

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估	李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征	张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)
常州市大气 PM _{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析	顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源	尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析	王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征	徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征	史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM ₁₀ 浓度时序数据预测	王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算	黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响	李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价	芦会杰 (3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征	张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周嫻, 张伟 (3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征	聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)
漓江地表水体有机碳来源	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响	吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例	徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例	张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析	李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义	刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系	陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例	鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制	李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响	张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析	向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析	宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性	王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征	张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析	张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析	孟婷, 杨宏 (3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理	韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果	王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水	刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响	于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王骁静 (3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性	周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)
模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性	康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程	王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动	张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径	完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)
不同 TOC/NH ₄ ⁺ -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响	王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响	谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响	刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)
不同施肥方式下紫色土 N ₂ O 与 NO _x 的排放特征	胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响	张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响	张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征	徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响	郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应	魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素	张彦军 (3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义	王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd ²⁺ 活性	张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响	汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响	杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价	刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)
《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)	

硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径

完颜德卿^{1,2}, 黄勇^{1,2*}, 毕贞^{1,2}, 刘忻^{1,2}, 姚鹏程^{1,2}, 张文静^{1,2}

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

摘要: NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 在接种 ANAMMOX 培养物的条件下发生同步转化的现象得到研究者的关注, 并据此认为这是发生了以 SO_4^{2-} 为电子受体的 NH_4^+ 氧化过程. 然而在相关文献报道中存在着一些问题和疑惑. 本文利用 CFSTR 反应器通过接种 ANAMMOX 微生物研究了 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化特征, 在进水除氧、非充满的密封条件下, NH_4^+ -N 平均转化 $50.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} -S 平均转化量达 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时元素分析结果显示观察到的黄色固体不是单质硫而是含铁化合物; 而在完全充满的批试反应器中, 观察不到 NH_4^+ 的转化, SO_4^{2-} 发生明显转化, 且转化速率与接种生物量有关. 这两种条件下反应器中的 ORP 有很大的差异. 通过分析论证, 认为本研究及相关文献观察报道的 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化很可能不是 ANAMMOX 微生物以 SO_4^{2-} 为电子受体氧化 NH_4^+ , 而是各自独立的反应过程: NH_4^+ 的氧化是由于反应器运行过程形成的微氧环境所致, 而 SO_4^{2-} 的转化是因微生物衰亡过程释放有机物导致的异养还原. 这种转化途径可以澄清和解释相关研究中存在的问题和疑惑.

关键词: 厌氧氨氧化; 硫酸盐与氨的同步去除; 硫酸盐还原氨氧化; 硫酸盐型厌氧氨氧化; 微氧环境

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3406-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201702030

Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System

WANYAN De-qing^{1,2}, HUANG Yong^{1,2*}, BI Zhen^{1,2}, LIU Xin^{1,2}, YAO Peng-cheng^{1,2}, ZHANG Wen-jing^{1,2}

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

Abstract: The phenomenon of simultaneous transformation of ammonium and sulfate under the conditions of inoculating ANAMMOX culture has gotten the attention of researchers. However, there are some problems and doubts reported in the related literature. In this study, the characteristics of ammonium and sulfate synchronous transformation were investigated in a CFSTR via inoculation with ANAMMOX culture. Under the condition of oxygen removal and non-filling, in the unfilled sealed fermentation tank, the average conversion of NH_4^+ -N was $50.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ while that of sulfate-sulfur was $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Elemental analysis results showed that the observed yellow solid was not elemental sulfur but rather iron-containing compounds. However, no obvious change of ammonium was observed when using a filled sealed batch reactor. Only sulfate transformed significantly, and the transformation rate was affected by the inoculation biomass. Under these two conditions, the ORP in the reactor was completely different. This is an indication that the synchronous transformation of ammonium and sulfate observed in both our study and other related studies is probably not a process mediated by ANAMMOX organisms, in which sulfate acted as the electron acceptor to oxidize ammonium. Actually, ammonium and sulfate transformation were completely independent; ammonium oxidation is due to the micro oxygen environment created by the reactor operation form, whereas sulfate conversion is attributed to the sulfate heterotrophic reduction that results from the organic matter release via microbial decay. This transformation can clarify and explain the problems and doubts reported in the related research.

Key words: ANAMMOX; simultaneous removal of ammonium and sulfate; sulfate-reducing ammonia oxidation; sulfate-dependent anaerobic ammonium oxidation; micro oxygen environment

20 世纪 90 年代, 荷兰 Mulder 等发现了一种新型脱氮微生物: ANAMMOX 菌^[1] (anaerobic ammonium oxidation), 这类细菌可以在厌氧环境下以亚硝酸盐为电子受体把氨氧化为氮气, 同时生成部分硝酸盐. 近年来, ANAMMOX 菌的代谢途径多样性也颇受关注. 据文献报道, ANAMMOX 菌不仅可以利用 NO_2^- 为电子受体, 也可以利用 Fe^{3+} ^[2]、 NO_3^- ^[3]、 N_2O ^[4] 等氧化 NH_4^+ . 另外, ANAMMOX 菌还可以利用单质铁^[5]、小分子有机酸^[6] 等将 NO_2^- 或 NO_3^- 还原为 NH_4^+ . 2001 年, Fdz-Polanco 等^[7] 在

利用颗粒活性炭为载体的厌氧流化床反应器处理糖蜜酒精废水时发现 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 发生了同步转化 (simultaneous removal of ammonium and sulfate,

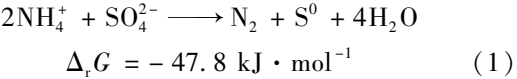
收稿日期: 2017-02-09; 修订日期: 2017-03-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0401108); 国家自然科学基金项目 (51478284, 51408387); 江苏省特色优势学科二期立项项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目; 苏州科技学院科研基金项目 (341410031); 苏州科技学院人才引进科研资助项目 (331411202)

