

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.7
第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)

基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟 谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)

郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析 杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)

能见度与 PM_{2.5} 浓度关系及其分布特征 王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)

基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征 白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)

太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源 李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)

办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征 王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦春春 (3008)

南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征 张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)

黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征 张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)

基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析 王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)

李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响 徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)

水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价 王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)

银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价 田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)

人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例 谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)

渝江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析 唐金平, 张强, 胡谦, 张宇, 聂保伟 (3089)

三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因素分析 付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)

降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响 翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)

绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征 童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)

微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析 刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 鹏飞, 王凯军 (3126)

钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性 张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)

基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用 唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)

N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBk5 染料废水 于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)

Cu²⁺ 对以 NO₂⁻ 为电子受体反硝化过程的影响 买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)

CANON 中试反应器启动及性能优化 孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)

好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响 徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)

有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响 刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)

不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响 吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王伟佳, 张树军 (3195)

ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性 张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)

在线 NaClO 反洗对倒置 A²O-MBR 系统微生物群落的影响 王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)

基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价 袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)

北京市清水与再生水协同利用优化模型 张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)

N-亚硝酸胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除 柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)

北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存 周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)

贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险 杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅男 (3249)

紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征 程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)

四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响 陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)

热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归 李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)

鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响 武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)

宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制 王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)

石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析 张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)

磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度 湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)

会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较 贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)

湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析 蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)

改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响 李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)

重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应 韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)

不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异 彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)

添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N₂O 排放影响 孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)

渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)

不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征 鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)

西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征 廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)

生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响 李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)

《环境科学》征订启事(3194) 《环境科学》征稿简则(3222) 信息(3256, 3284, 3323)

ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性

张文静^{1,2,3}, 黄勇^{1,2,3}, 毕贞^{1,2,3*}, 胡羽婷^{2,3}, 董石语^{2,3}

(1. 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 3. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 在非严格厌氧的连续流反应器中, 通过调节进水 pH、外加一定浓度的 Fe^{2+} 以及定期更换新鲜铁粉这 3 种运行方式探讨维持厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 菌利用零价铁去除硝酸盐反应体系长期稳定运行的适宜条件. 结果表明, 随着反应进行、受零价铁表面钝化的影响, 该体系硝酸盐去除率逐渐下降, 反应器难以持续运行. 在一定范围内降低进水 pH (5~7), 或者额外投加一定量的 Fe^{2+} 对改善该反应体系的稳定性效果不显著. 通过定期更换新鲜铁粉的方式, 可以有效提高硝酸盐去除率、增强反应器稳定性. 相比对照组可稳定运行 7 d, 实验组可至少稳定运行 60 d, 硝酸盐平均去除率提高 22.23%. 因此, 采取适宜措施保证体系内有足够具有活性的零价铁、消除零价铁钝化的不利影响, 是 ANAMMOX 菌利用零价铁去除硝酸盐反应体系高效、稳定运行的关键.

关键词: 厌氧氨氧化 (ANAMMOX); 硝酸盐; 零价铁 (Fe^0); 自养反硝化; 钝化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3201-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201811031

Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria

ZHANG Wen-jing^{1,2,3}, HUANG Yong^{1,2,3}, BI Zhen^{1,2,3*}, HU Yu-ting^{2,3}, DONG Shi-yu^{2,3}

(1. National and Local Joint Engineering Laboratory of Municipal Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Fe^0 -dependent autotrophic denitrification mediated by anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX) bacteria was carried out in continuous flow reactors under non-strict anaerobic conditions. Three strategies, including adjusting the influent pH, adding Fe^{2+} , and regular renewal with fresh iron powder, were used to investigate the appropriate conditions to maintain the long-term stability of this process. The results showed that the nitrate removal efficiency declined due to Fe^0 passivation over time, and this ultimately led to the reaction becoming unsustainable. Neither reducing the influent pH (within the pH range 5-7) nor adding a quantity of Fe^{2+} had an obvious effects on the sustainability of this process. Instead, the nitrate removal efficiency and the sustainability of the reactor was enhanced significantly by regular renewal with fresh Fe^0 powder. Compared with the control group (with a 7-day stable operation), the experimental setup was run steadily for at least 60 days, and the average nitrate removal efficiency was increased by 22.23%. Consequently, maintaining an adequate amount of activated Fe^0 and eliminating the adverse effects of Fe^0 passivation are vital for the sustainable operation of Fe^0 -dependent autotrophic denitrification as mediated by ANAMMOX bacteria.

Key words: anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX); nitrate; zero-valent iron (Fe^0); autotrophic denitrification; passivation

近几十年来, 随着工农业生产的发展, 农村、城市的地下水都存在着不同程度的氮污染问题, 农业化肥的过量使用, 尤其是氮肥的过量使用和动物排泄物的处置不当, 使世界许多地方地表水和地下水中硝酸盐的含量不断升高, 硝酸盐污染正日益受到人们广泛地关注, 如何去除水体中的硝酸盐污染已成为迫切需解决的问题^[1]. 传统的硝酸盐生物处理以异养反硝化过程为主, 该过程需持续消耗有机物, 剩余污泥产量较大, 同时产生 N_2O 、 NO 和 CO_2 等温室气体^[2,3]. 因此开发高效清洁、环境友好的新工艺对于水体中硝酸盐的去除具有重要意义.

