

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSON的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈苇, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

一种负载功能型微生物的营养缓释填料的制备及性能评价

冯克¹, 徐丹华², 成卓韦^{1*}, 於建明¹, 陈建孟¹

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014; 2. 浙江省天正设计工程有限公司, 杭州 310012)

摘要: 根据乳化交联和吸附固定化原理, 制备了一种负载功能型微生物的营养缓释填料(SC 填料), 并以乙酸丁酯作为模拟废气, 考察了其在生物反应器中的使用效果. 填料理化特性分析结果表明, 该填料孔隙率为 92.6%, 堆积密度为 40.75 kg·m⁻³, 比表面积为 2.45 m²·g⁻¹, 真密度为 551.52 kg·m⁻³; 表面存在大量的 O—H、C=O 等亲水基团, 同时填料内分布氮(N)、磷(P)等营养元素, N 和 P 的释放速率分别为 22.35 mg·(L·d)⁻¹ 和 8.36 mg·(L·d)⁻¹; 微生物负载量(蛋白/填料)为 14.61 mg·g⁻¹, 储藏 7 d 和 30 d 后填料内微生物对乙酸丁酯的去除率 >96%, 表明其储藏稳定性较好. 应用 SC 填料的生物滴滤塔经过 8 d 完成挂膜过程, 在外界不供给营养、不调节循环液 pH 的情况下, 应用 SC 填料的反应器运行性能稳定, 去除率始终保持在 94% 以上, 而采用聚氨酯海绵填料(PU 填料)的生物滴滤塔挂膜期稍长、运行不稳定. 高通量测序表明, 填料制备过程中固定的特定降解菌在整个运行阶段均处于优势地位, 且菌群结构较为稳定, 从而能保证反应器的稳定运行.

关键词: 填料; 营养缓释; 微生物; 结构表征; 性能评价

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0504-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805180

Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation

FENG Ke¹, XU Dan-hua², CHENG Zhuo-wei^{1*}, YU Jian-ming¹, CHEN Jian-meng¹

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang TITAN Design & Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: A nutritional slow-release packing material with function microorganisms (SC) was prepared using emulsification and the cross-linked method. Its potential as packing material in biotrickling filters (BTF) for butyl acetate removal was evaluated. The physicochemical properties show that the packing has a porosity of 92.6%, bulk density of 40.75 kg·m⁻³, surface area of 2.45 m²·g⁻¹, and real density of 551.52 kg·m⁻³. The packing material contains hydrophilic groups (O—H, C=O) on its surface and nutrient elements (N, P), which are distributed uniformly, with release rates of 22.35 and 8.36 mg·(L·d)⁻¹, respectively. The biomass concentration of the packing (protein/packing) is 14.61 mg·g⁻¹. After storage for 7 and 30 d, the microorganisms fixed on the packing material could still remove more than 96% of butyl acetate. The BTF using SC as packings reach stable performance within a short time (8 d) and the removal efficiency is maintained at 94% unless there nutrition is supplied or the pH is adjusted. The BTF with polyurethane as packing material need a longer time to start up and the removal efficiency decreases to 80% under the same operating conditions. High-throughput sequencing analysis shows that the fixed degrading strains are dominant during the whole operation and the microbial structure is more stable, which could sustain the stable removal of butyl acetate in BTF using SC.

Key words: packing material; nutritional slow-release; microorganisms; structure characterization; performance evaluation

近年来, 生物法在挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)处理上突显优势. 它利用微生物自身代谢活动将污染物转化为无害物质, 具有反应条件温和、投资运行费用低、安全性好、无二次污染等优点^[1~3]. 作为生物法的核心部分, 生物填料是微生物附着生长的载体, 不但要提供适宜微生物生长的微环境, 还要能提供微生物生长所必需的营养物质^[4]. 生物填料的性能直接影响了净化性能的优劣和工艺的经济性.

目前常用的生物填料主要有天然有机填料和人工合成填料两类. 天然有机填料主要有树皮、玉米芯、木屑、泥炭等^[5~8], 这些填料富含营养, 但结构不稳定, 长时间使用容易发生填料层塌陷、压实

等问题; 人工合成填料通常由一些无机材料组成, 如鲍尔环、陶粒、聚氨酯泡沫、活性炭颗粒、拉西环等^[9~13], 这些填料不含营养, 容易导致生物活性低、反应器启动时间长等问题.

近年来, 复合填料的研究开发较为活跃, 它能够有效弥补单一填料的缺陷, 从而能有效提高净化系统的去除性能. Gaudin 等^[14]利用尿素、碳酸钙、磷酸和有机黏结剂等材料制备了一种新型复合填料

收稿日期: 2018-05-22; 修订日期: 2018-07-23

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ17E080001); 浙江省育才工程项目(2016YCGC014)

作者简介: 冯克(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物转化与生物净化, E-mail: fengke0912@zjut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: zwcheng@zjut.edu.cn

UP20, pH 缓冲能力强、持水性好, 并具备营养缓释功能, 处理系统对 H_2S 的去除效率达到 93% 以上, 性能明显优于采用松树皮作为填料的处理系统. 王家德等^[15]利用低水溶性的有机矿粉、网状纤维和高分子黏结剂等材料制得新型复合填料, 能在潮湿环境中保持良好的黏结强度, 同时也具有营养缓释功能, 系统停运 12 d 后只需 2 d 就能恢复性能, 而采用聚氨酯泡沫为填料的净化系统停运 2 d 后则需 6 d. 王国惠等^[16]将腐殖酸干基、复合肥、硅酸盐、磷酸盐等营养物质按一定比例包被到陶粒表面制得营养包被生物填料, 当 SO_2 进气负荷低于 $120 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ 时去除效率 100%.

本研究提出了一种负载功能型微生物同时具备营养缓释功能的复合填料制备方法. 通过选择凝胶型材料制备填料骨架, 将微生物生长所需的无机营养元素分散于凝胶材料中, 再将特征高效降解菌负载于该骨架上, 从而获得负载功能型微生物的营养缓释填料. 对该填料的基本理化性能进行了考察, 分析了其营养缓释性能和负载的微生物活性, 并以乙酸丁酯作为模拟废气源, 考察了填充该新型填料的生物反应器净化性能.

