

百方知库
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.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比

易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华*

(清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要:以可生物降解聚合物聚己内酯(PCL)和聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)作为反硝化缓释碳源和微生物载体, 利用清水释碳和批式反硝化试验选出适用于再生水反硝化深度脱氮生物滤池的可生物降解碳源滤料, 通过比较与分析碳源滤料的表面形态及物质特性和附着微生物的群落特征揭示其性能优越的原因. 结果表明, PHBV反硝化启动时间短, 反硝化速率高, 剩余有机物浓度低, 相比PCL具有更稳定持续的反硝化效果. 原因是其表面粗糙, 且含有大量C—O和C=O等亲水性基团, 易于微生物附着和降解利用; 其表面附着的微生物种类多样, 其中发硫菌属(*Thiothrix*)、假单胞属(*Pseudomonas*)、菌胶团属(*Zoogloea*)、黄杆菌属(*Flavobacterium*)和脱氮菌属(*Dechloromonas*)等优势菌属均具有异养反硝化功能. 因此, PHBV更适合作为再生水反硝化深度脱氮生物滤池的碳源滤料.

关键词:固相反硝化; 碳源滤料; 可生物降解聚合物; 聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV); 聚己内酯(PCL); 反硝化菌群落结构

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4143-09 DOI: 10.13227/j.hjcx.201902012

Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal

YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, WEN Xiang-hua*

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Two types of biodegradable polymers, polycaprolactone (PCL) and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate (PHBV), were used as a denitrification slow-release carbon source and a microbial carrier. By comprehensively comparing their performances in denitrification, carbon release, surface morphology, and material composition as well as their microbial community characteristics, the PHBV was determined as the better performer. It had a shorter denitrification start time, a higher denitrification rate, a lower residual organic matter concentration, and a more stable and sustained denitrification performance than PCL. This is because its surface was rough and contained large amounts of hydrophilic groups such as C—O and C=O, which is easily attached and degraded by microorganisms. As a result, the microorganisms on its surface were diverse. The dominant ones were identified with heterotrophic denitrification potentials, such as *Thiothrix*, *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Flavobacterium*, and *Dechloromonas*. Therefore, PHBV is suitable as a carbon source medium for tertiary nitrogen removal.

Key words: solid-phase denitrification; carbon source media; biodegradable polymer; poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate (PHBV); polycaprolactone (PCL); characteristics of denitrifying bacteria communities

二级出水中硝酸盐浓度一般为 10 ~ 15 mg·L⁻¹, 直接排入河道可能会引起水体富营养化现象, 出现藻类大量繁殖和水质恶化等一系列问题. 因此, 需对二级出水进行深度脱氮. 由于二级出水中有机物含量较低, 无法满足生物脱氮需求, 外加甲醇、乙醇和葡萄糖等液体碳源成为解决此问题的首选方法^[1]. 然而, 液体碳源的投加量须严格控制, 若投加不足, 则出水硝态氮和亚硝氮达不到标准, 若投加过量, 则容易引起二次污染^[2,3].

针对传统异养反硝化工艺存在的弊端, 有学者提出用可生物降解聚合物作为碳源滤料. 目前, 用于反硝化的可生物降解聚合物有 PCL(聚己内酯)、PLA(聚乳酸)、PHBV(聚羟基丁酸戊酸酯)、PHAs(聚羟基脂肪酸酯)和 PBS(聚丁二酸丁二醇酯)等. PHAs 价格昂贵, 且容易使反应器堵塞^[2,4]. PLA 可生物降解性较差, 以 PLA 为碳源时反硝化速率低,

硝态氮去除率不高^[5,6]. 以 PBS 为固体碳源时需要很长的挂膜时间^[7]. 有研究证实 PCL 和 PHBV 具有较好的可生物降解性能、较高的反硝化速率且价格远低于 PHAs^[2,8]. 但目前研究多侧重于比较 PHBV 与 PCL 脱氮效果, 鲜见研究对其 TOC 溶出情况、反硝化脱氮速率、固体碳源表面形态和物质特征及其附着微生物群落结构做对比分析.

