

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除

付炳炳¹, 潘建新¹, 马景德¹, 王丰¹, 吴海珍^{2*}, 韦朝海^{1,3}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州 510006; 3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 城市污水处理和大部分的工业废水处理工艺的出水总氮普遍难以达标排放, 基于进水水质的 C/N 值不稳定、提高回流比造成水力负荷增大、降低反应动力学并且耗能、投加有机碳源带来二次污染以及高污泥产率等问题, 急需寻求一种节能降耗、操作简单的深度脱氮方法. 对此, 利用含硫工业废水预处理产生的含硫铁化学污泥作为固相电子供体进行自养反硝化深度脱氮, 实验过程中, 以焦化废水二级生物出水作为研究对象, 考察脱氮性能、硫铁泥转变过程及微生物群落变化, 求出废水深度脱氮新工艺的优化反应条件与效果范围. 当进水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度分别是 $(74.54 \pm 0.57) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(1.11 \pm 0.19) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水力停留时间为 18 h 时, 对应出水浓度分别降低至 $(2.78 \pm 1.08) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(2.87 \pm 0.71) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TON (NO_3^- -N + NO_2^- -N) 去除率高达 90.0%; NO_3^- -N 还原速率和 NO_2^- -N 累积速率分别为 $12.06 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 、 $7.74 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. 结果表明, 以副产物化学硫铁泥作为电子供体深度脱氮有潜在的工程应用价值, 以水处理工艺过程中原位利用废物, 解决部分富硫铁化学污泥后续处理问题, 表现出资源化利用的综合特征.

关键词: 硫铁泥; 资源化; 焦化废水; 自养反硝化; 深度脱氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3262-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711220

Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor

FU Bing-bing¹, PAN Jian-xin¹, MA Jing-de¹, WANG Feng¹, WU Hai-zhen^{2*}, WEI Chao-hai^{1,3}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Biology and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Key Laboratory of Pollution Control and Ecological Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In general, it is difficult to reach the total nitrogen discharge standard in the effluent after municipal and industrial wastewater treatment. The problems hindering advanced denitrification include an unstable C/N ratio in the influent wastewater, increased hydraulic loading with increasing reflux ratio, reduced reaction kinetics, high energy consumption, and secondary pollution and high sludge yield resulting from addition of organic carbon sources. Therefore, deep denitrification with the advantages of energy savings and easy operation is urgently needed. To address these issues, chemical iron sulfide sludge, collected after the pretreatment of sulfur-containing industrial wastewater, was used as a solid-phase electron donor to perform advanced denitrification using autotrophic denitrifiers. In this study, the secondary biological effluent of coking wastewater was the influent for denitrification and the performance of denitrification, transformation of sulfide and iron in the sludge, and microbial community changes were investigated. The optimal reaction conditions and effect range of the technology for deep denitrification of wastewater were then calculated. When the concentrations of NO_3^- -N and NO_2^- -N in the influent were (74.54 ± 0.57) and $(1.11 \pm 0.19) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, the corresponding concentrations in the effluent were reduced to (2.78 ± 1.08) and $(2.87 \pm 0.71) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, with a hydraulic retention time (HRT) of 18 h. The removal rate of TON (NO_3^- -N + NO_2^- -N) was as high as 90.0%, of which the reduction rate of NO_3^- -N and the accumulation rate of NO_2^- -N were 12.06 and 7.74 $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, respectively. This study showed that the use of chemical sulfide iron sludge as an electron donor for deep denitrification is of practical importance, as it could simplify the subsequent treatment of sulfur- and iron-rich chemical sludge, finally reaching the goal of resource utilization.

Key words: sludge containing sulfur and iron; resource utilization; coking wastewater; autotrophic denitrification; advanced nitrogen removal

收稿日期: 2017-11-23; 修订日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377040, 51778283); 广东省应用型科技研发专项 (2015B020235005); 广东省科技计划项目 (2015A020215008)

作者简介: 付炳炳 (1991 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为典型工业废水的深度处理, E-mail: 528296803@qq.com

* 通信作者, E-mail: hzhwu2@scut.edu.cn

由于工农业的迅速发展及生活水平的提高导致大量氮氧化物在自然环境中的积累,不仅破坏生态平衡,造成水体富营养化,而且具有致癌、致畸、致突变的“三致”作用^[1]。目前污水处理厂的脱氮技术普遍采用传统的硝化反硝化原理,受制于脱氮处理技术、水质稳定性、处理能耗等,实现废水氮素液零排放难度很大。我国主要污水处理厂出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 基本都能满足限值 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一级 A 排放标准,而 TN(总氮)普遍超过 $15.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2,3],氮的主要形态为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ^[4]。若在水处理主体工艺的基础上投加碳源、提高回流比会造成物耗及能耗的增加,破坏现有工艺的稳定性,因此需追加深度处理单元。针对低 C/N 值的二级生物出水,需外加碳源(如甲醇、乙酸、葡萄糖等)^[5,6]来完成异养反硝化作用^[7],其操作难度大、运营成本高,还会有 COD 溢出或亚硝酸盐累积的风险^[8,9]。自养反硝化因其可利用无机化合物(如 S、 S^{2-} 、Fe、 Fe^{2+} 、 H_2 等)作为反硝化电子供体^[10~13],具有污泥产率低、二次污染少等优点^[14~17],目前得到越来越多的关注。

黄铁矿自养反硝化工艺因具有设备简单、无需外加碳源以及价格低廉等优点而被关注。有研究表明^[14,18],黄铁矿自养反硝化工艺存在启动时间长、硝酸盐还原速率低及表面易钝化等缺点,限制了其在污水厂深度脱氮方面的开发应用。在可用于自养反硝化的化合物中,二价和三价铁被广泛应用于污水处理工艺的不同阶段,如污水一级处理中的前混凝剂(CEPA)^[7]以及生物进水前控制硫化物浓度的预处理^[19,20]和下水道系统^[21]。尽管二价铁盐的使用可以高效实现硫化物的控制,但后续产生的化学污泥硫铁含量高^[22],难以处理,根据化学计量方程式(1):



