, Koenig A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments [J]. Process Biochemistry, 2002, **37**(8): 885-893.
- [13] Wan D J, Liu H J, Liu R P, et al. Study of a combined sulfur autotrophic with proton-exchange membrane electrochemical denitrification technology: Sulfate control and pH balance[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(23): 10803-10809.
- [14] Lee D U, Lee I S, Choi Y D, et al. Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification [J]. Process Biochemistry, 2001, **36**(12): 1215-1224.
- [15] Oh S E, Yoo Y B, Young J C, et al. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions [J]. Journal of Biotechnology, 2001, **92**(1): 1-8.
- [16] Liu H J, Jiang W, Wan D J, et al. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 23-28.
- [17] Wang H Y, Qu J H. Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment[J]. Water

- Research, 2003, **37**(15): 3767-3775.
- [18] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, *et al.* Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment; control of sulfate production [J]. Water Research, 2011, **45**(20): 6661-6667.
- [19] Zhang T C, Lampe D G. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water; batch experiments [J]. Water Research, 1999, **33**(3): 599-608.
- [20] 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.
- [21] Sahinkaya E, Dursun N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment; elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. Chemosphere, 2012, **89**(2): 144-149.
- [22] Soares M I M. Denitrification of groundwater with elemental sulfur [J]. Water Research, 2002, **36**(5): 1392-1395.
- [23] Moon H S, Shin D Y, Nam K, *et al.* A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier [J]. Chemosphere, 2008, **73**(5): 723-728.
- [24] Mora G, de Giner G F, Andara G, *et al.* Effect of organic carbon shock loading on endogenous denitrification in sequential batch reactors [J]. Bioresource Technology, 2003, **88**(3): 215-219.
- [25] Chen G H, Ozaki H, Terashima Y. Endogenous denitrification in biofilm [J]. Water Science and Technology, 1992, **26**(3-4): 523-534.
- [26] Koenig A, Liu L H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors [J]. Water Research, 2001, **35**(8): 1969-1978.
- [27] Batchelor B, Lawrence A W. A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur [J]. Water Research, 1978, **12**(12): 1075-1084.
- [28] Kuypers M M, Sliekers A O, Lavik G, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea [J]. Nature, 2003, **422**(6932): 608-611.
- [29] 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.
- [30] Liang Y H, Li D, Zhang X J, *et al.* Performance and influence factors of completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process in a biofilter packed with volcanic rocks [J]. Environmental Technology, 2015, **36**(8): 946-952.
- [31] Liang Y H, Li D, Zhang X J, *et al.* Stability and nitrite-oxidizing bacteria community structure in different high-rate CANON reactors [J]. Bioresource Technology, 2015, **175**: 189-194.
- [32] Jaroszynski L W, Cicek N, Sparling R, *et al.* Importance of the operating pH in maintaining the stability of anoxic ammonium oxidation (ANAMMOX) activity in moving bed biofilm reactors [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(14): 7051-7056.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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