基于此, 本研究选取 PCL 和 PHBV 作为反硝化缓释碳源和微生物载体, 通过清水释碳与批式反硝化试验, 分析系统中硝态氮、亚硝态氮、氨氮和 TOC 的浓度, 计算与比较反硝化脱氮速率, 并分析固体碳源的表面形态及物质特征和附着微生物的群

收稿日期: 2019-02-02; 修订日期: 2019-04-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07103)

作者简介: 易成豪(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为反硝化脱氮, E-mail: ych_hubu_edu_cn@163.com

* 通信作者, E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

落特性. 通过综合比较, 优选出更适作为再生水反硝化深度脱氮生物滤池的可生物降解碳源滤料. 在此基础上, 分析优选出的碳源滤料的特性与应用经济性, 以期为工程应用提供参考.

1 材料与方 法

1.1 试验材料

以 PCL 和 PHBV 作为反硝化碳源和微生物载体. 表 1 列出了二者基本物理性质.

表 1 PCL 和 PHBV 的物理性质

Table 1 Physical properties of PCL and PHBV

物理性质	固体碳源	
	PCL	PHBV
高度/mm	3.0	2.0
直径/mm	3.0	3.5
比表面积/mm ² ·mm ⁻³	2.0	2.2
堆积密度/g·cm ⁻³	0.68	0.59
单体密度/g·cm ⁻³	1.1	1.1

本试验采用人工模拟污水. 在去离子水中加入 KNO₃ 和 NaH₂PO₄, 使 NO₃⁻-N 和 PO₄³⁻-P 的浓度分别为 50 mg·L⁻¹ 和 10 mg·L⁻¹; 为满足微生物生长需求, 按照 1 mg·L⁻¹ 加入微量元素溶液. 微量元素溶液配制方法如下^[9]: 每 L 去离子水中加入 22 g MgSO₄·H₂O、1 g CaCl₂·2H₂O、1 g FeSO₄·7H₂O、0.3 g H₃BO₃、0.2 g ZnSO₄·6H₂O、0.2 g CoCl₂·6H₂O、0.05 g MnCl₂·4H₂O、0.05 g Na₂MoO₄·2H₂O、0.03 g Na₂SeO₃、0.01 g NiCl₂·6H₂O 和 0.01 g CuCl₂·2H₂O.

接种污泥取自某再生水厂曝气池, 污泥浓度约为 5 400 mg·L⁻¹, MLVSS/MLSS 约为 0.68.

1.2 试验装置

采用 250 mL 锥形瓶进行清水释碳试验, 瓶口用橡胶塞密封.

采用 500 mL 磨口锥形瓶进行批式反硝化试验, 为保证瓶内的缺氧环境, 瓶口用橡胶塞密封, 同时在瓶塞中部安装导气管, 一端置于锥形瓶顶部, 另一端置于水下.

1.3 试验方法

1.3.1 固体碳源清水释碳特性

将上述材料各取 10 g 分别加入到锥形瓶中, 加入 100 mL 去离子水浸泡. 每隔 5 d 取样 30 mL 测定浸出液 TOC, 取样完毕后更换去离子水, 连续试验 50 d, 考察固体碳源的清水释碳速率. 本阶段锥形瓶与去离子水使用前均进行灭菌操作.

1.3.2 批式反硝化试验

将上述材料各取 20 g 分别加入到磨口锥形瓶中, 然后加入 200 mL 模拟污水, 置于恒温振荡箱

内, 转速控制在 60 r·min⁻¹, 温度控制在 (25 ± 2) °C. 第一天接种活性污泥, 使得液体中 MLSS 浓度为 300 mg·L⁻¹. 此后每天换入新鲜模拟污水, 并不再加入污泥, 连续运行 30 d, 每天取样测定 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 和 TOC 的浓度.

脱氮稳定后, 对 PCL 和 PHBV 进行反硝化性能测试, 保持恒温振荡箱条件不变, 每批次试验加入配水 200 mL, 在 24 h 内间隔一定时间连续取样, 每次取样 1 mL 用于测定 NO₃⁻-N 浓度和 1 mL 用于测定 TOC 浓度. 上述测试重复 3 次, 数值取平均值.