Fe^0 廉价易得、具有较强的化学还原性, 因此长期以来就作为化学还原剂用于去除城市污水、工业废水等水体中的硝酸盐污染物^[4-6]. 同时, 研究发现某些微生物在厌氧条件下、可将低价铁 (Fe^0

或 Fe^{2+}) 氧化为高价铁 (Fe^{3+}) 同时将硝酸盐还原为氮气, 这一过程即为铁自养反硝化^[7-10]. 相比异养反硝化工艺, 这一过程完全不需要外源性有机碳源、无温室气体排放、有望成为颇具优势的绿色生物脱氮技术. 近年来, 研究报道厌氧氨氧化 (anaerobic ammonia oxidation, ANAMMOX) 微生物也具备利用 Fe^0 或 Fe^{2+} 为电子供体还原硝酸盐的潜能. Oshiki 等^[11] 在严格厌氧条件下通过批次实验, 提出 ANAMMOX 菌可以利用 Fe^{2+} 为电子供体, 将硝酸盐还原成氮气. 周健^[12] 发现 ANAMMOX 微生物可以加快 Fe^0 还原硝酸盐的反应速率、同时液

收稿日期: 2018-11-05; 修订日期: 2019-01-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21607110); 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室 (苏州科技大学) 开放课题项目 (2018KF02)

作者简介: 张文静 (1994~), 硕士研究生, 女, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 807687815@qq.com

* 通信作者, E-mail: bzhen_xi@163.com

相中出现明显氮损失. 因此, 基于 ANAMMOX 菌的铁自养反硝化技术有望成为去除水体硝酸盐的新工艺. 同时, ANAMMOX 工艺自身会产生一定量的硝酸盐副产物, 往往需增加反硝化工艺使出水达标^[13]. 若 ANAMMOX 菌能通过利用 Fe^0 实现对硝酸盐副产物的原位处理, 避免出水中硝酸盐残留的问题, 将提高整体工艺的脱氮效率、缩减工艺流程.

然而, Fe^0 在 pH 近中性或偏碱性水溶液中, 表面极易形成 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等铁氧化物, 导致 Fe^0 钝化, 阻碍固、液相之间的电子传递, 最终致使反应体系难以长期稳定运行. 因此, 基于 ANAMMOX 微生物的铁自养反硝化相关基础研究仍停留在实验室阶段, 且大多通过批次实验的方式、或在厌氧箱内进行, 研究更多地关注于硝酸盐的去除效果, 而该反应是否可以连续流的方式稳定运行、条件如何控制等方面仍有待研究^[14-18]. 此外, 在这一过程中 ANAMMOX 微生物群落的变化、代谢机理、功能基因表达等分子生物学相关基础研究必须通过长期培养的实验方法开展, 而现阶段由于缺少能使反应器长期运行的实验手段, 相关研究仍有待进一步探索. 因此, 保证该体系的长期、稳定运行不仅是 ANAMMOX 微生物铁自养反硝化工艺开发的重要内容之一、同时也是开展 ANAMMOX 微生物群落的变化和硝酸盐的代谢转化途径等相关基础研究的必要前提.

本研究在不同反应条件下考察 ANAMMOX 菌利用 Fe^0 去除硝酸盐反应的可持续性和稳定性, 探讨合适的运行条件使该反应能长期稳定进行, 通过提供一种利用 ANAMMOX 菌进行硝酸盐废水处理的新思路, 以期后续开展 ANAMMOX 菌以 Fe^0 为电子供体还原硝酸盐这一代谢途径的相关基础研究提供实验手段.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验中平行运行 4 个连续流上流式反应器, R1 为对照组, R2、R3 和 R4 为实验组, 实验装置如

图 1 所示. 反应器采用有机玻璃制成, 顶部加盖, 在中部设置回流点. 反应器内径 60 mm、高度 230 mm, 有效容积 0.65 L. 反应器外壁用水浴套管包裹, 与外置恒温水浴槽相连, 使反应器内部温度恒定为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. 为避免光照对 ANAMMOX 菌的抑制作用, 反应器外部用黑色塑料布包裹. 反应器进水、出水由兰格蠕泵(BT100-2J)控制, 水力停留时间为 10 h. 进水采用纯度为 99.50% 的氮气曝气除氧, 使 DO 浓度低于 $0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

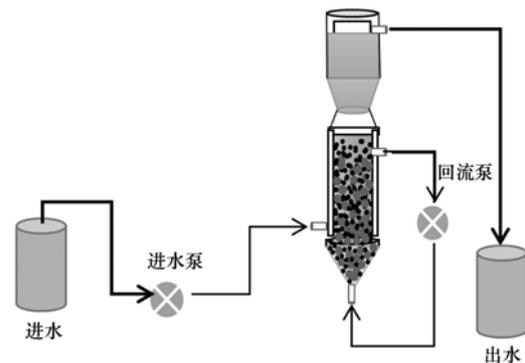


图 1 连续流反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the up-flow bioreactor

1.2 接种污泥与实验模拟废水

本实验接种的 ANAMMOX 污泥来自于实验室长期运行的有效体积为 60.00 L 的反应器, 污泥颗粒平均粒径 1.60 mm、呈砖红色, 污泥性状较好, 总氮去除速率 (NRR) 在 $9 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右. 取上述 ANAMMOX 污泥, 分别向每个反应器内各投加 80 mL, 污泥浓度 MLVSS 为 $3150.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 本实验采用人工配制的含硝酸盐废水, 其主要成分为: $70.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 、 $125.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ 、 $54.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 和大量元素 (包括 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl). 依照实验目的, 各反应器进水水质略有不同: R1、R2 进水 pH 为 7, R3 进水 pH 在不同阶段分别为 7、6、5 和 4, R4 进水 pH 为 5; R2 进水中另含有 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. 各反应器运行条件如表 1 所示.