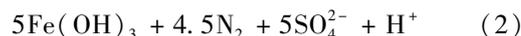
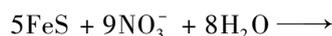
表 1 韶钢二期焦化废水处理工程生物出水主要水质指标范围

Table 1 Main characteristics of biologically treated coking wastewaters from the second stage of Shaogang WWTP

指标	COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	UV_{254} / cm	CN^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	S^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	B/C	pH
废水	140~150	75~85	70~80	<2	<1	2.4~2.6	<0.05	<0.2	<0.1	7.0~8.0

硫铁泥来源于韶钢焦化废水处理二期工程一级预处理工艺亚铁盐絮凝沉淀单元,预处理前后废水的主要水质指标变化为:TOC 值和 S^{2-} 浓度分别从 $1355.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $523.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $1284.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。取预处理单元重力沉降 30 min 后的化学污泥 1 L,加无氧去离子水反复清洗至

硫化亚铁(FeS)是主要产物^[23],其低价态硫和铁可以作为自养反硝化的电子供体,根据化学计量方程式(2)进行^[24,25],具有反应启动时间短、出水 pH 值稳定、副产物少等优点^[26]。含硫铁化学污泥作为电子供体自养反硝化硝酸根的深度脱氮方法,实现以废治废,在水处理工艺过程中原位利用废物,提高出水水质,绿色与清洁生产相结合的技术特征,具有潜在的工程应用价值。



因此,本研究以韶钢焦化废水处理厂预处理产生的黑色含硫铁化学污泥(硫铁泥)作为自养反硝化的电子供体,对实验室尺度集成垂直上流式生物悬浮床反应器的进出水水质连续监测并进行间歇实验得出反应过程中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的变化;探究新工艺一段时间内运行的稳定性、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原动力学、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原及累积动力学;基于硫铁泥及主要功能微生物反硝化脱氮的作用机制,对污泥物理化学性质和微生物群落进行分析,有助于理解该生物化学过程和优化反应器的运行条件。

1 材料与方法

1.1 废水和化学硫铁泥

广东韶钢焦化废水处理二期工程的废水处理流程为一级预处理、生物系统(A/O/H/O 工艺)、后混凝,该工程稳定运行多年,保持着高效的污染物去除效率^[27],当进水 COD 和酚浓度分别为 $1.3 \times 10^3 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $143 \sim 535 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,生物系统对 COD 和酚的去除率达到 95.0% 和 99.9% 以上^[28]。实验室所用废水取自焦化废水处理厂二期工程的二级生物出水,废水取回后 4℃ 低温保存,主要水质指标范围如表 1 所示。

外排上清液 COD 值小于 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。密封保存清洗后的硫铁泥 1 L,取搅拌均匀的硫铁泥 10 mL,真空冷冻干燥称量质量 0.37 g,即保存 1 L 混合物中硫铁泥的浓度为 $37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从含硫铁化学污泥的 EDS 谱图(图 1)可以看出硫铁泥的粒径基本在 50 μm 以内,颗粒间有团聚,元素成分为:Fe 51.55%,

S 18.93%, C 15.40%, O 11.77%, Na 1.67%, Ca 0.56%, Al 0.13%, 其中 Fe 和 S 的总含量占比为 70.48%.

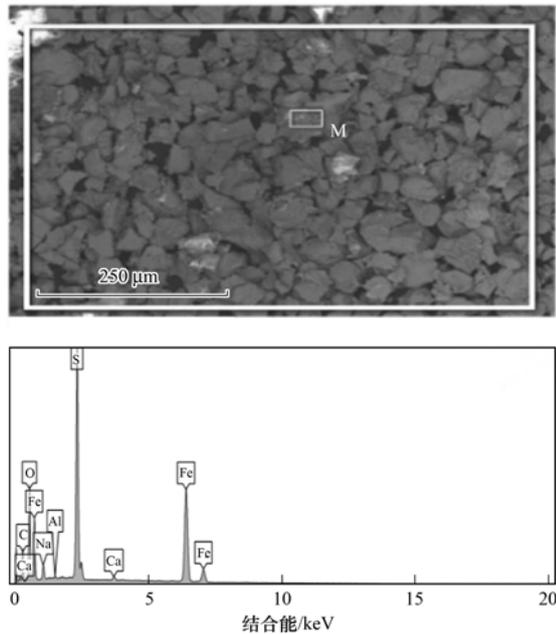


图 1 污泥的扫描电镜和 M 点的 EDS 谱图

Fig. 1 SEM of sludge and EDS point analysis of sludge marked M

1.2 实验装置与运行条件

采用一种类似于 UASB (上流式厌氧污泥床反应器) 集成垂直上流式生物悬浮床反应器, 装置如图 2 所示. 反应器为有机玻璃材质的柱型反应器, 内径为 5 cm, 高 50 cm, 有效工作体积 1 000 mL, 在反应器 10 cm 和 45 cm 高度处设置取样口, 出水方式为上端溢流水, 排气口设置在反应器顶端, 采用水封的方式. 反应器系统包括温控系统、进水系统、反应系统、气动搅拌系统和出水系统. 整个系统控制在缺氧状态.