1 材料与方法

1.1 菌株来源及培养基组成

真菌 *Aspergillus fumigates* HD2 及细菌 *Ralstonia pickettii* L2 均由本实验室筛选获得, 它们在中国典型微生物保藏中心的编号分别为 CCTCC NO. M 2014531 和 M 209250.

无机盐培养基: $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $9.42 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, KH_2PO_4 $2.34 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NaNO_3 $1.70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4Cl $9.80 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2.03 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $1.11 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, FeCl_3 $1.62 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 微量元素母液 5 mL (ZnCl_2 88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, KI 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_3BO_3 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), pH 7.0 ~ 7.2; 110℃ 灭菌 40 min.

马铃薯葡萄糖琼脂平板培养基: 土豆 200 g, 葡萄糖 20 g, 琼脂 18 g, 蒸馏水 1 L, 121℃ 灭菌 20 min.

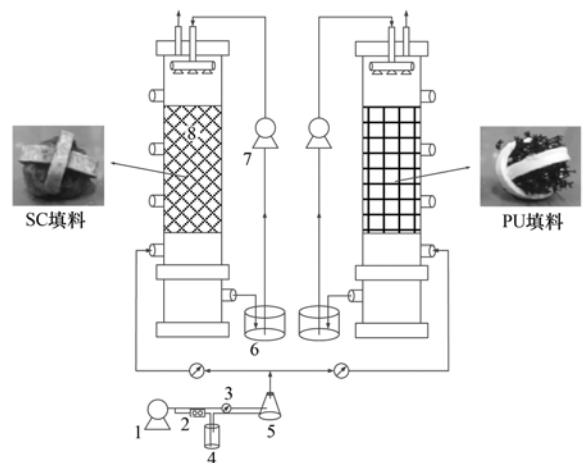
LB 培养基: 蛋白胨 10 g, 酵母膏 5 g, NaCl 5 g, 蒸馏水 1 L, 琼脂 18 g, pH 7.0 ~ 7.2, 121℃ 灭菌 20 min.

1.2 填料制备

负载功能型微生物的营养缓释填料(SC 填料)为球形填料, 外径 15 mm, 主要由聚乙烯圆环和海藻酸钠支架两部分组成, 如图 1 所示. 制备步骤如

下: ①将海藻酸钠溶于无机盐溶液中, 制得无色透明混合无机营养元素的 1.5% 海藻酸钠溶液, 4℃ 冷冻 12 h; ②往上述溶液中加入适量 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液, 4℃ 冷冻反应 72 h 后获得海藻酸盐凝胶; ③将上述凝胶 -80℃ 冷冻 12 h (冷冻升华除去冰形成丰富的孔结构)、干燥 48 h 制得 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 多孔立方体填料支架; ④将功能微生物进行扩培, 菌株 *Ralstonia pickettii* L2 采用 LB 液体扩大培养, 碳源采用乙酸丁酯. 培养结束后, 将上述培养液离心后获得菌体, 然后添加灭菌后的无机盐清洗 2 ~ 3 遍, 离心取沉淀, 最后添加少量灭菌的无机盐, 轻微振荡后得到浓缩菌液. 菌株 *Aspergillus fumigates* HD-2 活化后接种于加有乙酸丁酯的改良型马铃薯葡萄糖琼脂平板培养基, 培养 3 ~ 5 d 后, 获得大量孢子. 两者 1:1 混合制得孢子粉和浓缩菌液的混合菌液; ⑤将填料支架浸泡于混合菌液振荡 60 min, 去除表面未牢固吸附的菌体, 30℃ 风干 24 h. 最后将其填充于外径 15 mm 聚乙烯圆环制成的球形架内. 圆环保证了填料的机械强度要求, 并起到支撑作用; 凝胶支架则含有丰富的无机营养元素, 主要起营养缓释作用.

聚氨酯海绵填料(PU 填料)是球形填料, 外径 15 mm, 主要由外径 15 mm 的聚乙烯圆环和 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的孔径 2.5PPC (PPC = 孔数/cm) 立方体醚型聚氨酯海绵填料组成.



1. 空气泵; 2. 质量流量计; 3. 玻璃转子流量计;

4. 底物罐; 5. 气体混合瓶; 6. 循环液; 7. 蠕动泵; 8. 填料层

图 1 SC 填料外形和填料性能测试装置

Fig. 1 Appearance of SC and device for the performance evaluation

1.3 填料性能测试装置

填料性能测试装置采用生物滴滤塔装置 (biotrickling filter, BTF), 主体结构由有机玻璃加工而成, 包括布水器、填料层以及循环液储罐, BTF 高 1 150 mm, 内径 120 mm, 填料层高度 400 mm, 工艺流程如图 1 所示. 填料层沿塔高方向设置

2 个填料取样口和 2 个气体采样口, 模拟废气由乙酸丁酯和空气充分混合而成, 由底部进入 BTF, 进口乙酸丁酯浓度 $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 空床停留时间 90 s. 同时以普通聚氨酯填料 (PU) 填充于相同的 BTF 中作为对比.

两反应器在挂膜时均采用特征降解菌和驯化的

活性污泥方式. 为保证接种挂膜条件一致, SC 填料中所含的生物量与降解菌液生物量含量基本相同. 接种用活性污泥为以乙酸丁酯为碳源驯化曝气一周后所得, 培养液采用无机盐培养基.

填料性能测试分 4 个阶段进行, 各阶段运行参数如表 1 所示.

表 1 生物滴滤塔运行条件

Table 1 Operating conditions for BTF

阶段	天数/d	进气浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	停留时间/s	循环液	是否调节 pH
I	0 ~ 11	100 ~ 200	90	无机盐	调节
II	11 ~ 31	200 ~ 300	90	去离子水	调节
III	31 ~ 44	250 ~ 300	90	去离子水	不调节
IV	44 ~ 59	100 ~ 300	90	去离子水	调节

1.4 填料特性表征

比表面积及孔径测定: 采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2010 型物理吸附仪. 在液氮温度 (77 K) 下由 N_2 吸附法测得 BET 比表面积并根据吸附-脱附计算孔径.

溶出率测定: 采用淋溶法测定^[17]. 淋溶实验在高 220 mm、内径 40 mm 的有机玻璃柱内进行, 利用蠕动泵 (转速 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 循环喷淋去离子水, 间隔一定时间取出全部填料样品称量. 每次称重前停止喷淋 30 min 以上, 确保填料不再滴水, 测定计算填料淋溶质量损失.