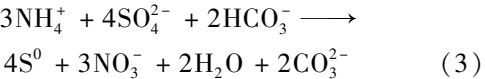
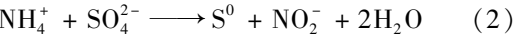
作者简介: 完颜德卿 (1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向是废水生物脱氮处理理论及工艺, E-mail: 1152155484@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhuang_sz@sina.com

SRAS),推断该反应器中发生了以 SO_4^{2-} 为电子受体的 ANAMMOX 反应,在该过程中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 首先生成中间产物 S^{2-} 、 NO_2^- ; 随后 NO_2^- 分别与 S^{2-} 和 NH_4^+ 进行硫自养反硝化和常规 ANAMMOX,反应终产物为 N_2 和 S^0 [式(1)]:



随后几年,又有十多位研究者分别在有机^[8~14]和无机^[15~28]培养条件下观察到了 SRAS 现象,并认为存在硫酸盐还原氨氧化这一生物反应. 如果可以证实硫酸盐还原氨氧化的存在,那么将会丰富人们对地球氮硫循环的认识,同时也为一种新型脱氮除硫技术提供了理论依据.



自硫酸盐还原氨氧化提出以来,大多数研究者都沿用了 Fdz-Polanco 等^[7]推测的总反应方程式[式(1)],但是对 SO_4^{2-} 还原的中间产物尚存分歧. 2008 年,Liu 等^[15]首次以 $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ 为唯一基质,通过接种 ANAMMOX 菌研究 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 的转化机制,他认为 SO_4^{2-} 还原的中间产物是 S^0 ,而不是 Fdz-Polanco 等^[7]所推测的 S^{2-} [式(2)]. 文献[25~27]在无机条件下的研究中发现:出水 NO_3^- 浓度显著高于常规 ANAMMOX 反应的 NO_3^- 理论产生量,并据此推测存在由 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 直接反应生成 NO_3^- 的可能[式(3)]. 除此之外,多数研究者^[17~23]实验过程中都观察到氨氮过量转化的现象,导致氮硫摩尔转化比 $[n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})]$ 明显大于理论推测值2. 部分研究者^[17,19,22]的实验结果表明:在实验过程中 SO_4^{2-} 并未发生明显转化或者 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的转化不完全同步. 不仅如此,多位研究者^[19,21,27,28]在连续流实验后期 SO_4^{2-} 停止转化,但 NH_4^+ 的转化量并未减少.

所以,为了对 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的转化机制做出更合理的阐述,针对以上实验现象与推测机制之间不相符的问题,本文在厌氧环境下对 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 能否发生同步转化以及所观察到的 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化是否为两者之间发生的反应做了进一步探究.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验分为 CFSTR (continuous flow stirred tank

reactor)、Batch 1 (batch experiment)、Batch 2. CFSTR 与 Batch 2 采用发酵罐 (No. Labfors 5 Bacteria,Switzerland),总体积 3.6 L,反应器设有机械搅拌装置、水浴夹套、pH 及 ORP 在线监测探头. CFSTR 中以含铁丝骨架的无纺布为填料[图 1(a)]. Batch 1 采用碘量瓶料[图 1(b)],总体积 0.63 L,瓶口用橡胶塞加水封保持密闭,磁力搅拌,通过水浴加热保持瓶内温度. 所有反应器外部用遮光布遮盖,避免光照对 ANAMMOX 菌活性的抑制.

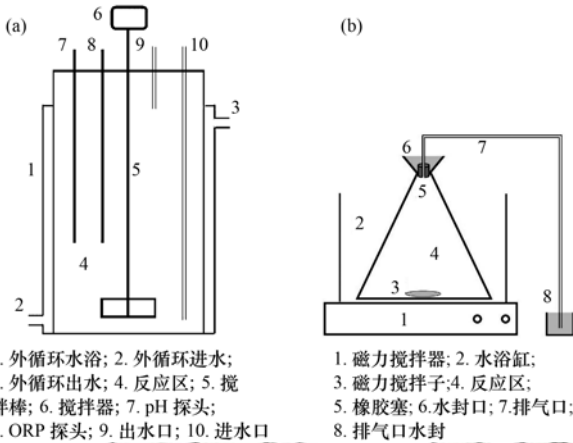


图1 实验装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of the reactor

1.2 接种污泥及配水

接种污泥为本课题组培养的成熟的亚硝酸盐型 ANAMMOX 培养物,原反应器有效体积 60 L,脱氮速率为 $2.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,粒径 1.1~1.6 mm. 进水采用人工配水, NH_4^+ 以 NH_4Cl 形式提供, SO_4^{2-} 以 Na_2SO_4 形式提供,另外添加 NaHCO_3 、 KHCO_3 各 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 维持合适的 pH 值. 基本培养液成分 KH_2PO_4 为 $27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CaCl_2 为 $138 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,微量元素 I 为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,微量元素 II 为 $1.25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$. 微量元素 I 组成: EDTA $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 elements II	
组成成分	浓度/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$
EDTA	5 000
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	430
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	990
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	220

1.3 条件控制

运行过程部分参数控制如表 2. CFSTR、Batch

2 接种污泥初始浓度 MLSS 为 $1.65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MLVSS 为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Batch 1 接种污泥初始浓度 MLSS 为 $2.84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MLVSS 为 $1.79 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MLVSS/MLSS 为

0.63. 进水 pH 为 7.80 ~ 8.20. CFSTR 实验进水除氧,反应器密封,Batch 实验进水后采用惰性气体氩气吹脱 20 min 除氧.

表 2 实验过程部分运行参数控制

Table 2 Experimental processing part of operating parameters for the experiments						
实验	运行时间/d	HRT/d	温度/℃	基质	总体积/L	有效体积/L
CFSTR	30	1	33	NH_4^+ 、 SO_4^{2-}	3.6	3.0
Batch 1	63	7	33	NH_4^+ 、 SO_4^{2-}	0.63	0.63
Batch 2	42	7	33	NH_4^+ 、 SO_4^{2-}	3.6	3.6

1.4 分析监测指标及数据处理方法

NH_4^+ -N采用纳氏试剂分光光度法,硫化物采用亚甲基蓝分光光度法,MLSS 和 MLVSS 采用重量法,以上所有方法参照文献[29]. NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} -S 均采用离子色谱法(Dionex IonPac™ AS22, USA). 反应器内收集到的黄色固体、出水含有的黑色固体以及出水形成的白色胶体经 022 μm 纤维膜过滤后采用场发射扫描电镜(Hitachi S-570, Japan)进行元素分析;出水白色胶体成分经过 022 μm 纤维膜过滤后得到的固体在三氯化碳有机溶剂中超声溶解后采用气相色谱-质谱联用仪(HP/AGILENT6890/5973NMS, USA)进行物质的定性分析.