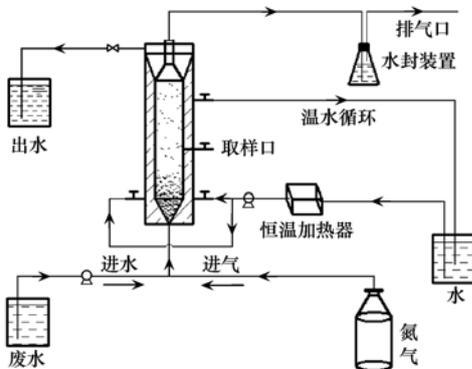


图 2 集成垂直上流式生物悬浮床反应器

Fig. 2 Integrated vertical up-flow biological suspended-bed reactor

反应器接种污泥为已经在实验室稳定运行 6 个月的 UASB 中的污泥, UASB 反应器进水为模拟废

水, 主要成分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NaNO_3 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 氮负荷达到 $0.74 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, *Thiobacillus* (硫自养反硝化菌) 在污泥中存在, 丰度为 25.73%. 0.30 L 接种污泥 ($\text{MLSS} = 3.69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 0.40 L 硫铁泥 ($37.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 充分混合后加入到反应器中, 从反应器底部曝纯氮气 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 20 min 去除反应器中氧气, 形成缺氧环境 ($\text{DO} < 0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 废水经蠕动泵从装置底部连续输送到反应器中, 通过调节蠕动泵的转速来考察水力停留时间 (HRT) 对总氮的去除、亚硝酸盐累积、硫酸盐及 pH 的变化、铁离子释放的影响. 系统连续运行 90 d, 反应温度为常温 25°C , 每 2 d 进出水各取样一次. 取反应器稳定运行 3 个月含硫铁泥和污泥的混合物做间歇实验, 用去离子水清洗 5 遍, 加实验废水至 1 000 mL 曝氮气搅拌, 每间隔一定时间采集水样.

1.3 分析方法

样品分析之前通过 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤. pH 值采用便携式 pH 计 (SX731, 三星, 中国) 进行测定; 二价铁、三价铁及总铁采用邻菲罗啉紫外分光光度法 (EVOLUTION300, Thermo Scientific, 美国) 测定; 化学需氧量 (COD) 使用哈希 COD 快速分析仪 (DR3900, HACH, 美国) 测定; 总有机碳 (TOC) 采用 TOC 分析仪 (TOC-Vcpn, Shimadzu, 日本) 测定; 阴离子 (NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-}) 采用离子色谱 (ICS-900, Dionex, 美国) 测定; TON 为 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的加和; UV_{254} 采用紫外分光光度计 (EVOLUTION300, Thermo Scientific, 美国) 测定; 采用扫描电子显微镜和其自带的 X 射线能谱仪 (GENESIS XM, EDAX 公司, 美国) 对污泥进行形貌表征和元素分析.

1.4 微生物多样性分析

实验使用 Ezup 柱式土壤基因组 DNA 抽提试剂盒 (上海生工) 提取污泥样品 DNA. 称取 200 mg 污泥样品, 通过 Buffer SCL 裂解污泥样品, 释放出基因组 DNA, 然后通过 Buffer SP 和氯仿去除蛋白质等杂质, Buffer SB 去除样品中腐殖酸, 避免对后续实验的干扰. 最后将所得 DNA 溶液置于 -20°C 保存, 用于后续实验.

将提取的 DNA 样品进行 PCR 扩增, 然后用 1% 琼脂糖凝胶电泳检测, 以确定污泥样品的 DNA 是否被提取出来. PCR 的扩增区域为 16S rRNA 的 V4-V5 区, 细菌 16S rRNA 扩增引物采用通用引物 (515F/907R). 引物名称和引物序列分别是 515F

(5'-GTGCCAGCMGCCGCGGTAA-3') 和 907R (5'-CCGTC AATTCMTTTRAGTTT-3'). 通过热循环扩增含有 2x Premix Taq (Takara 生物技术, Dalian Co. Ltd, 中国) (25 μL)、Primer-F (10 mmol)、Primer-R (10 mmol)、DNA 模板 (60 ng), 共 50 μL 的 PCR 反应体系. PCR 扩增的条件为 94 $^{\circ}\text{C}$ 预变性 4 min, 94 $^{\circ}\text{C}$ 下变性 30 s, 52 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 s, 72 $^{\circ}\text{C}$ 延伸 30 s, 72 $^{\circ}\text{C}$ 下延伸 10 min, 最后温度降至 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存. 将待检测样品 DNA 送至广州美格生物科技有限公司进行微生物群落组成和多样性检测.

2 结果与讨论

2.1 氮的去除与效率评价

2.1.1 反应器稳定运行期的脱氮性能

稳定的脱氮性能需要借助于反应器效果的检验,为此建立了连续流的集成垂直上流式生物悬浮床反应器,考察了硫铁泥作为电子供体脱氮的可行性及 HRT 对反应器脱氮性能的影响. 图 3 为 90 d 连续运行期 TON、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度变化. 当进水 TON 浓度为 $(75.37 \pm 1.42) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 占比达到 98.96% 的水质条件下,采取调节 HRT 及改变进水氮负荷的运行方式, HRT 为 24 h 即实现了 95% 的 TON 去除率,出水中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 的浓度分别下降到 $(2.27 \pm 1.09) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(1.55 \pm 1.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器表现出了优异的脱氮性能,暴露出硫铁泥作为深度脱氮电子供体的可行性,以上作为运行的第一阶段. 而第二阶段, HRT 缩短为 18 h, 氮负荷的增加曾导致出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度升高,分别为 $(8.55 \pm 1.68) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(25.45 \pm 3.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_2^- -N 的累积率达 34.05%, 其原因被认为