溶解性营养缓释测定: 采用淋溶法测定. 称取适量填料样品置于有机玻璃柱内, 喷淋去离子水, 收集填料层滤出液, 每隔一段时间测定滤出液中总氮和总磷含量. 总氮和总磷测定分别根据《水质总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 和《水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-89).

填料表面基团分析: 采用型号 Nicolet6700 (美国 Thermo 公司) 的傅里叶红外光谱仪进行表面基团分析, 测试范围为 $4000 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} .

填料微观形貌及 EDX 分析: 采用 Hitachi 公司生产的 Hitachi SU8010 高分辨冷场发射扫描电子显微镜对填料表面形貌进行测定, 扫描前进行喷金处理, 并采用 Oxford (英国牛津)-AZtecX-Max80 能谱仪对样品截面进行能谱点扫描分析, 加速电压和放大倍数分别为 15 kV 和 5 kV.

1.5 其他分析方法

生物量测定: 以蛋白含量表征生物量, 蛋白含量采用 Folin-酚法测定^[18].

高通量测序: 生物膜总 DNA 提取、PCR 扩增步骤、PCR 产物均委托美吉生物 (上海) 有限公司进行高通量测序分析工作.

乙酸丁酯分析: 采用 Agilent6890 气相色谱仪进

行分析, 色谱柱为 HP-Innowax 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$). 进样口温度、检测器 (FID) 和柱温分别为 210、200 和 90°C , 色谱柱流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 气体样品进样量 $800 \mu\text{L}$. 载气为 N_2 (总流量 $33.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 分流比为 15:1.

2 结果与讨论

2.1 填料结构特性分析

2.1.1 基本物理特性

SC 填料和一些常见生物填料的物理特性参数如表 2 所示. SC 填料的堆积密度为 $40.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 与聚氨酯填料 (PU) 相近, 相比于 UP20 和 PVA, 密度相对小很多; SC 填料真密度仅为 $551.52 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 比表面积为 $2.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与陶粒相近, 大于 UP20. 这些特性参数表明 SC 填料满足质轻、堆积密度小、比表面积大等填料所要具备的基本特性. 同时吸水性测试表明, SC 填料吸水率能达到 165.72%, 在运行过程中能维持一定量的水分, 为微生物生长提供所需的环境.

2.1.2 表面基团分析

图 2 为 SC 填料的 FT-IR 图. 818.6、1594.0 和

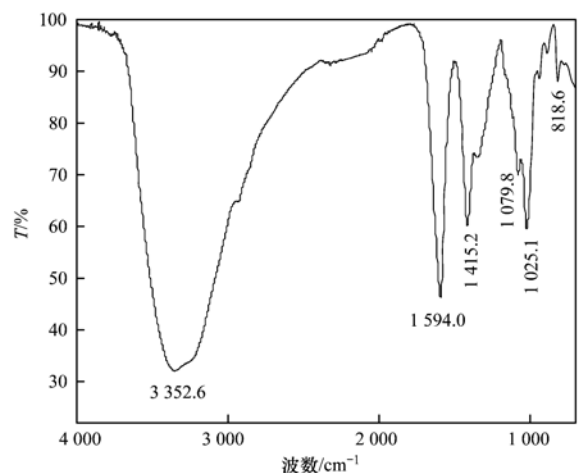


图 2 SC 填料表面的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR image of the SC surface

3 352.6 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C—C 的伸缩振动峰、C=O 的伸缩振动峰和缔合 O—H 的伸缩振动峰,表明 SC 填料表面存在这些官能团(O—H、—C—C—和 C=O)。一些研究表明材料表面引入极性基团 O—H、C=O 等,能够提高材料的表面亲水性^[22],同时促进微

生物在材料表面黏附^[23]。李磊等^[24]利用葡萄糖接枝发泡法制备了亲水性聚合物多孔载体,高孔隙率、高亲水性和外加营养元素均有利于微生物负载及生长。SC 填料表面存在一些极性基团,表明其具有良好的亲水性,适合微生物附着生长。

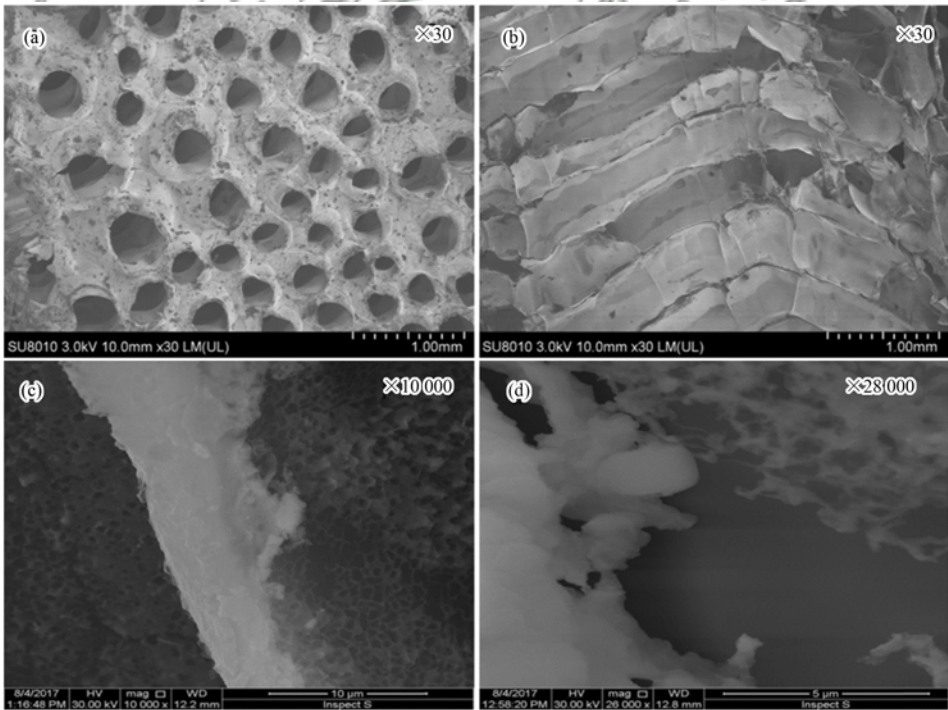
表 2 填料的基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of different packing materials					
项目	尺寸大小 /mm	堆积密度 /kg·m ⁻³	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔隙率 /%	主要组成
烧结陶粒 ^[19]	Φ1~3	581.9	2.40	44.12	剩余污泥、粉煤灰和粘土等
PU 填料 ^[20]	Φ14~18	35	4.43	97	高分子合成材料、三维结构聚氨酯泡沫(PU 泡沫)塑料等
UP20 ^[14]	Φ7×15	920	<1	—	尿素、碳酸钙、磷酸和有机粘结剂等材料
PVA ^[21]	Φ4.0	692	—	—	聚乙烯醇粉末、泥炭和硼酸水溶液等
缓释填料 ^[15]	50×50×50	164.3	—	88±1	高分子胶黏剂、改性有机矿粉、碳酸钙及立体网状纤维等材料
SC 填料	Φ15	40.75	2.45	92.6	见 1.2 节