氨氮过量转化量 AEAC (The amount of excess ammonium conversion) 为 NH_4^+ -N 实际转化量与理论转化量之差(以 NO_2^- -N 转化量为基点计算),其计算见公式(4); $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 NH_4^+ -N 与 SO_4^{2-} -S 的摩尔转化比,其计算见公式(5).

$$\text{AEAC} = (\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{进}} - (\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{出}} - \frac{(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{进}} - (\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{出}}}{1.32} \quad (4)$$

$$\frac{n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{32 \times [(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{进}} - (\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{出}}]}{14 \times [(\text{SO}_4^{2-}\text{-S})_{\text{进}} - (\text{SO}_4^{2-}\text{-S})_{\text{出}}]} \quad (5)$$

2 结果与分析

2.1 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的同步转化

CFSTR 在主要基质为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 的无机环境下,通过模拟前期研究者^[24~28]的实验条件对 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化过程中反应特性进行研究. 实验过程不曝气,反应器密封. 运行过程中 ORP 在线监测值为 $-25 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$,进水 pH 为 7.80 ~ 8.20,出水 pH 为 7.50 ~ 7.70. 在 1 ~ 18 d, NH_4^+ -N 转化量逐渐增加,随后稳定在 $39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,而此阶段 SO_4^{2-} 没有明显转化,这与很多数研究者^[17~20]实验启动过程的现象是一致的;在 19 ~ 23 d 阶段 SO_4^{2-} -S 出水

浓度略大于进水,而 NH_4^+ 的转化量没有变化,这种 NH_4^+ 独立转化的现象在相关报道中曾多次出现^[15,19,21,25,28,30];实验后期出现 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 浓度同时降低的现象,在 24 ~ 30 d 阶段 SO_4^{2-} -S 平均转化量约 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ -N 平均转化 $50.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 NO_2^- -N 平均浓度约 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时填料表面附着有黄色固体(图 2),这与前期研究者所观察到的实验现象相同^[24~28],并且相关研究者据此推测 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 之间发生了反应[式(1)].

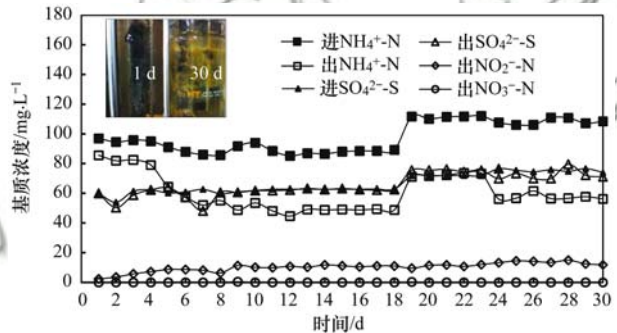


图 2 CFSTR 各基质浓度变化

Fig. 2 Substrate concentration changes in the CFSTR

2.2 严格厌氧环境下 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的转化

从 CFSTR 的实验结果判断,与多数研究者一样,氨氮出现明显的过量转化. 所以,无法断定所观察到的 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化是两者之间进行的反应. 对黄色固体采用前期研究者相同的方法进行定性分析,其结果与前者一致(黄色固体溶于酒精而不溶于水). 为了进一步检验前期的推测,对上述黄色固体进一步做元素分析发现(表 3):黄色固体主要成分是 Fe 元素,结果并不符合 Fdz-Polanco 等^[7]与 Liu 等^[15]所推论的反应机制[式(1)]. 另外,在填料中不含铁丝的对比实验中没有观察到有黄色固体的产生,据此推测前期研究者^[24~28]所观察到的黄色固体很可能不是单质硫,而是含铁的化合物,该化合物很可能是由于无纺布填料中的铁丝骨

表 3 元素分析结果/%

Table 3 Elemental analysis results/%										
元素	C	O	Na	S	Fe	P	Mg	K	Ca	其他
接种物泥	59.1	31.4	5.9	3.2	—	—	—	—	—	0.4
黄色固体	32.3	37.4	—	1.1	20.9	2.9	0.6	0.8	3.8	0.2
白色胶体	50.8	21.8	—	18.9	4.4	2.0	0.3	0.3	1.4	0.1

架在水中被腐蚀而产生以及进水微量元素铁的积累,说明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的同步转化可能并不是两者之间的反应.

为了排除外界因素对实验结果造成的影响,本研究的 Batch 1 实验采用进水除氧、反应器充满的方式以提供更为严格的厌氧条件. 结果如图 3(a) 所示,在为期 63 d 的实验过程中, SO_4^{2-} -S 出水浓度先由 $146.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $112.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但随后逐渐上升至 $145.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均转化量约 $24.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,然而在整个实验过程中 NH_4^+ 浓度始终没有明显变化. 这说明在严格厌氧环境下, NH_4^+ 不会发生转化,只有 SO_4^{2-} 发生转化,两者并非同步转化. 受此启发,在 Batch 2 实验中依旧采用发酵罐,与 CFSTR

不同的是:将反应器完全充满,以形成严格厌氧的反应环境. 以此方式运行的几个周期中,ORP 在线监测值会从实验开始后经过 6 h 左右从 $-25\text{ mV} \pm 5\text{ mV}$ 降低到 $-490\text{ mV} \pm 5\text{ mV}$,并在随后的过程中稳定在这一数值. 结果如图 3(b): NH_4^+ 同样没有发生转化, SO_4^{2-} 发生了明显的转化, SO_4^{2-} -S 平均转化量约 $11.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 并且实验过程中还发现 Batch 1 与 Batch 2 在第一个周期内污泥颜色均由红棕色变为黑色,说明在严格厌氧环境下 NH_4^+ 并未与 SO_4^{2-} 反应生成 NO_2^- ,导致 ANAMMOX 菌因基质不足而逐渐衰亡. 另外,从 Batch 1 与 Batch 2 中各自 SO_4^{2-} 转化量及所接种污泥量来看,较高的污泥浓度有助于促进 SO_4^{2-} 的转化.