1.3.3 材料表面形态与物质特性

本试验结束后, 分别取出 1.3.2 节中全部固体碳源, 用灭菌去离子水清洗表面 3 次, 收集清洗液; 再将固体碳源置于超声振荡器中振荡 20 min, 收集菌液, 重复 3 次后将菌液与清洗液混合离心分离 (10 000 r·min⁻¹), 收集沉淀部分 (固体碳源表面生物膜的样品), 置于 -20 °C 冰箱保存待测. 将剥离生物膜后的碳源颗粒置于 50 °C 条件下烘干 24 h 后称重, 然后部分置于电镜下观察材料表面形态变化, 部分用红外光谱仪分析其吸收峰变化. 同时未经使用且相同处理条件下固体碳源作为空白对照.

1.3.4 微生物群落

(1) DNA 提取和 PCR 扩增

用 DNA 提取试剂盒 (Fast DNA Spin Kit for Soil) 提取上述 1.3.3 节中生物膜样品的基因组 DNA. 使用引物 515F (GTGCCAGCMGCCGCGGTAA) 和 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT) 对提取基因组的 DNA 的 16S rDNA (V3 ~ V4 高变区) 基因进行 PCR 扩增. 引物 F (CAGYMGCCRCGGKA AHAC) 和 R (GGACTACNSGGTMTCTAAT) 用于扩增古菌 16S rDNA 基因. PCR 扩增程序: 在 95 °C 下进行 3 min 的预变性; 95 °C 变性 30 s, 55 °C 退火 45 s, 72 °C 延伸 90 s, 循环 25 次; 72 °C 延伸 10 min; 最终保持在 4 °C 直至使用. DNA 的提取过程均在无菌条件下进行. 每个样品的 PCR 扩增产物均通过 AxyPrepDNA PCR 纯化试剂盒进行纯化.

(2) Illumina HiSeq 测序

纯化后的 PCR 样品送至北京赛默百合生物科技有限公司, 其采用高通量测序仪 HiSeq 对样品进行测序, 可以获得样品中细菌或者古菌物种组成、物种丰度、系统进化和群落比较等多种信息.

1.4 试验仪器与分析方法

水样测试中, 所有指标通过 0.45 μm 滤膜过滤后测定, 且水样的稀释倍数根据样品量及测定方法的最低检出限确定. NO₃⁻-N 的测定方法^[10]: 取已过滤的 1 mL 水样放入 10 mL 比色管加超纯水稀释至

标线, 加药剂混匀后在 220 nm 和 275 nm 处测定吸光度, 比色使用 Hach DR5000 紫外分光光度计. NO_2^- -N 测定采用分光光度法 (GB 7493-87); NH_4^+ -N 测定采用纳氏试剂法 (HJ 535-2009); TOC 测定采用燃烧氧化-非分散红外吸收法 (HJ 501-2009). 固体碳源的表面形态采用电子扫描显微镜 (FEI, Quanta FEG45) 扫描; 固体碳源表面物质信息采用红外光谱仪 (ThermoFisher, NICOLET6700) 读取.

2 结果与分析

2.1 清水释碳性能

PCL 和 PHBV 的清水释碳情况如图 1 所示. 二者的清水释碳速率表现出相同的趋势, 前 20 d 呈现下降趋势, 20 d 后保持稳定. 完整清水释碳过程可分为 3 个阶段: 阶段一为快速释碳期, 即前 5 d, PCL 和 PHBV 均表现出快速释碳的性能, 在第 5 d 时清水中的碳浓度达到最高. 阶段二为缓慢释碳期, 即从第 6 ~ 20 d, 在该阶段, 二者释碳速率均缓慢下降. 阶段三为稳定释碳期, 即从第 21 ~ 50 d, 二者的释碳性能均保持稳定状态. 由于固体碳源在进行聚合时, 表面存在未聚合以及未完全聚合的小分子有机物, 而未聚合小分子有机物在与水接触后迅速溶出, 导致浸出试验开始时, 有机碳释放速率高^[11]. 此后未完全聚合的小分子有机物随着时间逐步溶出, 完全聚合的有机物则难溶出, 且不随时间而发生变化. 本研究中, PCL 和 PHBV 稳定后的释碳速率分别为 $0.072 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.044 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 快速释碳期的释碳速率分别为 $0.15 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.24 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 均低于玉米芯、稻壳和稻草的平均释碳速率 [7.9 、 1.6 和 $2.2 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$]^[12], 可知可生物降解聚合物的有机释碳速率远小于天然物质.