2.1.3 表面微观结构和元素分析

图 3 为 SC 填料使用前和淋溶 20 d 后的表面 SEM 照片。从中可见,SC 填料[图 3(a)]表面粗糙,具备多孔结构,而且 Ca²⁺与海藻酸钠反应后形成的孔道竖直贯通[图 3(b)],有利于微生物附着

生长及营养元素的释放传递。淋溶 20 d 后,填料表面粗糙度明显增加,出现许多坑洞[图 3(c)、3(d)],这可能是 SC 填料中的营养成分缓慢释放后形成的,同时这些坑洞能增大填料的比表面积,更利于微生物附着生长。



(a)、(b)和(c)、(d)分别为 SC 填料使用前和淋溶 20 d 后

图 3 SC 填料的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of the SC

SC 与普通 PU 填料表面元素含量分析结果如表 3 所示。可以明显发现 SC 填料内含有 N、P、K 营养元素,而 PU 填料并不含有这些元素,说明制备过程中 N、P 等营养元素已成功被负载至填料中。经计算,制备的 SC 填料中 N 和 P 营养含量分别为 11.56 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 3.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,通过比较 SC

填料横截面和纵截面上元素分布,可以发现横截面上孔洞间区域 Na 含量(24.41%)要高于 Ca 含量(6.86%),而纵截面上孔道面上的 Ca 含量(32.34%)要高于 Na 含量(17.85%),这也证明了 CaCl_2 在与海藻酸钠发生交联反应时, Ca^{2+} 会与 Na^+ 发生置换并留下竖直贯通的孔道^[25]。

表 3 SC 填料表面元素分析¹⁾

Table 3 Element analysis of the SC surface

元素	SC 填料横截面		SC 填料纵截面		元素	PU 填料	
	A/%	B/%	A/%	B/%		A/%	B/%
N	18.19	0.72	17.35	1.03	C	67.59	0.91
Na	24.41	0.26	6.86	0.16	O	29.29	0.92
P	4.98	0.10	2.01	0.12	Al	3.13	0.18
Cl	33.27	0.33	38.51	0.54			
K	1.30	0.07	2.93	0.14			
Ca	17.85	0.21	32.34	0.48			
总量	100		100		总量	100	

1) A 为元素所占质量分数, B 为质量分数的相对标准偏差

2.2 填料缓释性能评价

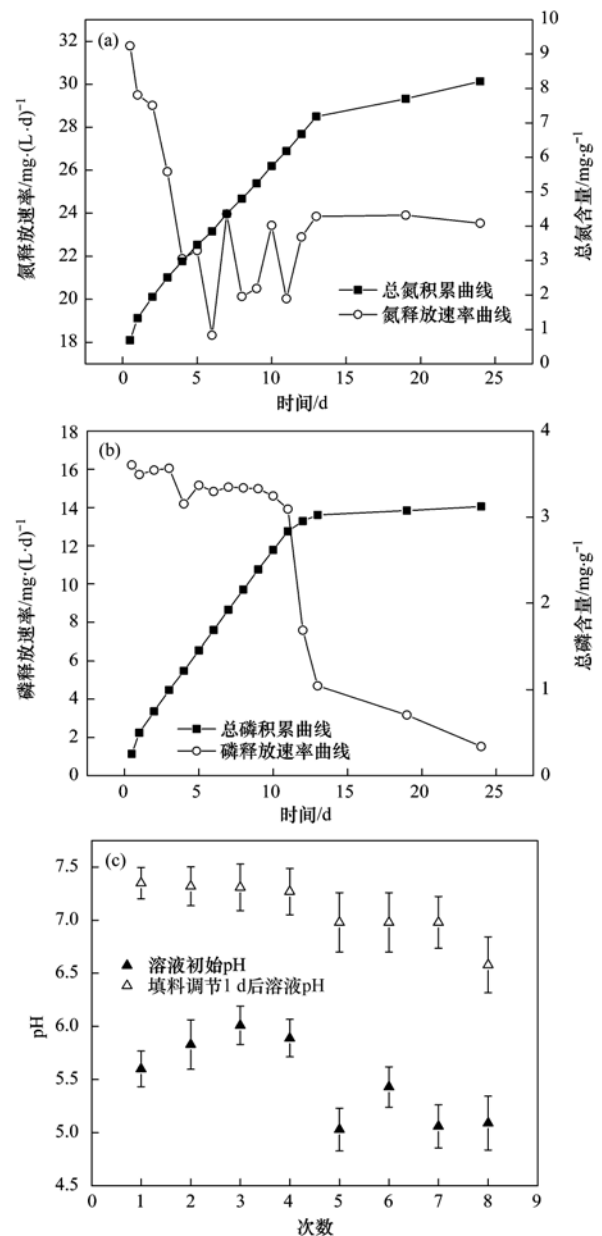
图 4 为 SC 填料的总磷和总氮释放性能评价。从图 4(a) 中可以发现, SC 填料在初期 N 释放速率较快并不断下降, 但随着时间延长 N 释放速率逐渐保持稳定。经过 24 d 填料所释放 N 含量达到了 $8.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在制备时所添加营养源 N 含量为 $11.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 实现了 71.02% 的总氮释放, 氮平均释放速率为 $22.35 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。相比较于王家德等^[15]所制备的缓释复合生物填料(经过 8 次浸提, 氮源累积释放率为 5.58%, 累积释放量为 $0.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), SC 填料氮源释放效果较好。