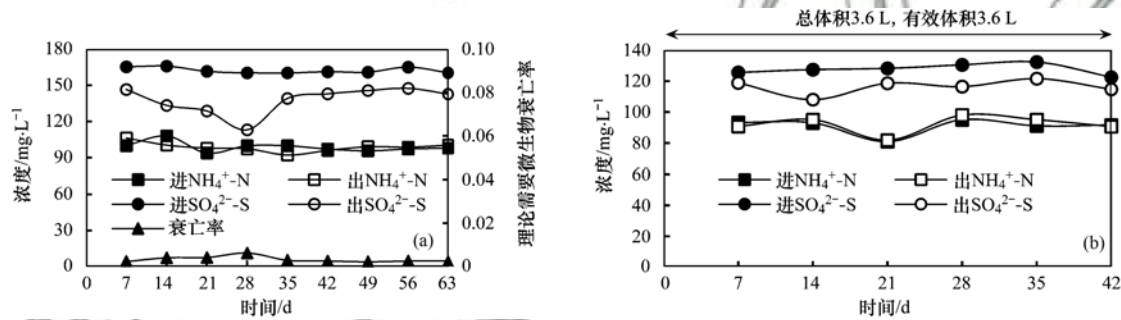


图 3 批次中各基质浓度变化

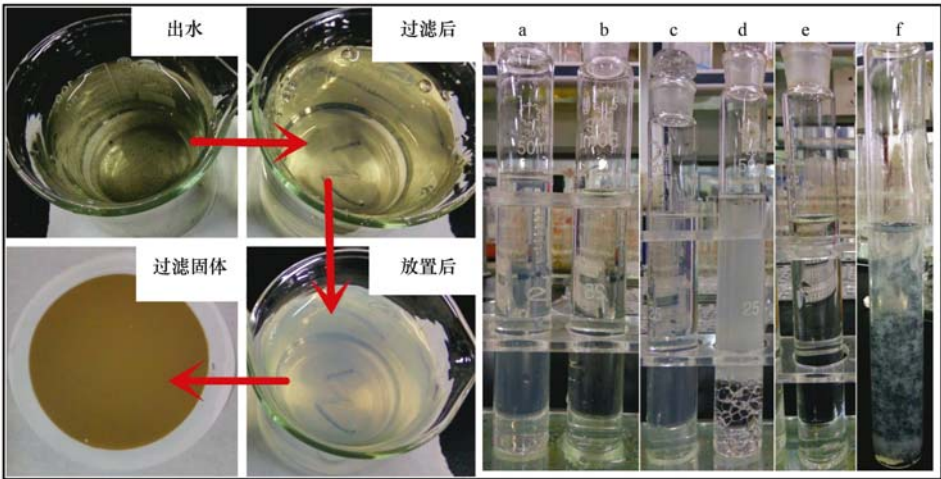
Fig. 3 Substrate concentration changes in the batches

为进一步探究 SO_4^{2-} 的转化产物,对 Batch 1、Batch 2 的出水进行检测,其中有明显的 S^{2-} 生成,其浓度随水样放置时间的延长而降低,过程中伴随着白色胶体的产生(图 4). Prachakittikul 等^[21]在研究中同样观察到含有硫元素(高温氧化红外线吸收检测)的白色胶体产生,并据此推测白色胶体是通过 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 反应产生的单质硫. 本实验中对收集

到的白色胶体进行元素分析和气质检测,结果表明,白色胶体中含有大量的硫元素(表 3)及多种含硫有机物(表 4);定性分析发现,该白色胶体可以被氧化、加入 NaOH 会形成白色絮状体,但是不溶于大多数有机溶剂(图 4),说明 SO_4^{2-} 的还原产物是 S^{2-} ,且本实验及 Prachakittikul 等^[21]对固相中所检测到的硫元素可能并不是单质态硫.

表 4 白色胶体成分检测结果

Table 4 Composition test results of the white colloid						
时间/min	相似度	名称	CAS 编号	相对分子质量	化学式	中文名称
7.501	10.46	E-2-Hexenyl benzoate	76841-70-8	204	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	己烯苯甲酸
8.939	96.94	Cyclohexane, isothiocyanato-	1122-82-3	141	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$	异硫氰酸环己酯
9.495	62.45	Phthalic anhydride	85-44-9	148	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	苯酐/邻苯二甲酸酐
11.16	87.87	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	23676-09-7	194	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$	对乙氧基苯甲酸乙酯
11.699	98.65	Hexathiane	13798-23-7	192	S_6	硫磺六聚体; 环己硫
12.396	20	2(3H)-Benzothiazolethione, 3-methyl-	2254-94-6	181	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}_2$	3-甲基苯并噻唑-2-硫酮
13.049	12.45	Hentriacontane	630-04-6	436	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	正三十一烷



a. 出水; b. + 次氯酸钠; c. + 盐酸/乙醇; e. + 丙酮; d. + 氯代苯/氯仿/甲醇/正己烷/二硫化碳; f. + 氢氧化钠

图 4 白色胶体及其特性分析

Fig. 4 White colloid and its characteristic analysis

2.3 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 转化机制

CFSTR 与 Batch 2 在同一反应器不同方式运行条件下 ORP 出现明显差别. 在充满状态下的 Batch 2 内 ORP 值为 -450 mV , 远远低于 CFSTR 的 ORP 值 (-25 mV). 再对比 Batch 1 与 Batch 2, 两者分别在碘量瓶和发酵罐中进行, 通过水封和使溶液完全充满反应器的方式保证了严格厌氧的条件, 结果表明: 整个实验过程中 NH_4^+ 不会转化, 但 SO_4^{2-} 发生明显转化 (转化率高达 30%), 二者不能发生同步转化.