本实验选用粒径 100 目的铁粉 (铁含量 $\geq 98\%$), 使用前需活化, 即先用 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 淘洗以去除表面氧化物, 再用脱氧一级水反复冲

表 1 反应器运行条件

Table 1 Operating conditions of the reactor

反应器	进水 pH	Fe^0 投加量/g	硝氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	备注
R1 (对照组)	7	20	70.00	—
R2	7	20	70.00	在进水中添加 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$
R3	7~4	20	70.00	调节进水 pH
R4	5	20	70.00	每 7 d 一个周期将反应器内固相取出淘洗出生物质放回反应器后再重新加入活化过的 Fe^0

洗数次、直至浸出液的 pH 为中性。为避免被空气氧化,活化后的铁粉立即使用。每个反应器内铁粉的初始投加量为 20 g, R1、R2 和 R3 在运行过程中不再更换铁粉, R4 每 7 d 更换新的铁粉。具体操作为:将反应器中的污泥和铁粉混合物全部取出至烧杯中,静置 5 min,由于铁粉比重较大沉在底部,将上层生物质倒出。随后用脱氧一级水数次淘洗烧杯里残留物直至将污泥完全从铁粉中分离出来;最后将全部污泥倒回反应器中,并投加 20 g 经活化后的新鲜铁粉。

1.3 测定指标和方法

运行过程中反应器进出水 pH 值、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 Fe^{2+} 、总 Fe 和 ORP 按照文献 [19] 进行测定,如表 2 所示。

表 2 测定项目与方法

测定项目	测定方法	仪器
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	纳氏试剂分光光度法	岛津 UVmini ⁻¹ 240
$\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$	离子色谱法	戴安 ICS-900 离子色谱仪
MLSS、MLVSS	重量法	分析天平
Fe^{2+} /总 Fe	邻菲罗啉分光光度法	岛津 UVmini ⁻¹ 240
ORP	铂电极法	雷磁 ORP 501 复合电极
pH	玻璃电极法	雷磁 PHS-25

1.4 扫描电子显微镜观察与能谱分析

用扫描电子显微镜 (Quanta FEG 250, FEI, USA) 观察污泥形态学特征。污泥样品先用 10.00 mmol·L⁻¹ 磷酸缓冲溶液清洗,后加入 2.50% 戊二醛溶液 (pH 7) 于 4℃ 冰箱里固定过夜,最后依次用 5.00%、10.00%、15.00%、20.00%、30.00%、50.00%、70.00%、90.00% 和 100.00% 乙醇溶液梯度脱水,且浓度梯度不可逆^[20]。每个浓度梯度脱水 10 min 后真空干燥喷金,最后利用能谱分析表面元素组成。

2 结果与分析

2.1 不同条件下硝酸盐去除效果及反应稳定性对比

反应器 R1 运行 20 d 中液相中氮素变化、硝酸盐去除率以及出水总铁浓度变化如图 2(a) 所示。反应器运行的第 1~2 d,进水硝酸盐浓度为 70.00 mg·L⁻¹,出水硝酸盐浓度约为 42.11 mg·L⁻¹,硝酸盐去除率仅为 40.24%。这一阶段为 ANAMMOX 菌对该体系的适应期。从第 3 d 开始,出水硝酸盐浓度迅速下降,硝酸盐去除率达到 74.82%。在第 3~9 d 期间,出水硝酸盐浓度稳定在 (15.29 ± 4.58) mg·L⁻¹,硝酸盐去除率保持在 68.54%~87.04%,平均总氮去除率为 67.00%。这一阶段为 R1 的稳

定期,共持续 7 d。从第 10 d 开始,出水硝酸盐浓度呈上升趋势,到了第 20 d 出水硝酸盐浓度达到 60.97 mg·L⁻¹,此时硝酸盐去除率仅为 13.16%,反应器难以继续运行。在 R1 运行期间,出水中检测到少量的氨氮和亚氮积累,平均浓度分别为 5.06 mg·L⁻¹ 和 2.65 mg·L⁻¹。此外,出水总铁浓度与硝酸盐去除率呈正相关的趋势。在 3~9 d 硝酸盐去除率较稳定的情况下,出水总铁浓度为 (148.78 ± 10.09) mg·L⁻¹。而在第 10~20 d 期间,硝酸盐去除率持续降低,同时出水中溶出的总铁浓度也越来越低。由此可见,以直接投加 Fe⁰ 的方式运行,反应器运行至多 20 d,其中稳定运行天数为 7 d,难以持续稳定地进行。