图 4(b) 为 SC 填料总磷释放情况。SC 填料在初期能够保持较稳定的速度缓慢释放 P, 随着时间延长, P 释放速率逐渐降低并保持稳定。经过 24 d 喷淋, 填料所释放 P 含量达到了 $3.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在制备时所添加营养源 P 含量为 $3.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 实现了 90.43% 的总磷释放, 磷平均释放速率为 $8.35 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。SC 填料的营养缓释与使用过程中的喷淋强度有关, 淋溶实验中采用的喷淋强度较大, 使得 SC 填料内营养释放速率较快, 而在实际生物滤塔中喷淋强度较小, 可预见 SC 填料可释放的营养元素能维持较长时间。

微生物代谢有机物的过程中会产生酸性物质, 使其周围环境处于弱酸性, 因此考察了 SC 填料在弱酸性环境下对溶液 pH 的缓冲性能, 结果如图 4(c) 所示。可以看出, SC 填料在弱酸性环境下能释放具有 pH 调节功能的缓冲物质, 能将弱酸性溶液的 pH 调节至中性左右, 并能实现多个循环。以上结果表明, SC 填料在使用过程中能够实现对周围弱酸性环境 pH 的调控, 使 pH 保持中性, 为微生物生长提供适宜的 pH 环境。

2.3 负载功能型微生物储藏稳定性分析

填料所负载的功能型微生物的多少会影响后续生物滤塔的净化性能。考察了 SC 填料室温储存 0、7 和 30 d 后所负载的生物蛋白含量和降解活性, 以



(a) 和 (b) 分别为总氮和总磷的释放曲线;
(c) 弱酸性环境下 SC 填料对溶液 pH 调节曲线

图 4 SC 填料 N、P 释放曲线和 pH 调节曲线

Fig. 4 Release curve of elements (N and P) and pH adjustment curve by SC

此来表征 SC 填料所负载微生物的储藏稳定性. 结果如表 4 所示.

从表 4 可以看出在 SC 填料刚刚制备好时单位填料的蛋白含量(蛋白/填料)在 $14.61\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,分

表 4 单位填料蛋白含量和降解活性的变化		
Table 4 Changes in the protein content and degradation activity per unit of packing material		
时间/d	蛋白含量(蛋白/填料) / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	乙酸丁酯平均降解速率 / $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$
0	14.61	4.89
7	12.51	4.76
30	11.57	4.69

别经过 7 d 和 30 d 存放后单位填料的蛋白含量(蛋白/填料)仅仅降为 $12.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 储藏了 7 d 和 30 d 的 SC 填料上的微生物对于乙酸丁酯的降解活性分别仅下降了 2.66% 和 4.09%, 说明 SC 填料对其上所负载的微生物具有一定的保护作用, 存储一段时间后仍能够正常使用, 负载微生物的生物量和降解活性并没有受到很大的影响.

2.4 填料运行性能评价

2.4.1 运行性能分析

通过测定两个 BTF 运行期间污染物的进出口浓度来考察反应器运行性能, 结果如图 5 所示.

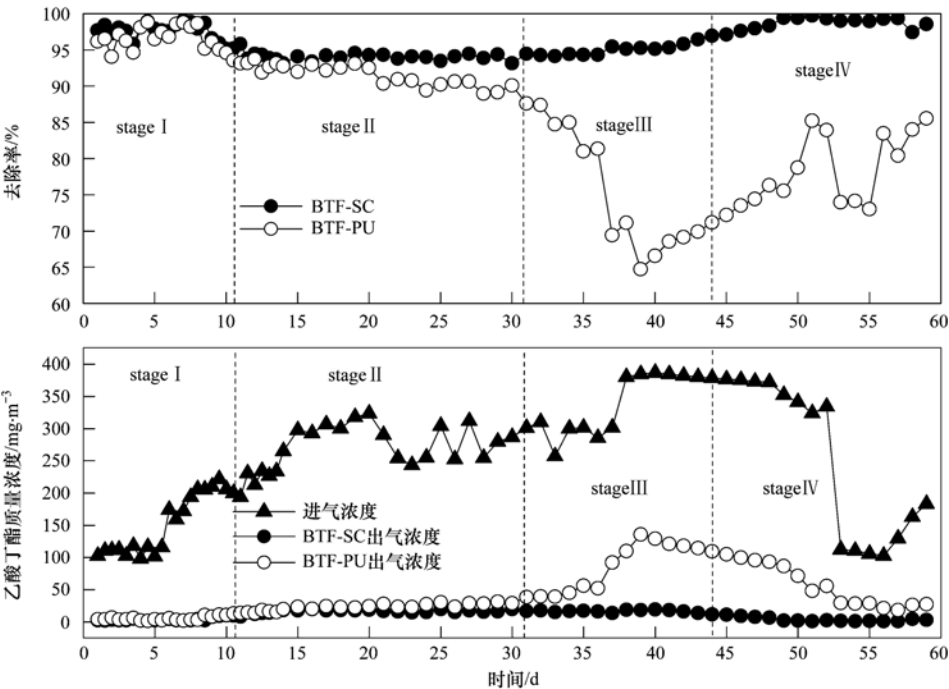
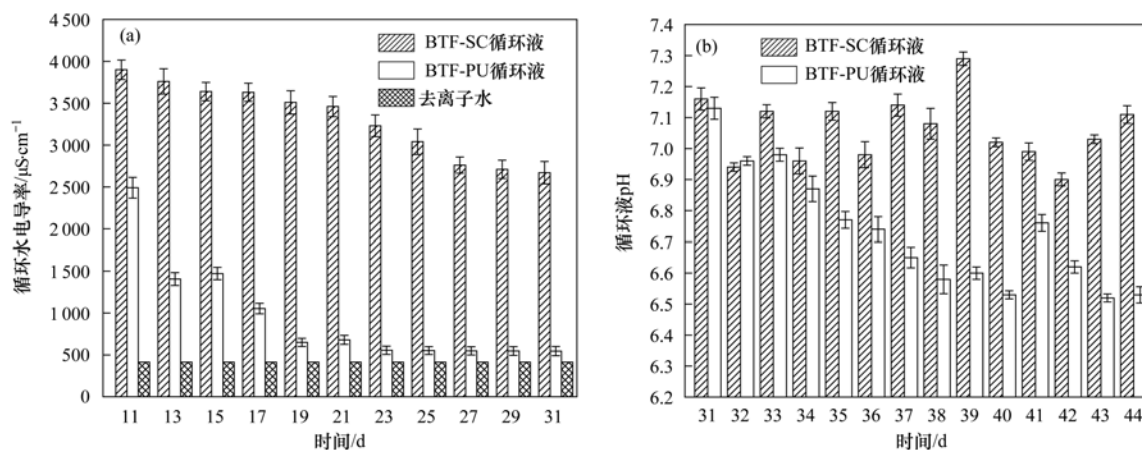