由上述实验结果推测: 一方面, 反应器运行方式所造成的微氧环境是导致 CFSTR 中 NH_4^+ 转化的原因, 并非是以 SO_4^{2-} 为电子受体进行的 ANAMMOX 反应, 这也是为何多数研究中会观察到 NH_4^+ 独立转化的现象. 因此当反应器运行方式改变, 以提供严格厌氧的条件时, Batch 1 和 Batch 2 中 NH_4^+ 完全不转化; 另一方面, SO_4^{2-} 转化所需要的电子供体极有可能是接种微生物因衰亡所释放的有机物, 进而导致 SO_4^{2-} 异养还原. 从表 5 中部分活性污泥模型动力学参数可以得知, 微生物衰亡率 (衰亡率: 微生物

衰亡释放的有机物与微生物内源呼吸消耗的有机物总和占总的生物量的比例) 一般在 $0.03 \sim 0.3\text{ d}^{-1}$. 通过计算得出, 在 Batch 1 实验中微生物衰亡释放的有机物完全可以满足 SO_4^{2-} 转化的需要 [图 3(a)], 换言之, 在 SRAS 过程中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 是各自独立发生的转化, 而不是两者之间直接反应.

3 讨论

3.1 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 转化的相关性

根据 Fdz-Polanco 等^[7] 与 Liu 等^[15] 所推测的总方程式可以看出, 基质是按照 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 2 的计量比进行的同步转化, 但是大多数研究者的实验结果并不符合这一条件, 张蕾等^[22] 在其整个实验过程中 SO_4^{2-} 基本没有转化, 但 NH_4^+ 却有一个稳定且明显的转化量, 这种现象在其他研究者^[17,19] 的实验中普遍存在. Prachakittikul 等^[21] 对批试实验中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 浓度的变化过程研究表明, 在 6 ~ 16 h 期间低价态硫被氧化为 SO_4^{2-} , 同时 NH_4^+ 也有少量转化, 而这两个过程都需要电子受体. 这种不同步的现象在 Liu^[15] 的批试实验中也同样出现过: 虽然从其整个周期来看 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 接近 2, 但是在这个过程中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 并不是完全同步转化, 在 8 ~ 9 d, SO_4^{2-} 几乎不转化的情况下 NH_4^+ -N 依然转化了近 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 另外, 多位研究者^[19,21,27,28] 在长期的连续流实验中都出现了实验后期 SO_4^{2-} 停止转化, 但 NH_4^+ 转化量并未减少的实验现象.

从表 6 可以看出, 多数研究中在 SRAS 阶段, $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 远大于理论推测值 2, 即

表 5 部分活性污泥模型动力学参数 (20℃)

Table 5 Some kinetic parameters of the activated sludge model			
符号	意义	数值/ d^{-1}	文献
b_{H,O_2}	异养菌 X_{H} 好氧内源呼吸速率	0.3	[31]
b_{H,NO_x}	异养菌 X_{H} 缺氧内源呼吸速率	0.15	[31]
b_{A,O_2}	自养菌 X_{A} 好氧内源呼吸速率	0.2	[31]
b_{A,NO_x}	自养菌 X_{A} 缺氧内源呼吸速率	0.1	[31]
b_{A}	硝化菌衰减常数	0.03 ~ 0.06	[32]
$b_{\text{L},\text{A}}$	自养菌衰亡系数	0.07	[33]
K_{d}	城镇污水处理污泥内源代谢系数	0.04 ~ 0.075	[33]

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 过量转化的现象普遍发生. 其实氨氮的过量转化不仅发生在 SRAS 过程,除了文献[21, 24]接种污泥后直接采用 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 为唯一基质进行研究之外,还有部分研究者在启动过程中经过了以 NO_2^- 为电子受体的常规 ANAMMOX 阶

段. 从表 7 中可以看出,常规的 ANAMMOX 阶段同样发生了氨氮过量转化,并伴随着过量的 NO_3^- 产生. 多数研究者在常规 ANAMMOX 阶段过量转化的 NH_4^+ 的量与 SRAS 阶段所转化的 NH_4^+ 的量并没有明显差别.

表 6 连续流反应器稳定运行阶段硫酸盐与氨的平均转化速率

Table 6 Average conversion rates of ammonia and sulfate in the continuous flow reactor during its stable stage										
接种污泥	初始污泥浓度 /g·L ⁻¹	反应器	有效体积 /L	去除速率/mg·(L·d) ⁻¹		N/S	检测产物			文献
				NH ₄ ⁺ -N	SO ₄ ²⁻ -S		NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	S ²⁻	
ANAMMOX	0.322	生物转盘	1.7	644	800	1.7	√	/	/	[15]
硝化污泥	1.56	UASB	2	13	15	2.1	—	—	—	[16]
ANAMMOX	8.665	UASB	10	140	56	5.8	/	/	/	[17]
ANAMMOX	/	UASB	1.57	98	16	14.4	√	√	—	[18]
二沉池污泥	/	UASB	2	64	13	11.4	/	√	—	[19]
ANAMMOX	4.354	流化床	6.3	77	26	6.7	√	√	—	[20]
消化液	0.5	AnSBR	1.5	20	10	4.6	/	—	/	[21]
消化污泥	14.9	生物膜	1.5	77	19	8.7	—	—	—	[22]
ANAMMOX	/	ASBR	0.45	66	46	3.3	/	√	/	[24~26]
ANAMMOX	14.015	生物膜	2.2	20	10	4.6	√	√	/	[27]
ANAMMOX	0.241	ASBR	0.45	50	22	5.2	√	√	/	[28]