有研究报道,在 Fe⁰ 还原硝酸盐体系内添加 Fe²⁺ 可以促进 Fe⁰ 与硝酸盐之间的电子传递^[21],因此反应器 R2 的进水中外加 0.75 mmol·L⁻¹ Fe²⁺ (其他条件与 R1 相同),以考察这种方式是否有利于强化 ANAMMOX 菌利用 Fe⁰ 去除硝酸盐体系稳定性与可持续性。R2 运行过程中液相氮素变化、硝酸盐去除率以及出水总铁变化如图 2(b) 所示。与 R1 类似,在经过短暂的适应期后,出水硝氮浓度快速下降。在反应器运行的第 3 d,出水硝酸盐浓度为 12.64 mg·L⁻¹,硝酸盐去除率达到 82.16%。第 3~12 d 为稳定期,共持续 10 d;在此期间出水硝酸盐浓度在 18.54 mg·L⁻¹ 左右波动,硝酸盐去除率保持在 65.72%~82.16%,平均总氮去除率为 52.00%。第 13 d, R2 出水硝酸盐浓度升高至 36.87 mg·L⁻¹,硝酸盐去除率为 42.62%。此后出水硝酸盐浓度继续呈上升趋势。第 20 d,出水硝酸盐浓度达到 42.86 mg·L⁻¹,硝酸盐去除率仅为 33.17%,反应器难以继续维持。在 R2 运行期间,出水中检测到少量的氨氮和亚氮积累,平均浓度分别为 8.12 mg·L⁻¹ 和 3.90 mg·L⁻¹。与 R1 相似, R2 出水总铁浓度与硝酸盐去除率也呈正相关。在 3~12 d 稳定期内,出水总铁浓度达到最高,约 (198.63 ± 9.65) mg·L⁻¹。而第 13~20 d 内,硝酸盐去除率不断下降,同时反应器内溶出的总铁浓度也越来越低。结果表明,在 R2 中加入一定浓度的 Fe²⁺ 在一定程度上提高了反应器的稳定性,与 R1 相比,反应器稳定期由 7 d 延长至 10 d,但仍然无法解决体系长期稳定运行的问题。

pH 值也是影响 Fe⁰ 表面钝化速率的主要因素之一。pH 酸性条件有利于抑制 Fe⁰ 表面形成铁氧化物、减缓钝化程度^[22]。因此,在反应器 R3 中通过降低进水 pH,以考察是否能达到强化反应稳定性的目的。按照进水 pH 为 7、6、5 和 4 将运行过程

划分为4个阶段,期间液相氮素变化、硝酸盐去除率以及出水总铁变化如图2(c)所示. 第一阶段pH为7,经过短暂的适应期,从第3d开始硝酸盐去除率快速上升,于第5天达到最大值71.63%,并在第4~8d内保持相对稳定. 第9d开始,出水硝酸盐浓度不断升高. 第二阶段,降低进水pH为6. 出水硝酸盐浓度经过先下降后上升的变化,第23d硝酸盐去除率仅为13.83%. 第三阶段,继续降低进水pH为5,出水硝酸盐浓度依然呈现先降后升的趋势,期间硝酸盐去除率最大值为66.78%,但此后不断下降,第35d仅为8.57%. 第四阶段pH为4,出水硝酸盐浓度始终大于40.93 mg·L⁻¹,反应器无法继续运行. 在反应器R3运行期内,出水中始终检测到少量氨氮和亚氮积累,平均浓度分别为3.40 mg·L⁻¹和1.30 mg·L⁻¹. 同样地,反应器R3出水总铁浓度与硝酸盐去除率呈正相关. 对比各个阶段硝酸盐的去除效果,当进水pH在5~7之内变化时,对硝酸盐去除效果及反应稳定性的影响并无显著差异. 而pH为4时,显然ANAMMOX菌的生物活性受到抑制,硝酸盐去除率也明显降低,不利于该反应的发生. 因此,pH在5~7之间变化对ANAMMOX菌利用Fe⁰去除硝酸盐这一生物过程的影响并不显著. 换言之,通过调节进水pH值的方式仍然无法使该体系长期稳定运行.

基于上述实验结果,在反应器R4中,保持进

水pH为5,采用每7d更换新鲜铁粉的方式,探讨这一措施是否能有效强化反应器的稳定性. 运行期间液相氮素变化、硝酸盐去除率以及出水总铁变化如图2(d)所示,其中灰色条带代表更换铁粉. 结果表明,通过定期更换铁粉的方式,反应器能够实现稳定运行. 在长达60d的运行期间,出水硝酸盐平均浓度为17.23 mg·L⁻¹,硝酸盐去除率为75.00%,实现了硝酸盐的有效、稳定去除. 运行期内,出水中始终检测到氨氮和亚氮积累,平均浓度分别为12.54 mg·L⁻¹和2.55 mg·L⁻¹. 同样地,反应器R4出水总铁浓度与硝酸盐去除率呈正相关,运行期间平均出水总铁浓度为259.86 mg·L⁻¹.

在上述4种不同运行条件下,ANAMMOX菌利用Fe⁰去除硝酸盐反应体系的稳定性存在明显差异,如表3所示. R1的稳定性最差,稳定运行期只有7d;其次是R2和R3,稳定运行天数分别10d和15d;而R4可以长期稳定运行. 另一方面,对比各反应器硝酸盐去除效果,R1和R2的硝酸盐去除率平均值比较接近,分别为52.77%和57.65%,R3硝酸盐平均去除率最低,约为40.72%,而R4硝酸盐平均去除率能够达到75.00%,显著优于其他实验组. 本实验结果表明,在连续流、非严格厌氧的条件下,保持体系内有足够的、有活性的Fe⁰是维持反应器长期稳定运行的关键因素,通过定期更换新鲜铁粉的方式能够使该反应体系稳定运行.