图 5 反应器运行性能曲线
Fig. 5 Operation performances of the two biofilters

挂膜期去除效率和时间是评价生物净化工艺的主要指标^[26]. 反应器启动阶段进出口乙酸丁酯浓度如图 5 中 Stage I 所示. 两反应器在接种微生物后 3 d 左右便达到了较高的去除效率, 但不稳定, 其中填充 SC 填料的滤塔在第 8 d 停止了波动, 去除效率稳定在 98%, 而填充 PU 填料的滤塔则在第 10 d 才停止波动, 去除效率稳定在 98%, 至此认为两塔均完成了挂膜阶段. 从上述结果可以发现, 两塔在挂膜启动阶段去除性能并没有明显差异, 挂膜完成时间前者稍短于后者. 相比较于陈东之等^[10]所采用的 PU 填料接种活性污泥进行挂膜的生物滴滤塔(启动时间为 35 d)、陈文和等^[11]采用陶粒作为填料的生物滤塔(启动时间为 14 d), 采用 SC 填料的生物滤塔启动时间短. 这可能是因为 SC 填料不仅含有特征降解菌, 还具备丰富的孔结构及竖直贯通孔道, 有利于微生物附着生长和营养物质的

传递.

在完成挂膜后, 将循环液更换为去离子水进行喷淋, 并调节循环液 pH, 该时期反应器进出口乙酸丁酯浓度如图 5 中 Stage II 所示. 两反应器在更换去离子水进行喷淋后, 去除效率均有降低, 但是随着时间的推移, 采用 SC 填料的滤塔逐渐保持稳定, 最终去除效率稳定在 94%, 而采用 PU 填料的滤塔去除效率则持续降低, 最后稳定在 91%. 上述结果说明, 当采用去离子水喷淋, 此时无外界营养供给, 而 SC 填料在运行过程中能够缓慢释放营养供微生物生长, 能较好地维持反应器稳定运行和较高的去除效率; 此时 PU 填料则不能提供无机营养元素, 导致反应器运行不稳定, 去除性能降低. 通过测定循环液的电导率[图 6(a)], 两塔循环液电导率均有降低, 但采用 SC 填料的滤塔循环液电导率仍保持在较高水平($3\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 采用 PU 填料



(a) 阶段Ⅱ反应器循环液电导率随时间变化; (b) 阶段Ⅲ反应器循环液 pH 随时间变化

图 6 反应器循环液电导率及 pH 变化曲线

Fig. 6 Variation of the conductivity and pH of the circulating fluid during the operation

的滤塔循环液电导率则不断降低至 $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右, 最终接近于实验室自制去离子水 ($413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 说明 SC 填料在运行过程中能够缓慢释放营养, 维持反应器正常运行, 而普通 PU 填料则无营养供给. 在第Ⅲ阶段, 仍采用去离子水进行喷淋, 但不调节循环液 pH, 该时期反应器进出口乙酸丁酯浓度如图 5 中 Stage Ⅲ所示. 两反应器在 pH 不调节的情况下, 采用 SC 填料的滤塔仍能稳定运行, 去除效率保持在 94%, 而采用 PU 填料的滤塔去除效率则不断降低, 与 SC 填料的滤塔的差距逐渐拉大, 最终稳定在 80%. 通过测定循环液 pH [图 6 (b)], 可以看出反应器内污染物不断被降解为酸性物质的情况下, 采用 SC 填料的滤塔循环液 pH 始终保持在中性, 为塔内微生物的生长提供了良好的 pH 环境, 而采用 PU 填料的滤塔循环液 pH 不断降低, 进而影响塔内微生物的生长. 上述结果说明 SC 填料在不调节循环液 pH 的情况下, 能够自身缓慢释放一些具有 pH 缓冲性能的物质, 保持适宜的 pH 环境 (近似中性), 进而较好地维持微生物的活性和反应器稳定运行性能, 但 PU 填料自身无缓冲物质释放, 反应器内 pH 不断降低直至弱酸性或酸性, 导致反应器运行不稳定, 对乙酸丁酯的去除效率不断下降.

在第Ⅳ阶段, 仍采用去离子水进行喷淋, 但调节循环液 pH, 该时期反应器进出口乙酸丁酯浓度如图 5 中 Stage Ⅳ所示. 两反应器在外界调节循环液 pH 时, 采用 PU 填料的滤塔去除效率则不断提高, 反应器性能得到回复, 表明本研究中的特征微生物进行废气净化的反应需要在中性环境下进行. 同时该阶段后期乙酸丁酯的进气浓度受环境气温的影响出现较大的波动, 对比两反应器的去除效果可以发现, 采用 SC 填料的滤塔去除效率很稳定, 且

在低浓度下表现出极高的去除效果, 接近于 100%, 而采用 PU 填料的滤塔去除效率出现较大的波动. 上述结果表明, 采用 SC 填料的滤塔具有更好的运行稳定性, 去除性能不随进气浓度的改变而出现较大的波动.

2.4.2 反应器生物蛋白量变化情况

取阶段Ⅰ~Ⅳ最后 1 d 的填料测定单位填料负载蛋白量, 对生物量进行了表征. BTF-SC 在挂膜结束后 (即阶段Ⅰ) SC 填料负载的蛋白含量 (蛋白/填料) 为 $25.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于 BTF-PU ($17.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). 阶段Ⅱ~Ⅳ结束后 SC 填料和 PU 填料上负载的蛋白含量 (蛋白/填料) 分别为 27.90、27.19、27.66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 20.91、21.60 和 23.26 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这些数据均表明反应器运行各阶段 SC 填料负载的蛋白含量均高于 PU 填料, 从侧面说明采用 SC 填料的 BTF 内微生物含量高于采用 PU 填料的 BTF.