1) N/S 表示氨与硫酸盐摩尔转化比; √ 表示检测到; — 表示没有检测到;/表示文献中没有说明

表 7 ANAMMOX 阶段氨氮过量转化量与 SRAS 过程氨氮转化量的对比/mg·(L·d)⁻¹

Table 7 Comparison of excess ammonium conversion in the ANAMMOX and SRAS processes/mg·(L·d) ⁻¹						
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化量	$\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化量	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 实际产生量	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 理论产生量	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 过量转化量	SRAS 过程 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化量	文献
1 708	1 512	448	298	563	644	[15]
110	125	/	24.6	15	13	[16]
56.1	30	18	5.9	33.4	64	[19]
82.4	70	18	13.8	29.4	77	[20]
768	770	123	152	165	140	[17]
116	24	96	0	116	98	[18]

从以上分析得知,在 SRAS 相关研究中 NH_4^+ 的转化与 SO_4^{2-} 的转化并无必然的联系,因为在常规的 ANAMMOX 阶段 NH_4^+ 本身就有一定的过量转化,并且其过量转化量与 SRAS 阶段所转化的 NH_4^+ 的量并无明显差别. 结合多数相关研究者的实验过程中普遍发生 NH_4^+ 独立转化的现象,说明本实验及相关文献中 SRAS 过程 NH_4^+ 的转化与 SO_4^{2-} 的转化并无直接关系,这也是为何不同研究者所得到的 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 差别很大,且多数明显大于推测值 2.

3.2 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 转化的电子受体/电子供体来源

如果在 ANAMMOX 反应系统中有少量氧气的参与,一部分 NH_4^+ 就可以通过短程硝化反应生成 NO_2^- ,继而与剩余的 NH_4^+ 通过 ANAMMOX 反应实现脱氮(CANON 工艺中 NH_4^+ 转化途径). 这会导致观察到的 $n(\text{NO}_2^-)/n(\text{NH}_4^+)$ 小于 1.32,即 NH_4^+ 过量转化(表 7). 另外,对比 CFSTR 与 Batch 2 的实验

结果可知,在排除氧可能对实验的影响之后,两者的 ORP 出现明显的差别,在严格厌氧条件下(Batch 2),ORP 达到 $-490\text{ mV} \pm 5\text{ mV}$,同时 NH_4^+ 不再发生转化,而 CFSTR 中的 ORP 为 $-25\text{ mV} \pm 5\text{ mV}$. 可以推测在 $n(\text{NO}_2^-)/n(\text{NH}_4^+)$ 小于 1.32 的常规 ANAMMOX 反应中过量转化的 NH_4^+ 及 SRAS 过程转化的 NH_4^+ 所需要的电子受体是来源于氧. 另外,Prachakittikul 等^[21]对 SRAS 的 AnSBR 系统中的菌种检测发现其中有明显的 AOB(*Nitrosomonas* sp.) 存在,说明在 AnSBR 系统中含有 AOB 所需要的基质 O_2 . 实验过程中不同的操作方式和实验装置,就有可能提供微氧环境,比如:机械搅拌装置与反应器之间密闭性不好致使搅拌过程中氧气渗入,而且机械搅拌会使得反应器处于一个微小的晃动状态,加剧对密封装置的破坏;UASB 回流过程会把上部含溶解氧的出水重新回流到反应器底部,同时回流过程会造成反应器上部空间变化引起内外气压差,使

得外部空气更容易进入到反应器等。

笔者对各研究者实验中 NH_4^+ -N的转化量与所需要的空气体积之间的关系采用 CANON 工艺中 NH_4^+ -N转化途径的方式进行计算。从表 8 可以看出,在绝大多数的研究中仅需要比反应器体积还少的空气即可观察到实验中 NH_4^+ -N的转化量。另外,按照式(6)($\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$:微生物组分的分子式)来计算 SO_4^{2-} 异养还原反应过程所需要的生物量,通过表 8 可以看出大多数研究者在 SRAS 阶段 SO_4^{2-} 转化所需要的生物量占接种生物量的比例(理论需要衰亡率)与活性污泥模型中自养菌的内源代谢呼

吸速率以及衰减常数都很接近,说明在相关文献以及本实验中所发生的 SO_4^{2-} 转化是来源于微生物衰亡释放的有机物提供的电子供体进行的异养还原,并且 Prachakittikul 等^[21]在 SRAS 系统中检测到有硫酸盐还原菌(*Desulfacinum subterraneum*)存在。这也是为何很多研究在实验后期 SO_4^{2-} 不再发生转化的原因,因为随着微生物的衰亡及内源呼吸,系统中的生物量会越来越少,以致于到后期系统中不再有电子供体还原 SO_4^{2-} ,进而导致 SO_4^{2-} 不再发生转化。

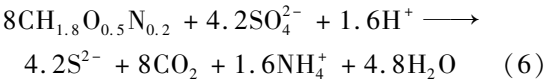


表 8 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 独立转化需要的电子供体/电子受体量¹⁾

Table 8 Amount of electron donor/electron acceptor required for the independent conversion of ammonia and sulfate

有效体积/L	a	初始污泥浓度 /g·L ⁻¹	b/mg·L ⁻¹	c	文献
1.7	4.03	3.22	1 171	0.364	[15]
2	0.8	1.56	22	0.014	[16]
10	0.88	8.665	82	0.009	[17]
1.57	0.61	/	23	/	[18]
2	0.40	/	19	/	[19]
6.3	0.48	4.354	38	0.009	[20]
1.5	0.13	0.5	15	0.029	[21]
1.5	0.48	14.9	28	0.002	[22]
0.45	0.41	/	67	/	[24~26]
2.2	0.13	14.015	15	0.001	[27]
0.45	0.31	0.241	32	0.134	[28]

1) 文献[15]污泥浓度按照 ANAMMOX 阶段前后脱氮速率增加的倍数增加 10 倍; a 表示 NH_4^+ 转化量需要的空气体积与有效体积比; b 表示硫酸盐转化需要的生物量; c 表示硫酸盐转化需要的生物量占总生物量的比例(理论需要衰亡率)