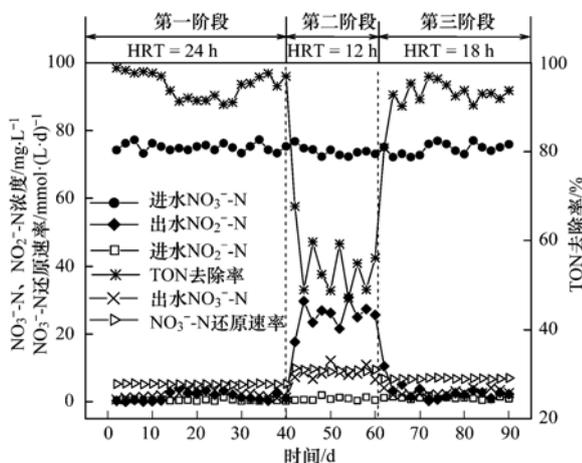


图 3 反应器稳定运行期的脱氮性能

Fig. 3 Denitrification performance of the reactor during the stable operation period

是以无机固体电子供体的反应动力学限制. 经过 HRT 的调整,反应器进入第三阶段,系统逐渐恢复正常,反硝化效率恢复至反应器运行初期. 第三阶段的 TON 氮负荷达到 $4.20 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$,与苏晓磊等^[29]和 Li 等^[18]的研究结果相比较,发现硫铁泥比磁黄铁矿 (FeS_2) 和硫磺作为自养反硝化电子供体,更能缩短系统的反应器启动时间和提高氮负荷条件下的 NO_3^- -N 还原速率. 获得这种结果的原因被认为是硫铁泥具有更大的颗粒比表面积,表面不易钝化并便于微生物挂膜,在反应热力学方面表现出优势.

2.1.2 化学硫铁泥的反硝化动力学

反应过程中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度的变化所反映的动力学为物料关系提供认识基础. 图 4 为反应器稳定运行 3 个月含硫铁泥和污泥的混合物间歇实验其运行过程的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 SO_4^{2-} 浓度变化. 从中可以看出: NO_3^- -N、 NO_2^- -N 初始浓度分别为 $75.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应到第 6 h, NO_3^- -N 浓度降至 $4.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 94.15%, NO_2^- -N 的浓度达到最大值 $48.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 累积率为 61.67%; 第 6~18 h, NO_3^- -N 浓度波动不大, NO_2^- -N 浓度从 $48.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 此外第 12 h, NO_2^- -N 的累积率约为 22.44%, 与连续运行第二阶段 (HRT = 12 h) 的 NO_2^- -N 的累积率非常接近; 在第 18 h, 出水 TON 浓度为 $1.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达到 98.02%, 与连续运行的第三阶段 (HRT = 18 h) 相吻合.

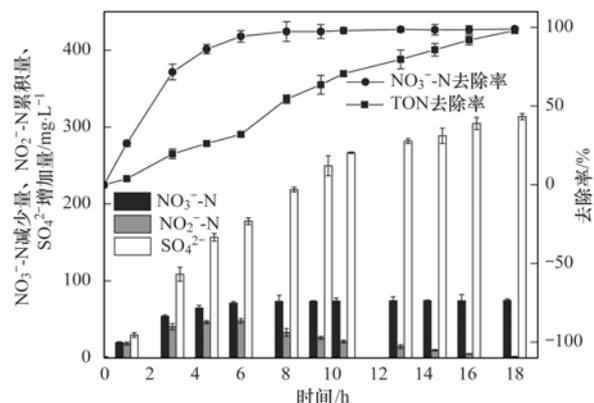


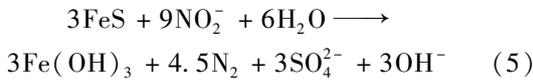
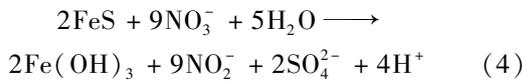
图 4 反应器间歇实验的脱氮性能

Fig. 4 Denitrification performance of the intermittently operated reactor

化学硫铁泥是一种固体缓释电子供体,在实验过程中 pH 值的变化可以忽略,根据反应式 (2),硝酸盐还原动力学方程可以表示为方程式 (3):

$$\frac{d[\text{NO}_3^- \text{-N}]}{d[t]} = -K[\text{NO}_3^- \text{-N}]^n \quad (3)$$

反应器运行过程中,观察到亚硝酸盐积累的现象,因此 NO_3^- 与化学硫铁泥的反应分为两步,即反应式(4)和(5):



因此, NO_2^- -N 的累积率为方程式(6):

$$\frac{d[\text{NO}_2^- \text{-N}]}{d[t]} = -\frac{d[\text{NO}_3^- \text{-N}]}{d[t]} - \frac{d[\text{NO}_2^- \text{-N}]}{d[t]} \\ = K[\text{NO}_3^- \text{-N}]^n - K'[\text{NO}_2^- \text{-N}]^m = K - K' = K'' \quad (6)$$

式中, m 、 n 为反应级数; K 为 NO_3^- -N 和化学硫铁泥反应的速率常数, $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; K' 为 NO_2^- -N 还原速率常数, $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; K'' 为 NO_2^- -N 的累积速率常数, $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$.

根据批量实验结果, NO_3^- -N 的还原去除和 NO_2^- -N 的累积与反应时间均保持不变的梯度,表明所有相关反应遵循伪零级动力学,这也与文献[30, 31]研究的磁黄铁矿自养脱氮的结果一致. 在线性回归拟合的基础上,计算了反应速率常数和 R^2 值,列于表 2 中. 硝酸盐还原速率高达 $12.06 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, 亚硝酸盐累积速率为 $7.74 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, NO_3^- -N 还原速率远高于黄铁矿地下水脱氮的案例.