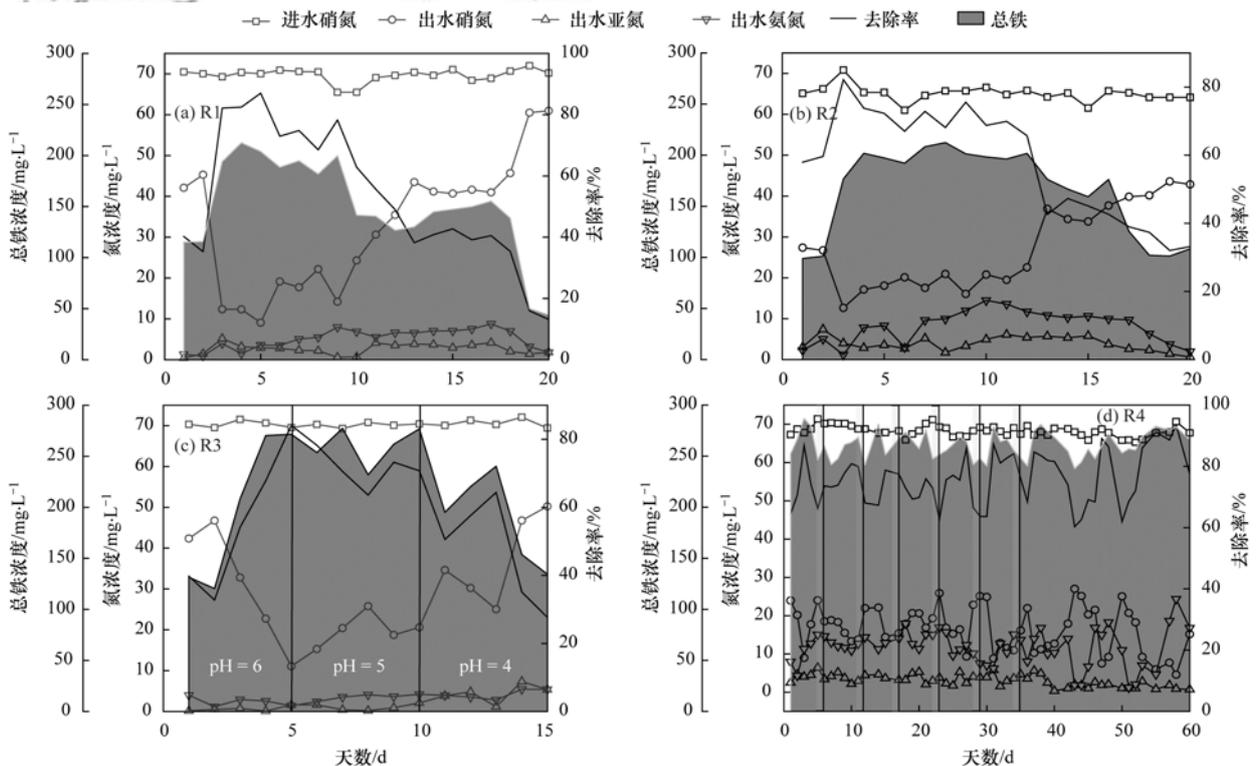


图2 连续流反应器液相氮素、硝酸盐去除率以及总铁浓度的变化

Fig. 2 Variations in nitrogen concentration, nitrate removal efficiency, and total iron during the operation of the reactors

而通过投加一定浓度的 Fe^{2+} 和适当降低进水 pH 值, 对于强化反应稳定性的作用并不显著.

表 3 各反应器稳定性和硝酸盐去除率对比

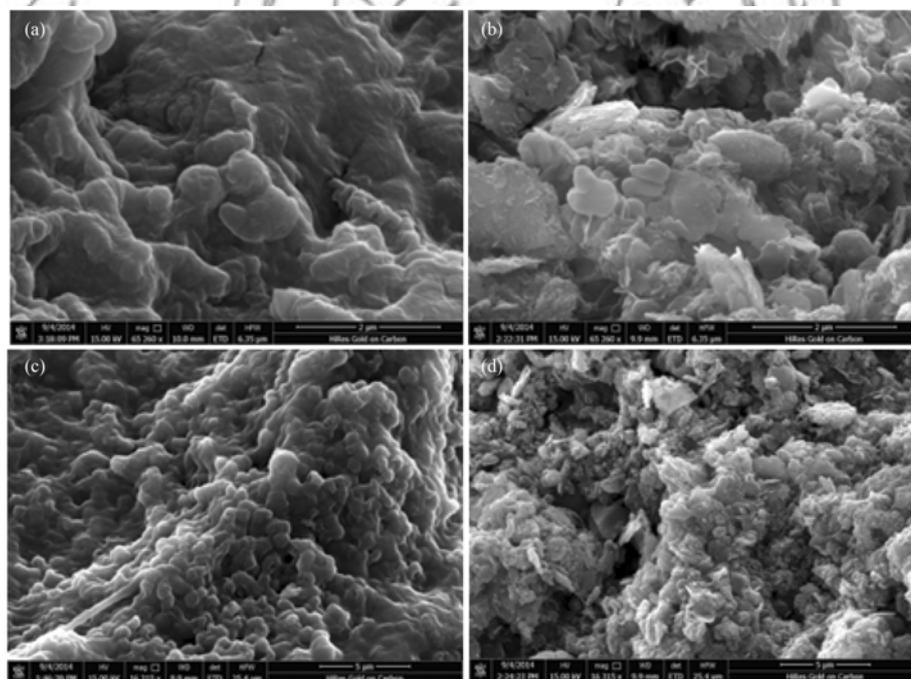
Table 3 Comparison of the stability and nitrate removal efficiency of each reactor