2.4.3 微生物群落分析

图 7(a) 显示了真菌在目水平上的相对丰度, BTF-SC 各阶段均以 Chaetothyriales (刺盾霉目) 和 Eurotiales (散囊菌目) 为主. 前期填料制备过程中固定的真菌 *Aspergillus fumigatus* 属于 Eurotiales 目, 说明在整个运行阶段该真菌可能是 BTF 内优势菌. 此外, 据报道属于 Chaetothyriales 目中外瓶霉属的 *Exophiala lecani-corn* (CBS 02400) 也具有降解酯类物质的能力^[27]. 而反应器 BTF-PU 除了挂膜期以 Chaetothyriales 和 Eurotiales 为主, 其他阶段皆以 Chaetothyriales 和 Hypocreales 为主. 特别是随着运行过程中循环液营养含量和 pH 不断降低, 虽然两个反应器内 Eurotiales 目的相对丰度均有所降低, 但 BTF-SC 中 Eurotiales 目的相对丰度明显高于 BTF-PU, 这可能是因为 SC 填料具有营养缓释和 pH 调节能力, 能够为 *Aspergillus fumigatus* 生长提供

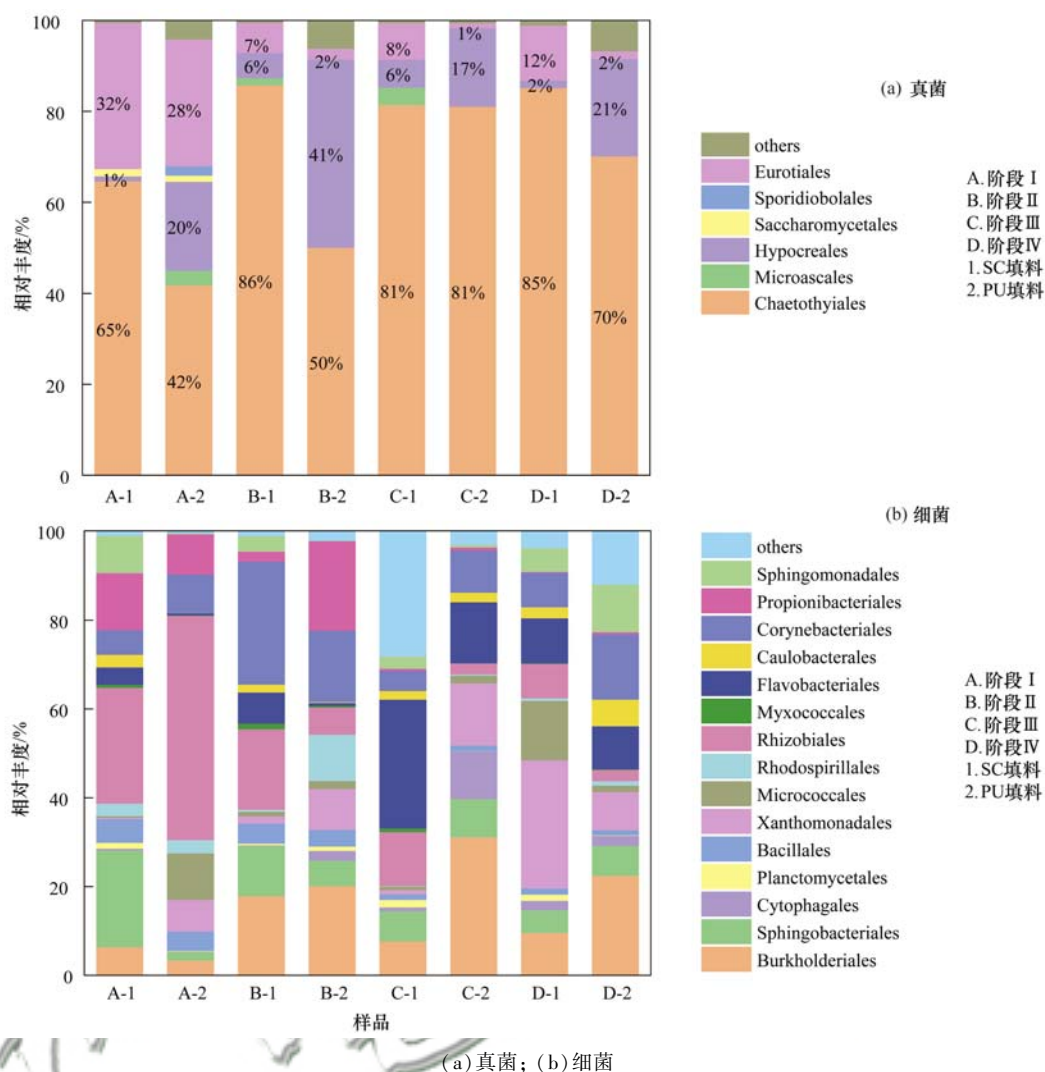


图7 填料中真菌和细菌在目水平上相对丰度分布

Fig. 7 Distribution of the relative abundance of fungi and bacteria at the order level

较稳定的环境. BTF-SC 中 Cheatothyriales 的相对丰度均高于 BTF-PU, 进一步说明, 通过 SC 填料的缓释作用能够保证反应器对乙酸丁酯的去除能力, 这与反应器实际运行效果一致.

不同阶段填料细菌群落中目水平的分布状况如图 7(b) 所示. 两个塔在运行前期群落主要分布在 Burkholderiales (伯克氏菌目)、Sphingobacteriales (鞘脂杆菌目)、Rhizobiales (根瘤菌目)、Corynebacteriales (棒杆菌目)、Flavobacteriales (黄杆菌目) 等目中. 随着反应器的运行, 反应器内细菌群落逐渐发生变化, 但 BTF-SC 中的菌落结构较 BTF-PU 稳定. 由于填料制备过程中固定的细菌 *Ralstonia pickettii* 属于 Burkholderiales 目, 因此对该目中的菌属进一步分析. 在整个运行阶段, 尤其是在稳定期 III (反应器未进行 pH 调节), BTF-PU 中 pH 呈弱酸, *Acidovorax* (食酸菌属) 突然急剧增多并成为优势菌, 这可能是在 Stage III BTF-PU 对乙酸丁酯去除效率突然降低的原因. 而此时 BTF-SC 仍

能保持较好的去除能力, 说明 SC 填料自身能够缓慢释放一些具有 pH 缓冲性能的物质, 维持反应器适宜的 pH 环境 (近似中性), 为具有乙酸丁酯降解能力的细菌提供合适的生长环境, 从而维持反应器稳定运行.