表 2 以化学硫铁泥作为电子供体的反硝化反应动力学

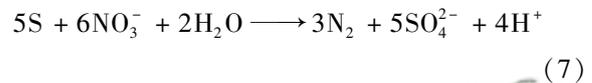
Table 2 Kinetics of the denitrification reaction using the sludge containing sulfur and iron as an electron donor

项目	NO_3^- -N 还原	NO_2^- -N 还原	NO_2^- -N 累积
$K/\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$	12.06	3.70	7.74
R^2	0.912	0.948	0.849

2.2 反硝化过程中 pH 变化和 SO_4^{2-} 的产生

以低价硫作为反硝化电子供体,普遍存在产酸和副产物 SO_4^{2-} 的问题. 本实验测试了反应器进出水的 pH 值和 SO_4^{2-} 浓度变化,结果如图 5 所示. 进水 pH 值为 (7.54 ± 0.06) , 在第一和第三阶段系统稳定运行后,出水没有 NO_2^- -N 的累积和 NO_3^- -N 的残余,出水 pH 稳定在 6.98 ± 0.10 , 值得指出的是,出水 pH 从第 40 d 的 6.79 上升到第 42 d 的 7.22, 然后在第 42 ~ 60 d 的出水 pH 稳定在 7.24 ± 0.05 . pH 值的变化表明,硫铁泥作为电子供体反硝化脱氮是一个产酸的反应,溶液 pH 值可能会调控硫铁泥释放电子的能力. 进水 SO_4^{2-} 浓度为 (886.23 ± 7.11)

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在第一和第三阶段出水 SO_4^{2-} 浓度稳定在 $(1173.17 \pm 22.35) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在第二阶段出水 SO_4^{2-} 浓度从 $1196.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $1087.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后第 42 ~ 60 d 出水 SO_4^{2-} 浓度稳定在 $(1063.6 \pm 32.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 根据反应式(2), SO_4^{2-} 离子的产生量和 TON 的去除率呈正相关,第 44 ~ 60 d 的 TON 去除率从 96.97% 降到 52.92%, 此阶段 SO_4^{2-} 只增加了 $(179.00 \pm 33.87) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显低于第一、第三阶段的 $(283.99 \pm 26.71) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 表明该脱氮过程为固相硫化物经微生物氧化转化为溶解性的硫酸盐,同时释放电子还原硝酸根. 在此之前提到基于硫的自养反硝化生物过滤器^[32], 其化学原理如反应式(7)所示:



该反应体系存在 pH 值急剧下降和硫酸盐大量产生的缺陷,通常需要投加石灰石和牡蛎壳等来调节反应体系的碱度^[33,34]. 与之相比,以含硫铁化学污泥作为电子供体的反硝化体系不需要额外投加碱且所产生的硫酸盐也少于硫磺作为电子供体的反应体系.

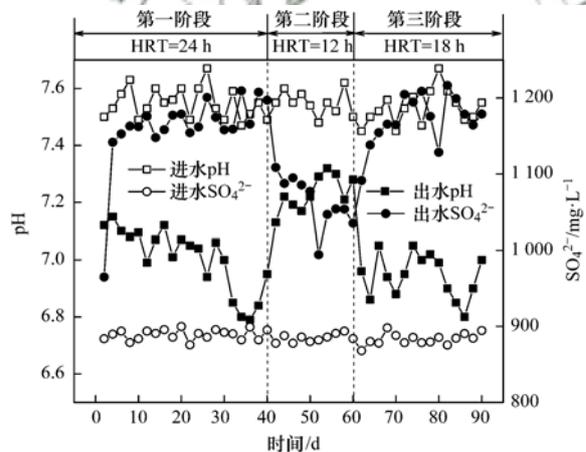


图 5 反应器进出水 pH 和 SO_4^{2-} 变化

Fig. 5 Variation in pH value and the concentration of sulfate ions in the influent and effluent of the reactor

2.3 铁离子及有机物的释放特征

目前很多研究表明生物出水及自然水体中的溶解性有机物与铁离子络合,造成水质的色度、 UV_{254} 、铁离子浓度等指标的变化. 本研究的出水总铁、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度及进出水 UV_{254} 的变化如图 6 所示. 在反应器运行初期(第 0 ~ 30 d),出水有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的大量溢出,最高浓度分别达到 $8.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $13.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总 Fe 浓度的平均值为 16.77

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 第 40 d 出水 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度分别降到 $1.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后在第 40 ~ 90 d 的出水 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 波动不大, 浓度分别为 $(2.24 \pm 0.66) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(3.02 \pm 0.56) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 反应器中铁的可能形态有 FeS 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等, 它们的 K_{sp} 分别为 6.3×10^{-18} 、 8.0×10^{-16} 、 4.0×10^{-39} , 在 pH 值 6 ~ 8 的情况下, 溶解态的铁离子浓度不可能达到 mg 级, 结合图 6 可以推断, 铁离子浓度和出水 UV_{254} 值的变化是相关联的, 根据文献报道, 铁离子与有机物络合会导致 UV_{254} 的上升^[35~37], 启动初期, 反应器中以残余溶解性有机物为碳源的异相反硝化微生物丰度较低, 造成溶解性有机物和铁离子 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 络合, 进而出现铁离子溢出和 UV_{254} 的升高.

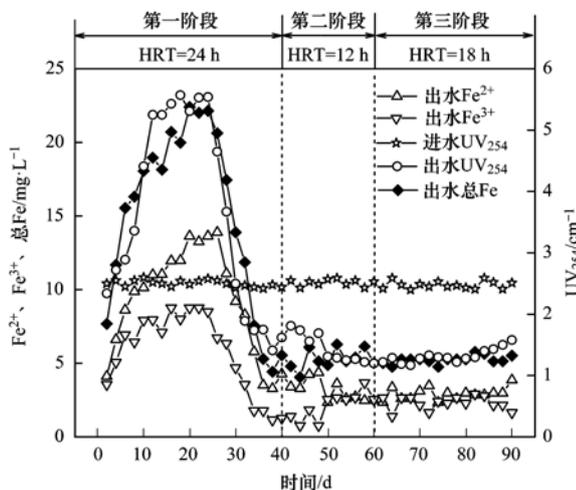


图 6 出水 Fe 离子浓度变化及进出水 UV_{254} 变化

Fig. 6 Variation in the concentration of iron ions in the effluent and evolution of UV_{254} in the influent and effluent