反应器	稳定运行天数/d	硝酸盐去除率/%
R1	7	52.77
R2	10	57.65
R3	15	40.72
R4	>60	75.00

2.2 ANAMMOX 微生物的 SEM 与能谱分析

为了考察在 Fe^0 长期作用下、ANAMMOX 微生物形态学的变化, 选取反应器 R4 中的 ANAMMOX 微生物为代表, 对接种污泥以及第 60 d 的 ANAMMOX 微生物进行扫描电子显微镜 (SEM) 分析, 以观察在 Fe^0 长期作用下微生物表面形态的变化. 由图 3(a) 和 3(c) 可以清楚地看出, 接种污泥以球状菌为主, 并且表面十分光滑. 在反应器长期运行后, 微生物表面形态发生了明显变化. 在图 3(b) 和 3(d) 中, 很难看到球状外型的菌体, 大部分

微生物呈不规则形状, 表面附着了大量片状、结晶状物质, 对比接种前变得粗糙. 进一步对微生物表面的化学成分进行能谱分析, 结果如图 4 所示, 接种污泥表面以 C、O 和 S 元素为主, 分别占 65.50%、31.50% 和 2.10%, 而 Fe 含量较低仅为 0.40%. 而经长期培养后, 微生物表面元素成分发生了明显变化, 其中 C 含量大幅降低至 20.60%, 而 O 和 Fe 元素含量明显提高, 分别达到 40.00% 和 37.50%, 与反应器运行初始时的微生物相比, 分别提高了 1.30 倍和 94.00 倍. 由于在运行期内, 反应器出水中检测到一定浓度的总铁, 可以推测 Fe^0 溶出的 Fe^{2+} 会形成铁氧化物并附着在微生物表面. 类似的结果在其他学者的研究中也有报道, Oshiki 等^[11] 的研究发现, 当给 ANAMMOX 菌提供硝酸盐和 Fe^{2+} 作为基质时, 24 h 后 SEM 照片显示 ANAMMOX 菌表面被小颗粒物质覆盖. 这些附着在微生物表面的铁氧化物对还原硝酸盐的影响以及对 ANAMMOX 微生物代谢活性的影响还有待深入研究.



(a)、(c) 0 d; (b)、(d) 60 d

图 3 反应器 R4 接种初期与运行 60 d 污泥电子扫描显微镜图

Fig. 3 SEM observation of sludge samples from R4

3 讨论

在铁自养反硝化生物脱氮过程中, 低价态的 Fe^{2+} 或 Fe^0 均可作为电子供体还原硝酸盐. Fe^{2+} 虽然更易被微生物直接利用, 但在非严格厌氧的连续流反应器中, Fe^{2+} 极易被氧化生成铁氧化物的沉淀, 导致 Fe^{2+} 的实际利用率降低. 而 Fe^0 因为水解

作用会不断溶出 Fe^{2+} , 即在 Fe^0 与溶液间的固液界面上维持一定的 Fe^{2+} 浓度, 可以提高微生物对 Fe^{2+} 的利用率、促进硝酸盐的还原. 即使部分 Fe^{2+} 被氧化生成 Fe^{3+} , 由于 Fe^0 的存在, Fe^{3+} 会被还原成 Fe^{2+} . 这种 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互转化作用, 促使体系中有更多的 Fe^0 转化为离子态铁 (Fe^{2+} 或 Fe^{3+}), 大大提高了铁元素的生物利用率. 同时,

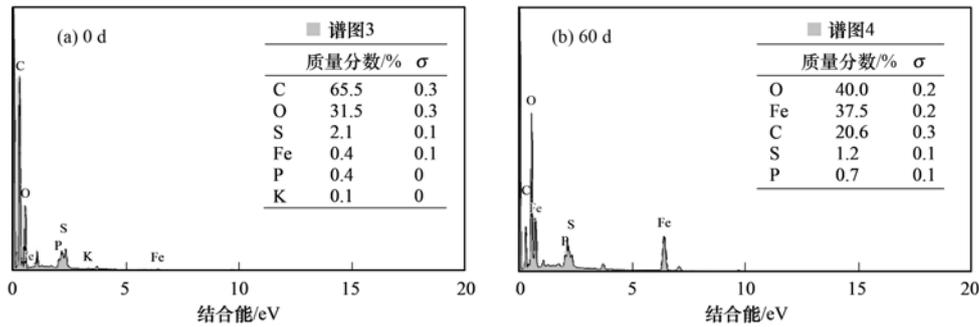


图4 反应器R4接种初期与运行60 d污泥表面能谱分析

Fig. 4 Energy spectra of sludge samples from reactor R4

Fe^0 可以 NO_2^- 为 ANAMMOX 菌提供更适宜的生长环境^[1]. 但基于 Fe^0 生物脱氮工艺的开发也面临着困难和挑战, 其中最值得关注的就是 Fe^0 表面钝化导致反应无法持续的问题.