3 结论

(1) SC 填料平均尺寸 $\Phi 15$ mm, 堆积密度 $40.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 比表面积 $2.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔隙率 92.6%. 填料表面存在大量 O—H、C=O 等亲水基团, 有利于微生物附着生长.

(2) SC 填料内均匀分布 N、P 等营养元素, 在使用过程中能被缓慢释放; 该填料在酸性或弱酸性条件下能够保持较好稳定性, 能对环境 pH 进行调节.

(3) 应用 SC 填料的反应器经过 8 d 完成挂膜过程, 而 PU 填料需要 10 d; 在外界不供给营养、不调节循环液 pH 的情况下, 采用 SC 填料的反应器

运行性能稳定,去除率始终保持在94%以上,而采用PU填料的反应器运行性能持续下降,去除率降至80%.

参考文献:

- [1] Lebrero R, Rodríguez E, Estrada J M, *et al.* Odor abatement in biotrickling filters: effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **109**: 38-45.
- [2] Kennes C. Biotechniques for air pollution control and bioenergy [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, **87**(6): 723-724.
- [3] Liu D Z, Andreasen R R, Poulsen T G, *et al.* A comparative study of mass transfer coefficients of reduced volatile sulfur compounds for biotrickling filter packing materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 209-221.
- [4] 朱仁成. 负载功能微生物缓释复合填料的制备及性能评价[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [5] Zhu R C, Li S Y, Wu Z J, *et al.* Performance evaluation of a slow-release packing material-embedded functional microorganisms for biofiltration[J]. *Environmental Technology*, 2017, **38**(8): 945-955.
- [6] Natarajan R, Jamila A S, Viswanathan S. Performance evaluation and kinetic studies on removal of benzene in up-flow tree bark based biofilter[J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2015, **21**(4): 537-545.
- [7] Delebarre A, Andres Y, Pellerano M, *et al.* Biofiltration of volatile organic compounds by a fluidized bed of sawdust[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2007, **5**(1), doi: 10.2202/1542-6580.1402.
- [8] Dumont E, Da Silva Cabral F, Le Cloirec P, *et al.* Biofiltration using peat and a nutritional synthetic packing material: influence of the packing configuration on H₂S removal[J]. *Environmental Technology*, 2013, **34**(9): 1123-1129.
- [9] 龙向宇, 谢军, 唐然, 等. 珊瑚砂和陶粒填料曝气生物滤池处理生活污水的对比[J]. *中国给水排水*, 2017, **33**(15): 20-24.
- Long X Y, Xie J, Tang R, *et al.* Comparative study on coral sand and ceramsite BAF for treating domestic wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, **33**(15): 20-24.
- [10] 陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 等. 生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3168-3174.
- Chen D Z, Miao X P, Ouyang D J, *et al.* Removal of waste gas containing mixed chlorinated hydrocarbons by the biotrickling filter[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3168-3174.
- [11] 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 等. 高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 377-383.
- Chen W H, Deng M J, Luo H, *et al.* Treatment of flue gas from sludge drying process by a thermophilic biofilter [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 377-383.
- [12] 范军辉, 郝瑞霞, 李萌, 等. 基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4275-4281.
- Fan J H, Hao R X, Li M, *et al.* Phosphorus removal mechanism of sulfur/sponge iron composite fillers based on denitrification [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4275-4281.
- [13] 梅瑜, 成卓韦, 王家德, 等. 新型生物滴滤填料性能评价[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4661-4668.
- Mei Y, Cheng Z W, Wang J D, *et al.* Performance evaluation of three novel biotrickling packings [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4661-4668.
- [14] Gaudin F, Andres Y, Le Cloirec P. Packing material formulation for odorous emission biofiltration [J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(6): 958-966.
- [15] 王家德, 金顺利, 陈建孟, 等. 一种缓释复合生物填料性能评价[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(12): 1874-1879.
- [16] 王国惠, 王莉娟, 孙绍棠. 营养包被生物填料特性及脱硫效果研究[J]. *广东化工*, 2015, **42**(17): 1-2.
- [17] 徐和昌, 黄沛成, 武冠英. 包膜肥料释放养分速度的测定[J]. *北京化工学院学报(自然科学版)*, 1994, **21**(3): 33-37, 48.
- [18] 陈毓荃. 生化化学实验方法和技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 183-186.
- [19] 周靖淳. 免烧及烧结污泥陶粒滤料的开发及应用技术研究[D]. 湖北: 武汉大学, 2017. 10-16.
- [20] 陈建孟, 王家德, 王毓仁, 等. 一种废气处理用生物填料[P]. 中国专利: CN 1935332A, 2007-03-28.
- [21] Chan W C, Lu M C. A new type synthetic filter material for biofilter: preparation and its characteristic analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, **13**(1): 7-17.
- [22] Gjaltema A, Van Der Marel N, Van Loosdrecht M C, *et al.* Adhesion and biofilm development on suspended carriers in airlift reactors: hydrodynamic conditions versus surface characteristics [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2015, **55**(6): 880-889.
- [23] 管建均, 高长有, 沈家骢. 细胞相容性聚氨酯的合成及其细胞相容性研究[J]. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(2): 317-320.
- [24] 李磊, 韦朝海, 张小璇, 等. 亲水性聚合物多孔载体的制备及其性能研究[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(19): 82-86, 90.
- Li L, Wei C H, Zhang X X, *et al.* Study on preparation and performance of Hydrophilic porous carrier [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, **22**(19): 82-86, 90.
- [25] Sikorski P, Mo F, Skjak-Braek G, *et al.* Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber X-ray diffraction[J]. *Biomacromolecules*, 2007, **8**(7): 2098-2103.
- [26] 田鑫, 廖强, 朱恂, 等. 陶瓷球填料生物膜滴滤塔挂膜启动工艺及对甲苯废气的净化性能实验研究[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(5): 834-840.
- Tian X, Liao Q, Zhu X, *et al.* Experimental study on the start-up of trickling biofilter with ceramic sphere and the purification performance for toluene waste gas [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(5): 834-840.
- [27] Qi B, Moe W, Kinney K. Biodegradation of volatile organic compounds by five fungal species[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, **58**(5): 684-689.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)