3.3 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的生物反应存在可能性分析

Liu 等^[22]认为 SRAS 过程中的功能菌为 *Anammoxoglobus sulfate* 和 *Planctomycetales*, 其中 *Anammoxoglobus sulfate* 催化 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 反应产生 S^0 、 NO_2^- [式(2)], *Planctomycetales* 利用生成的 NO_2^- 进行常规的 ANAMMOX,但是 *Anammoxoglobus sulfate* 所催化的式(2)是一个 $\Delta_r G$ 为正($\Delta_r G = 317.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的反应,这与热力学定律相悖。2010 年,蔡靖等^[34]在以 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 为基质,接种消化污泥的反应器^[29]中,经反复分离纯化获得了 1 株硫酸盐型厌氧氨氧化菌,并对其功能特征及最适生长条件做了相应研究,他认为该菌可以在无氧条件下同时去除氨氮和硫酸盐,具有硫酸盐型厌氧氨氧化活性。文献[34]是目前唯一一篇关于单一菌种实现 SRAS 过程的研究,所以,无法排除自然界中可能会有某些微生物可以进行以 SO_4^{2-} 为电子受体氧化 NH_4^+ 的生物反应,不过从本课题组的实验结果及相关研究中的实验现象来看,大多数学者所观察到的

SRAS 过程并不是两者直接反应的结果。

4 结论

(1)在接种 ANAMMOX 培养物、充满并采取水封的 Batch 实验中 NH_4^+ 不发生转化, SO_4^{2-} 会有明显转化,转化量与接种生物量有关,在此过程中污泥逐渐变黑,出水含有 SO_4^{2-} 的还原产物 S^{2-} 。表明在严格厌氧环境下 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 之间不会发生反应。

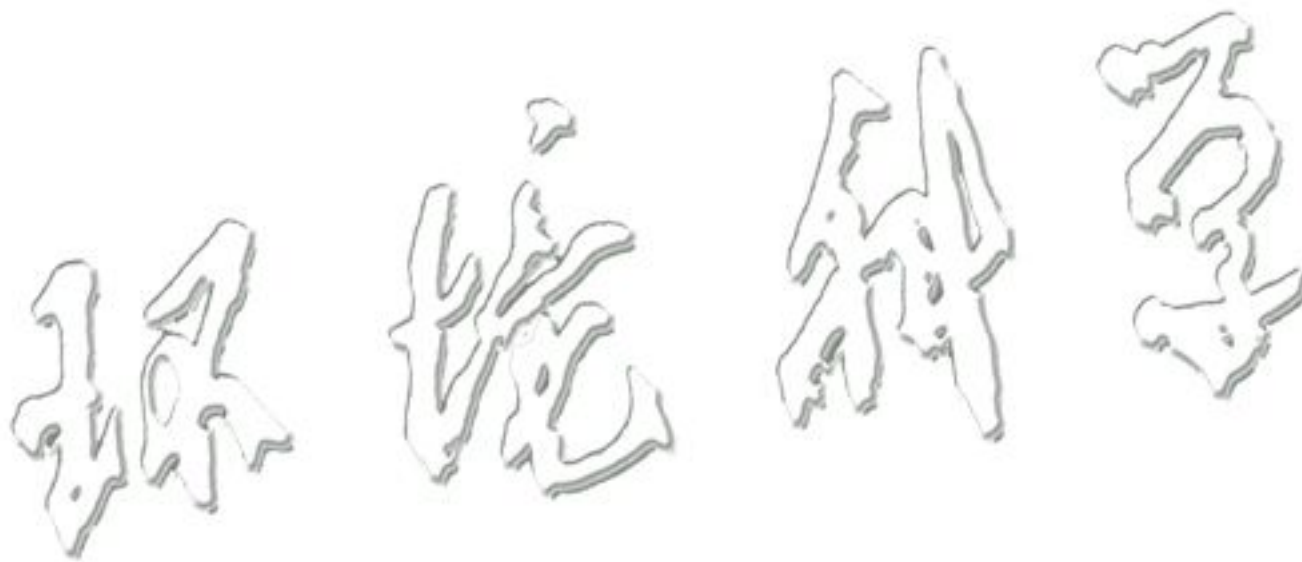
(2)通过分析推断在本研究以及相关文献中观察到的 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 同步转化是各自独立发生的转化,而不是 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 之间发生的反应。反应器运行和操作过程造成的微氧环境是导致 NH_4^+ 转化的原因;微生物内源呼吸以及胁迫环境下衰亡释放的有机物为 SO_4^{2-} 异养还原提供电子。

参考文献:

[1] Mulder A, van de Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16(3): 177-183.