如何缓解或避免 Fe^0 钝化, 使反应体系能够连续稳定运行, 相关研究也给出了不同的运行策略: ① 调控进水 pH 值. pH 是影响 Fe^0 自养反硝化过程的关键因素之一, Fe^0 水解和化学还原硝酸盐均是酸驱动过程, pH 值越低, 越有利于加速铁的表面腐蚀导致金属铁不断暴露于固液界面中, 从而保持 Fe^0 的活性界面, 有利于反应体系稳定运行^[21, 22]. 但是, pH 过低对于微生物而言显然是不利的, 会抑制其代谢活性. 反之, 当 pH 在近中性范围内, 微生物可以保持良好的活性, 但是 Fe^0 的钝化会加剧, 对于反应进行依然不利. 因此, 相关研究大多在 pH 为 6~8 范围内进行; ② 添加 Fe^{2+} . 研究表明在 pH 近中性条件下, Fe^{2+} 可以与 Fe^0 表面形成的铁氧化物之间发生自发的电子传递, 加速 Fe^0 与硝酸盐的反应, 同时缓解 Fe^0 表面钝化^[23~25]. 因此, 补充 Fe^{2+} 也被认为是可以缓解 Fe^0 钝化、促进反应稳定进行的有效措施.

本研究也尝试通过补充一定浓度的 Fe^{2+} 和在一定范围内降低进水 pH 值的方式缓解 Fe^0 钝化, 实现反应器的稳定运行, 但结果表明这两种措施在非严格厌氧、连续流运行的反应器中, 对提高硝酸盐去除率以及强化反应器稳定性均无显著效果. 在 R2 中添加一定浓度的 Fe^{2+} , 与对照组 R1 相比能够稳定运行 10 d, 但还是无法达到持续运行的效果. 其原因是采取连续流运行的方式使得反应器内并非处于严格的厌氧环境, Fe^{2+} 容易被氧化成 Fe^{3+} 并生成铁氧化物, Fe^{2+} 实际利用率降低, 无法避免 Fe^0 表面钝化的问题. 在 R3 中, 进水 pH 在 5~7 范围内变化对强化反应器稳定性的作用也不显著, 推测是由于 Fe^0 还原硝酸盐反应和 ANAMMOX 反应都需要消耗 H^+ 产生碱度, 因此在 5~7 范围内降低进

水 pH 对反应器内 pH 的调节作用十分有限. 在实验过程中, 对 R3 内 pH 的监测情况也证实反应器内始终是偏碱性环境. 而当 pH 降低至 4 时, 明显会抑制 ANAMMOX 微生物的活性. 因此, 虽然相关研究以批式实验的方式或借助厌氧箱在严格厌氧环境中进行短期实验, 通过补充 Fe^{2+} 和维持较低的 pH 条件可以实现缓解 Fe^0 钝化、延长反应时间的目的. 但是, 在以连续流方式长期运行的反应器中, 上述措施并不能解决由于 Fe^0 钝化导致反应器无法长期稳定运行的问题. 因此, 在反应器 R4 中通过不断更换 Fe^0 的方式实现了反应体系的长期稳定运行. 作为开展微生物群落的变化、硝酸盐的代谢转化途径等相关基础研究的实验手段, 这一方式可以提供稳定的培养条件, 而且操作简便、成本较低. 但同时, 作为相关工艺的运行策略, 更换铁粉这一方式的可操作性仍有待改进.

基于本研究的结果, 今后的研究可以考虑从两个方面开展: 其一是开发可操作性强的方法, 保证反应器内的 Fe^0 始终具有活性、避免钝化带来的负面影响. 如结合材料学对 Fe^0 改性、利用纳米铁技术或者开发含 Fe^0 的双金属合金等, 也可通过对 Fe^0 预磁化等方式缓解或避免由于 Fe^0 的钝化带来的负面影响; 同时, 通过调节 Fe^0 与硝酸盐、微生物的比例等措施进一步优化反应条件, 降低出水中氨氮残留浓度, 提高体系的总氮去除率; 其二, 利用本研究所提出的实验手段对 ANAMMOX 菌进行长期培养, 对 Fe^0 和硝酸盐作用下的 ANAMMOX 菌群落变化、硝酸盐代谢途径、相关酶和功能基因表达等开展基础研究.

4 结论

(1) 基于 ANAMMOX 菌的铁自养反硝化工艺稳定性依赖于运行条件的控制, 缓解或避免 Fe^0 钝化是保证该反应体系稳定运行的关键因素.