2.4 污泥成分和微生物群落分析

关联硫铁泥的腐蚀结果及微生物群落变化可辅助理解反应过程并对反应器的运行优化具有指导意义. 分别在第 0 和 90 d, 从反应器中提取污泥样品

表 3 污泥样品的能谱分析/%

Table 3 EDS of the sludge samples/%

时间/d	C	O	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
0	17.09	25.13	1.51	2.12	0.25	15.14	0.38	0.99	37.39
90	21.41	38.89	2.10	2.88	0.65	1.93	0.27	0.76	31.11

在第 0 和 90 d 从反应器中提取污泥样品分析微生物群落. 样品的序列组成、OTU 数及微生物群落 α 多样性分析列于表 4 中: 获得了大约 15 863 ~ 32 289 个有效序列, 操作分类单元的数量为 812 ~

进行物理化学性质分析和高通量测序. 从扫描电镜图 7(a) 和图 7(b) 的对比可以看出, 硫铁泥经微生物 90 d 腐蚀氧化作用, 在球状骨料中有扁平状和针状次生矿物晶体形成, 这与 Li 等^[14] 用磁黄铁矿进行反硝化脱氮研究所观察到的现象比较相似. 图 7(c) 和图 7(d) 为污泥样品的 EDS 分析, 对应的元素分析结果如表 3 所示. 很显然, 硫元素的含量从 15.14% 下降到 1.93%, 结合前面的水质指标, 表明硫铁泥中的固相硫化物经微生物氧化转化为溶解性的硫酸盐, 同时释放电子还原硝酸根; 铁元素含量变化不明显, 因为除了启动初期, 整个运行过程中没有铁离子的大量溢出; 污泥中氧元素含量从 25.13% 升高到 38.89%, 这可能是因为有大量二次矿物赤铁矿 (Fe_2O_3) 的形成^[14,38].

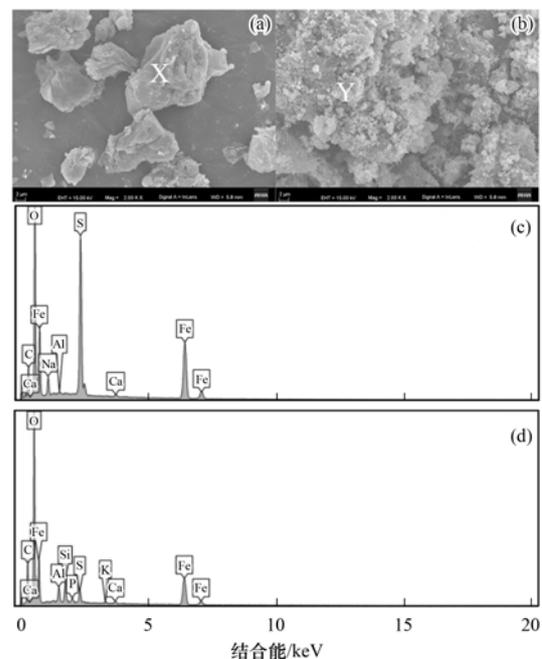


图 7 污泥的扫描电镜图和 X、Y 点的 EDS 谱图

Fig. 7 SEM of the sludge and EDS point analysis of sludge marked X and Y

850; 第 90 d 的 Shannon 指数、PD whole tree 指数和 Simpson 指数明显下降, 说明微生物多样性在减少; 微生物序列组成、OTU 数、多样性和丰度的变化表明随着时间的推移, 反应器中主要功能微生物在选

表 4 样品 OTU、序列组成分析和 α 多样性参数统计Table 4 OUT, sequence composition analysis of the samples, and the α diversity of the statistical parameters

编号	序列数量	OTU 数量	PD whole tree 指数	Chao1 指数	丰度	微生物种	Shannon 指数	Simpson 指数
B1	15 863	812	72	1 033. 15	0.09	812	5.56	0.91
B2	32 289	850	58	1 003. 51	0.21	636	4.45	0.79

择性富集。

基于 SILVA 数据库分类信息,对反应器运行前后污泥样品(B1、B2)的高通量测序数据进行门、属水平上的分类分析。两个样品中门水平上的大量类群(相对丰度大于1)如图8所示。从中可知,反应器接种的初始污泥中以 Proteobacteria 为优势菌群,丰度为 44.39%,其次为 Chloroflexi (21.27%) 和 Chlorobi (17.82%),三者占总群落中的占比接近 90%。此外, Bacteroidetes、Acidobacteria、Planctomycetes、[Thermi]也是初始污泥样品中主要的门类。而稳定运行 90 d 后反应器污泥中优势菌群为 Proteobacteria、Chloroflexi、Firmicutes、Bacteroidetes,丰度分别为 73.22%、13.17%、5.15%、4.17%,它们在总群落中的比例超过 95%。运行初始和结束的污泥最主要的优势门虽均为 Proteobacteria,但其相对丰度存在明显差异,且初始污泥在门水平上的主要类群呈现多样性。这个结果表明脱氮过程中污泥群落结构发生了显著变化。