- [2] Gao F, Zhang H M, Yang F L, *et al.* The effects of zero-valent iron (ZVI) and ferrous oxide (Fe_3O_4) on anammox activity and granulation in anaerobic continuously stirred tank reactors (CSTR) [J]. *Process Biochemistry*, 2014, **49** (11): 1970-1978.
- [3] Sumino T, Isaka K, Ikuta H, *et al.* Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, **102** (4): 346-351.
- [4] 郑平, 冯孝善, Jetten M S M, 等. 厌氧氨氧化菌基质转化特性的研究 [J]. *浙江农业大学学报*, 1997, **23** (4): 409-413.
Zheng P, Feng X S, Jetten M S M, *et al.* Study on substrate conversion characteristics of mixed microbial culture for anaerobic ammonium oxidation [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1997, **23** (4): 409-413.
- [5] 周建, 完颜德卿, 黄勇, 等. ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (11): 4302-4308.
Zhou J, Wanyan D Q, Huang Y, *et al.* Biotransformation of nitrate to nitrogen gas driven by ANAMMOX microbes via zero-valent iron under anaerobic conditions [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (11): 4302-4308.
- [6] Kartal B, van Niftrik L, Rattray J, *et al.* *Candidatus 'Brocadia fulgida'*: an autofluorescent anaerobic ammonium oxidizing bacterium [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2008, **63** (1): 46-55.
- [7] Fdz-Polanco F, Fdz-Polanco M, Fernandez N, *et al.* New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions [J]. *Water Research*, 2001, **35** (4): 1111-1114.
- [8] 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.
Dong L X, Lv Y T, Han Q Y, *et al.* Study on the influence of sulphate reduction on ANAMMOX and nitrate inhibition to sulphate reduction [J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition)*, 2006, **38** (3): 425-428, 432.
- [9] Sabumon P C. Anaerobic ammonia removal in presence of organic matter: a novel route [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149** (1): 49-59.
- [10] 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.
Zhao Q L, Li W, Xu Y B, *et al.* Treatment of ammonium and sulfate wastewater by using an anaerobic attached-growth bioreactor [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2007, **24** (4): 421-426.
- [11] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* Sulfate-reducing anaerobic ammonium oxidation as a potential treatment method for high nitrogen-content wastewater [J]. *Biodegradation*, 2012, **23** (4): 509-524.
- [12] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* Sulfate-reducing anammox for sulfate and nitrogen containing wastewaters [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57** (7): 3132-3141.
- [13] Rikmann E, Zekker I, Tomingas M, *et al.* comparison of sulfate-reducing and conventional Anammox upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, **118** (4): 426-433.
- [14] 李军, 向韬, 郑驰骏. 以 SRB 颗粒污泥为载体的硫酸盐型厌氧氨氧化的启动研究 [J]. *安全与环境学报*, 2016, **16** (4): 306-311.
Li J, Xiang T, Zheng C J. Ways for initiating study of the sulfate-dependent anaerobic ammonium oxidation by taking SBR particle sludge as a carrier [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, **16** (4): 306-311.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 秦永丽, 蒋永荣, 刘成良, 等. 硫酸盐型厌氧氨氧化反应器的启动特性 [J]. *环境工程学报*, 2015, **9** (12): 5849-5854.
Qin Y L, Jiang Y R, Liu C L, *et al.* Starting characteristics of sulfate-dependent anaerobic ammonium oxidation reactor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9** (12): 5849-5854.
- [18] 马文娟, 赵东风, 刘春爽, 等. pH 值促进硫酸盐型厌氧氨氧化的快速启动 [J]. *化学与生物工程*, 2015, **32** (10): 17-20.
Ma W J, Zhao D F, Liu C S, *et al.* Fast start-up of sulfate ANAMMOX promoted by pH value [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, **32** (10): 17-20.
- [19] 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.
Lai L Y, Zhou S Q. Start-up characteristics of sulfate dependent anaerobic ammonium oxidation reactor [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, **26** (15): 41-44.
- [20] 刘正川, 袁林江, 周国标, 等. 从亚硝酸盐还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (9): 3345-3351.
Liu Z C, Yuan L J, Zhou G B, *et al.* Achievement of sulfate-reducing anaerobic ammonium oxidation reactor started with nitrate-reducing anaerobic ammonium oxidation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (9): 3345-3351.
- [21] Prachattikul P, Wantawin C, Noophan P L, *et al.* ANAMMOX-like performances for nitrogen removal from ammonium-sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequencing batch reactor [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2016, **51** (3): 220-228.
- [22] 张蕾, 郑平, 何玉辉, 等. 硫酸盐型厌氧氨氧化性能的研究 [J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, **38** (12): 1113-1119.
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] 刘正川. 硫酸盐型厌氧氨氧化的启动及微生物群落结构解析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [24] 李祥, 黄勇, 袁怡, 等. 自养厌氧硫酸盐还原/氨氧化反应器启动特性 [J]. *化工学报*, 2012, **63** (8): 2606-2611.
Li X, Huang Y, Yuan Y, *et al.* Starting characteristics of a reactor for simultaneous reduction of sulfate and oxidation of ammonium [J]. *CIESC Journal*, 2012, **63** (8): 2606-2611.

- [25] 袁怡, 黄勇, 李祥, 等. 硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4362-4369.
Yuan Y, Huang Y, Li X, *et al.* Characteristics of sulfate reduction-ammonia oxidation reaction [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4362-4369.
- [26] Yuan Y, Huang Y, Li X, *et al.* Characteristics of sulfate reduction-ammonia oxidation under anaerobic conditions [J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2015, **12** (S1): S115-S121.
- [27] 张丽, 黄勇, 袁怡, 等. 硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4356-4361.
Zhang L, Huang Y, Yuan Y, *et al.* Study on the biotransformation of sulfate and ammonia in anaerobic conditions [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4356-4361.
- [28] 刘福鑫, 黄勇, 袁怡, 等. 厌氧硫酸盐还原-氨氧化的研究[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(2): 699-704.
Liu F X, Huang Y, Yuan Y, *et al.* Study of anaerobic sulfate-reducing ammonium oxidation reaction [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(2): 699-704.
- [29] 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.
- [30] 张春蕾, 李祥, 黄勇, 等. 厌氧氨氧化电子受体的研究[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(5): 169-173.
Zhang C L, Li X, Huang Y, *et al.* Electron acceptor of anaerobic ammonium oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **35**(5): 169-173.
- [31] 国际水协(IWA)良好建模实践工作组(GMP). 活性污泥模型应用指南[M]. 施汉昌, 胡志荣, 杨殿海, 等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015. 201-202.
- [32] 孙培德, 宋英琦, 王如意. 活性污泥动力学模型及数值模拟导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 44-45.
- [33] 高廷耀, 顾国维, 周琪. 水污染控制工程——下册[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2007. 124-173.
- [34] 蔡靖, 蒋坚祥, 郑平. 一株硫酸盐型厌氧氨氧化菌的分离和鉴定[J]. 中国科学: 化学, 2010, **40**(4): 421-426.
Cai J, Jiang J X, Zheng P. Isolation and identification of bacteria responsible for simultaneous anaerobic ammonium and sulfate removal [J]. Scientia Sinica Chimica, 2010, **40**(4): 421-426.



CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated MgCl_2 Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i> (3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i> (3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i> (3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i> (3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i> (3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i> (3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i> (3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i> (3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie (3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i> (3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i> (3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i> (3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i> (3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i> (3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i> (3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i> (3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i> (3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i> (3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i> (3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i> (3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong (3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i> (3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i> (3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i> (3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i> (3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i> (3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i> (3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i> (3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo (3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i> (3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (3473)
Effects of CaCO_3 Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i> (3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun (3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i> (3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i> (3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i> (3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun (3544)