(2) 在非严格厌氧条件下、以连续流运行的反

反应器中, 通过降低进水 pH(5~7 范围内)或投加一定浓度 Fe^{2+} 的方式对强化该反应体系的稳定性有一定效果, 但并不显著。

(3) 通过定期换铁的方式, ANAMMOX 菌利用 Fe^0 去除硝酸盐反应体系能够实现长期稳定运行, 硝酸盐平均去除率为 75.00%, 总氮平均去除率为 54.02%。

参考文献:

- [1] Liu H B, Chen Z H, Guan Y N, *et al.* Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review [J]. *Chemosphere*, 2018, **204**: 51-62.
- [2] 张宁博. 铁基质自养生物反硝化工艺条件研究 [D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017.
Zhang N B. Research on the conditions of iron matrix autotrophic biological denitrification process [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2017.
- [3] 张宁博, 李祥, 黄勇, 等. 零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3793-3800.
Zhang N B, Li X, Huang Y, *et al.* Activated sludge mineralization and solutions in the process of zero-valent iron autotrophic denitrification [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3793-3800.
- [4] Lu Y S, Yang X X, Wu Z L, *et al.* A novel control strategy for N_2O formation by adjusting E_h in nitrite/Fe(II-III) carbonate green rust system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **304**: 579-586.
- [5] Ren Y, Yang J H, Li J, *et al.* Strengthening the reactivity of $\text{Fe}^0/(\text{Fe}/\text{Cu})$ by premagnetization: implications for nitrate reduction rate and selectivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 813-822.
- [6] Liu Y, Zhang B G, Tian C X, *et al.* Optimization of enhanced bioelectrical reactor with electricity from microbial fuel cells for groundwater nitrate removal [J]. *Environmental Technology*, 2016, **37**(8): 1008-1017.
- [7] Zhang L Y, Sun H H, Zhang X X, *et al.* High diversity of potential nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing bacteria enriched from activated sludge [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, **102**(11): 4975-4985.
- [8] Zhang M, Zheng P, Li W, *et al.* Performance of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidizing (NAFO) process: a novel prospective technology for autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **179**: 543-548.
- [9] Zhang M, Zhang G C, Wen S X, *et al.* Chemolithotrophic denitrification by nitrate-dependent anaerobic iron oxidizing (NAIO) process: insights into the evaluation of seeding sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **345**: 345-352.
- [10] Zhang X X, Li A, Szewzyk U, *et al.* Improvement of biological nitrogen removal with nitrate-dependent Fe(II) oxidation bacterium *Aquabacterium parvum* B6 in an up-flow bioreactor for wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **219**: 624-631.
- [11] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, *et al.* Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, **79**(13): 4087-4093.
- [12] 周健. 厌氧氧化微生物在零价铁还原硝酸盐体系中的作用 [D]. 苏州: 苏州科技大学, 2016.
Zhou J. The functions of Anammox sludge in the nitrate reducing zero valent-iron oxidation reaction [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2016.
- [13] 周健, 黄勇, 袁怡, 等. ANAMMOX 菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(12): 4546-4552.
Zhou J, Huang Y, Yuan Y, *et al.* Simultaneous biotransformation of Ammonium and nitrate via zero-valent iron on anaerobic conditions [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(12): 4546-4552.
- [14] Kang D, Lin Q J, Xu D D, *et al.* Color characterization of Anammox granular sludge: Chromogenic substance, microbial succession and state indication [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 1320-1327.
- [15] Li B H, Pan X L, Zhang D Y, *et al.* Anaerobic nitrate reduction with oxidation of Fe(II) by *Citrobacter freundii* strain PXL1-a potential candidate for simultaneous removal of As and nitrate from groundwater [J]. *Ecological Engineering*, 2015, **77**: 196-201.
- [16] Li Y F, Long X X, Chong Y X, *et al.* Characterization of the cell-Fe mineral aggregate from nitrogen removal employing ferrous and its adsorption features to heavy metal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156**: 538-548.
- [17] Wang R, Zheng P, Zhang M, *et al.* Bioaugmentation of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation by heterotrophic denitrifying sludge addition: a promising way for promotion of chemoautotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **197**: 410-415.
- [18] Peng C, Sundman A, Bryce C, *et al.* Oxidation of Fe(II)-organic matter complexes in the presence of the mixotrophic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing bacterium *Acidovorax* sp. BoFeN1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(10): 5753-5763.
- [19] 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.
- [20] 陈方敏, 金润, 袁硯, 等. 温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4289-4293.
Chen F M, Jin R, Yuan Y, *et al.* Effect of temperature and pH on nitrogen conversion in Feammox process [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4289-4293.
- [21] Zhang Y P, Douglas G B, Pu L, *et al.* Zero-valent iron-facilitated reduction of nitrate: chemical kinetics and reaction pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **598**: 1140-1150.
- [22] Sun Y K, Li J X, Huang T L, *et al.* The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review [J]. *Water Research*, 2016, **100**: 277-295.
- [23] Han L C, Yang L, Wang H B, *et al.* Sustaining reactivity of Fe^0 for nitrate reduction via electron transfer between dissolved Fe^{2+} and surface iron oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **308**: 208-215.
- [24] Li Y Y, Fu F L, Ding Z C, *et al.* Removal of nitrate from water by acid-washed zero-valent iron/ferrous ion/hydrogen peroxide: influencing factors and reaction mechanism [J]. *Water Science & Technology*, 2018, **77**(2): 523-533.
- [25] Xu C Z, Wang X M, An Y, *et al.* Potential electron donor for nanoiron supported hydrogenotrophic denitrification: H_2 gas, Fe^0 , ferrous oxides, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, or $\text{Fe}^{2+}(\text{ad})$ [J]. *Chemosphere*, 2018, **202**: 644-650.

CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)