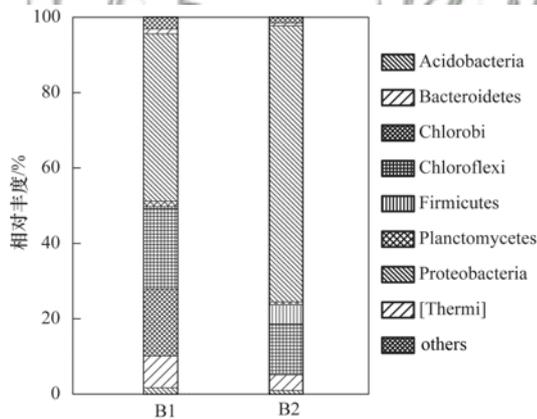


图 8 门水平上群落结构

Fig. 8 Community structure at the phylum level

属分类水平上,初始污泥和反应后污泥大量类群如图9所示。在变形菌门中,初始污泥的优势属类为 *Thiobacillus*,所占比例为 25.73%,其次, *SHD-231*、*Dok59*、*WCHB1-05*、*Sulfurimonas*、*Rubrivivax*、*B-42*、*Diaphorobacter*也是初始污泥样品中的主要属类,其丰度分别为 6.77%、3.10%、4.85%、1.73%、1.49%、1.32%、1.43%。与初始污泥相比,运行 90 d 后污泥的主要属类以 *Thiobacillus* 为

主,所占比例为 51.25%,其次为 *SHD-231*、*Rhodanobacter* 和 *WCHB1-05*,所占比例分别为 6.55%、7.86%和 2.73%。反应器中不同阶段的某些菌属的相对丰度存在一定的差异,如样品中 *Thiobacillus* 和 *Rhodanobacter* 在初始阶段和结束阶段的相对丰度分别为 25.73%、0.06%和 51.25%、7.86%,且初始污泥的主要属类较多样。*Thiobacillus* 为革兰氏阴性细菌,是目前被报道最多的用于还原 NO_3^- -N 的硫氧化细菌,用于硫自养反硝化处理市政污水和地下水中的 NO_3^- -N^[39]; *Rhodanobacter* 是一种生长缓慢、兼性厌氧的革兰氏阴性细菌,在没有氧气的情况下,以硝酸盐、亚硝酸盐或一氧化二氮为电子受体,具有反硝化的能力^[40]。这个结果表明,反应器中的优势菌门为 Proteobacteria,起主要反硝化作用的为 *Thiobacillus*。

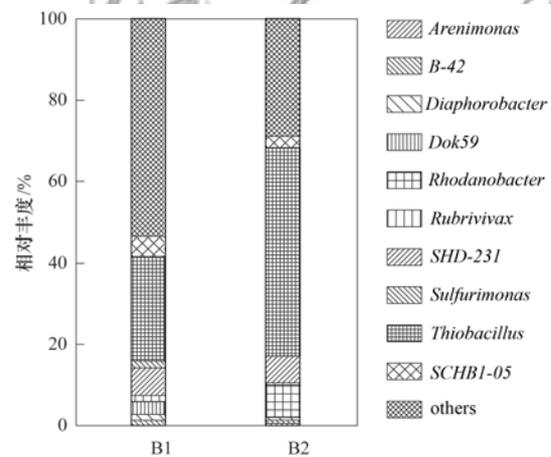


图 9 属水平上群落结构

Fig. 9 Community structure at the genus level

3 结论

(1) 含硫铁化学污泥作为去除 TN 的电子供体的垂直上流式生物悬浮床(UASB 反应器)在稳定运行的 90 d 内,进水 pH 为 7.0 ~ 8.0,反应温度为室温 20 ~ 30℃,进水 TN 70 ~ 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水力停留时间为 18 h,氮负荷达到 4.20 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$,TON 去除率为 93.36%,表现出高效的特征。

(2) 根据不同的进水氮负荷及出水 TN 浓度表明以含硫铁化学污泥作为固相电子供体深度去除焦

化废水二级生物工艺出水中的 TN 是可行的,其去除水体中氮素(NO_3^- -N)的化学计量比(以 N/FeS 计)为 $0.28 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;硝酸盐降解速率快,充足的 HRT 不会造成 NO_2^- -N 的累积,同时副产物硫酸盐产生量少于黄铁矿和硫磺等电子供体,出水 pH 值稳定.含硫铁化学污泥中的固相硫化物经微生物氧化转化为溶解性的硫酸盐,同时释放电子还原硝酸根,有扁平状和针状次生矿物晶体形成.微生物群落结构分析表明,含硫铁化学污泥自养反应器的优势菌种为 Proteobacteria,反应器中存在起主要反硝化作用的 *Thiobacillus*.

(3)含硫废水预处理产生的化学硫铁泥作为反硝化电子供体深度脱氮可以达到以废治废的双赢效果,在实现此类化学污泥的资源化利用的同时,不需要外加碳源、减少固废的处置量,在实际工程应用中表现出综合的环境效应.

参考文献:

- [1] 唐丹琦,王娟,郑天龙,等.聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究[J].环境科学,2014,35(6):2236-2240.
- [2] Li P, Xing W, Zuo J, *et al.* Hydrogenotrophic denitrification for tertiary nitrogen removal from municipal wastewater using membrane diffusion packed-bed bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **144**: 452-459.
- [3] Li P, Zuo J, Xing W, *et al.* Starch/polyvinyl alcohol blended materials used as solid carbon source for tertiary denitrification of secondary effluent [J]. *Journal of Environment Sciences*, 2013, **25**(10): 1972-1979.
- [4] 李斌,郝瑞霞.固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选[J].环境科学,2013,34(4):1428-1434.
- [5] Shen Z Q, Wang J L. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(19): 8835-8838.
- [6] Poutiainen H, Laitinen S, Pradhan S, *et al.* Nitrogen reduction in wastewater treatment using different anox-circulation flow rates and ethanol as a carbon source [J]. *Environmental Technology*, 2010, **31**(6): 617-623.
- [7] Xu G R, Yan Z C, Wang N, *et al.* Ferric coagulant recovered from coagulation sludge and its recycle in chemically enhanced primary treatment [J]. *Water Science & Technology*, 2009, **60**(1): 211-219.
- [8] Xu H B, Scherrenberg S M, van Lier J B. Dissolved oxygen, COD, nitrogen and phosphorus profiles in a continuous sand filter used for WWTP effluent reclamation [J]. *Water Science & Technology*, 2012, **66**(7): 1511-1518.
- [9] Kramer J P, Wouters J W, Noordink M P M, *et al.* Dynamic denitrification of 3, 600 m^3/h sewage effluent by moving bed biofiltration [J]. *Water Science & Technology*, 2000, **41**(4-5): 29-33.
- [10] Vasiliadou I A, Karanasios K A, Pavlou S, *et al.* Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using packed-bed reactors [J]. *Desalination*, 2009, **248**(1): 859-868.
- [11] Ahmed Z, Kim S M, Kim I S, *et al.* Nitrification and denitrification using biofilters packed with sulfur and limestone at a pilot-scale municipal wastewater treatment plant [J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(11): 1271-1278.
- [12] Kong Z, Feng C P, Chen N, *et al.* A soil infiltration system incorporated with sulfur-utilizing autotrophic denitrification (SISSAD) for domestic wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **159**: 272-279.
- [13] Wang S H, Liang P, Wu Z Q, *et al.* Mixed sulfur-iron particles packed reactor for simultaneous advanced removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(1): 415-424.
- [14] Li R H, Morrison L, Collins G, *et al.* Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction [J]. *Water Research*, 2016, **96**: 32-41.
- [15] 袁莹,周伟丽,王晖,等.不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究[J].环境科学,2013,34(5):1835-1844.
- [16] Li H B, Zhou B H, Tian Z Y, *et al.* Efficient biological nitrogen removal by Johannesburg-Sulfur autotrophic denitrification from low COD/TN ratio municipal wastewater at low temperature [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73**(9): 5027-5035.
- [17] 赵晴,杨伟明,王瑶,等.硫化物自养反硝化细菌颗粒污泥及其物化特征[J].环境工程学报,2017,11(6):3884-3890.
- [18] Kong Z, Li L, Feng C P, *et al.* Comparative investigation on integrated vertical-flow biofilters applying sulfur-based and pyrite-based autotrophic denitrification for domestic wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **211**: 125-135.
- [19] Ge H Q, Zhang L S, Batstone D J, *et al.* Impact of iron salt dosage to sewers on downstream anaerobic sludge digesters: sulfide control and methane production [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, **139**(4): 594-601.
- [20] 江峰,林婷婷.硫化物对污水反硝化效率的影响研究[J].广东化工,2013,40(16):134-135,98.
- [21] Zhang L S, Keller J, Yuan Z G. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing [J]. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4123-4132.
- [22] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **250**(1-3): 101-121.
- [23] Brock T D, Od'ea K. Amorphous ferrous sulfide as a reducing agent for culture of anaerobes [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1977, **33**(2): 254-256.
- [24] Gong Y Y, Tang J C, Zhao D Y. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: a review [J]. *Water Research*, 2016, **89**: 309-320.
- [25] Etique M, Zegeye A, Grégoire B, *et al.* Nitrate reduction by mixed iron(II-III) hydroxycarbonate green rust in the presence of phosphate anions: the key parameters influencing the ammonium selectivity [J]. *Water Research*, 2014, **62**: 29-39.
- [26] Wei Y Y, Dai J, Mackey H R, *et al.* The feasibility study of autotrophic denitrification with iron sludge produced for sulfide control [J]. *Water Research*, 2017, **122**: 226-233.
- [27] Liu J, Ou H S, Wei C H, *et al.* Novel multistep physical/chemical and biological integrated system for coking wastewater treatment: technical and economic feasibility [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, **10**: 98-103.
- [28] 曹臣,韦朝海,杨清玉,等.废水处理生物出水中 COD 构成

- 的解析——以焦化废水为例[J]. 环境化学, 2012, **31**(10): 1494-1501.
- [29] 苏晓磊, 刘雪洁, 梁鹏, 等. 硫-硫铁复合床深度脱氮除磷[J]. 化学工业与工程, 2015, **32**(4): 63-67.
- [30] Jørgensen C J, Jacobsen O S, Elberling B, *et al.* Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(13): 4851-4857.
- [31] Torrentó C, Cama J, Urmeneta J, *et al.* Denitrification of groundwater with pyrite and *Thiobacillus denitrificans* [J]. Chemical Geology, 2010, **278**(1-2): 80-91.
- [32] Christianson L, Summerfelt S. Fluidization velocity assessment of commercially available sulfur particles for use in autotrophic denitrification biofilters [J]. Aquacultural Engineering, 2014, **60**: 1-5.
- [33] Liu L H, Koenig A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments [J]. Process Biochemistry, 2002, **37**(8): 885-893.
- [34] Li R, Feng C P, Hu W W, *et al.* Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation[J]. Water Research, 2016, **89**: 171-179.
- [35] Poulin B A, Ryan J N, Aiken G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(17): 10098-10106.
- [36] Chen C M, Dynes J J, Wang J, *et al.* Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(23): 13751-13759.
- [37] Chen C M, Kukkadapu R, Sparks D L. Influence of coprecipitated organic matter on $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ -catalyzed transformation of ferrihydrite: implications for carbon dynamics [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(18): 10927-10936.
- [38] 王丹慧, 张振华, 李萍, 等. Fe_2O_3 H_2S 腐蚀产物的 XPS 研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, **29**(3): 257-260.
- [39] Dopson M, Lindstrom E B. Potential role of *Thiobacillus caldus* in arsenopyrite bioleaching [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, **65**(1): 36-40.
- [40] Madhaiyan M, Poonguzhali S, Saravanan V S, *et al.* *Rhodanobacter glycinis* sp. nov., a yellow-pigmented gammaproteobacterium isolated from the rhizoplane of field-grown soybean[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2014, **64**(6): 2023-2028.



CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)