理想的固体碳源应具有较差的物理溶解性, 且在无微生物或微生物酶参与条件下释碳能力极弱^[13]. 相较而言, PHBV 清水释碳速率比 PCL 低, 当进水中缺乏硝酸盐时, PHBV 物理溶出的有机碳量相应亦低, 对出水 COD 贡献较低.

2.2 反硝化脱氮性能

2.2.1 挂膜期间出水特性

图 2(a) 为 PCL 和 PHBV 静态反硝化试验的出水 NO_3^- -N 浓度. 进水 NO_3^- -N 浓度保持在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, PHBV 出水 NO_3^- -N 浓度虽然在第 1 d 达到 $14.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 但在第 2 d 时迅速降到 $2.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此后略有增长, 到第 11 d 时降回 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 并一直维持在该值, 说明微生物适应 PHBV 只需要 1 ~ 2 d, 完全适应污水中 NO_3^- -N 浓度的时间

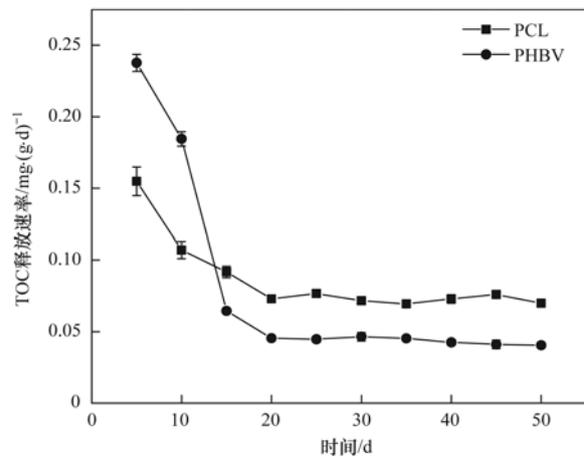


图 1 PCL 和 PHBV 清水释碳速率

Fig. 1 Organic carbon release rates of PCL and PHBV

为 10 d. PCL 出水 NO_3^- -N 浓度却保持持续下降的方式, 前 19 d 呈缓慢下降, 后 7 d 下降速度稍有增长, 直到第 26 d 后才稳定于 $2.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 二者相比, PHBV 启动时间明显短于 PCL, 这可能是因为 PHBV 初期有机碳释放速率比 PCL 快, 且 PHBV 是微生物胞内贮藏物质, 可被多种微生物代谢, 微生物能迅速降解 PHBV 为可溶性碳源以用于自身活动^[14].

PCL 和 PHBV 静态反硝化试验的出水 NO_2^- -N 浓度如图 2(b) 所示. PHBV 出水 NO_2^- -N 浓度均保持在 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 未出现明显 NO_2^- -N 积累. PCL 出水 NO_2^- -N 虽出现积累, 但其浓度最高值亦低于 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 反硝化过程中出现 NO_2^- -N 积累的原因可能包括溶解氧浓度、pH、可利用碳源的类型及含量等, 本研究中 PCL 上生物膜未完全成熟, 不能迅速溶出足够可利用碳源而使部分反硝化反应停留在亚硝化阶段, 造成 NO_2^- -N 的积累^[15].

PCL 和 PHBV 静态反硝化试验的出水 NH_4^+ -N 浓度如图 2(c) 所示. PCL 和 PHBV 出水中均观察到不同程度的 NH_4^+ -N 积累, 且 PCL 出水的 NH_4^+ -N 积累量 ($< 0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 要高于 PHBV ($< 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 许多研究都曾观察到 NH_4^+ -N 积累现象, 异化硝酸盐还原成氨 (DNRA) 可能为其普遍原因, Pandey 等^[16] 在土壤中发现 DNRA, Xu 等^[17] 也发现反硝化系统中积累了 $0.1 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨. 因此, 当固体碳源用于处理实际废水时, DNRA 过程亦有可能发生.

PCL 和 PHBV 静态反硝化试验的出水 TOC 浓度如图 2(d) 所示. PCL 和 PHBV 出水平均 TOC 浓度分别为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. PCL 与 PHBV 出水 TOC 均未超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明两种聚合物均具有较好的缓释碳源的能力.

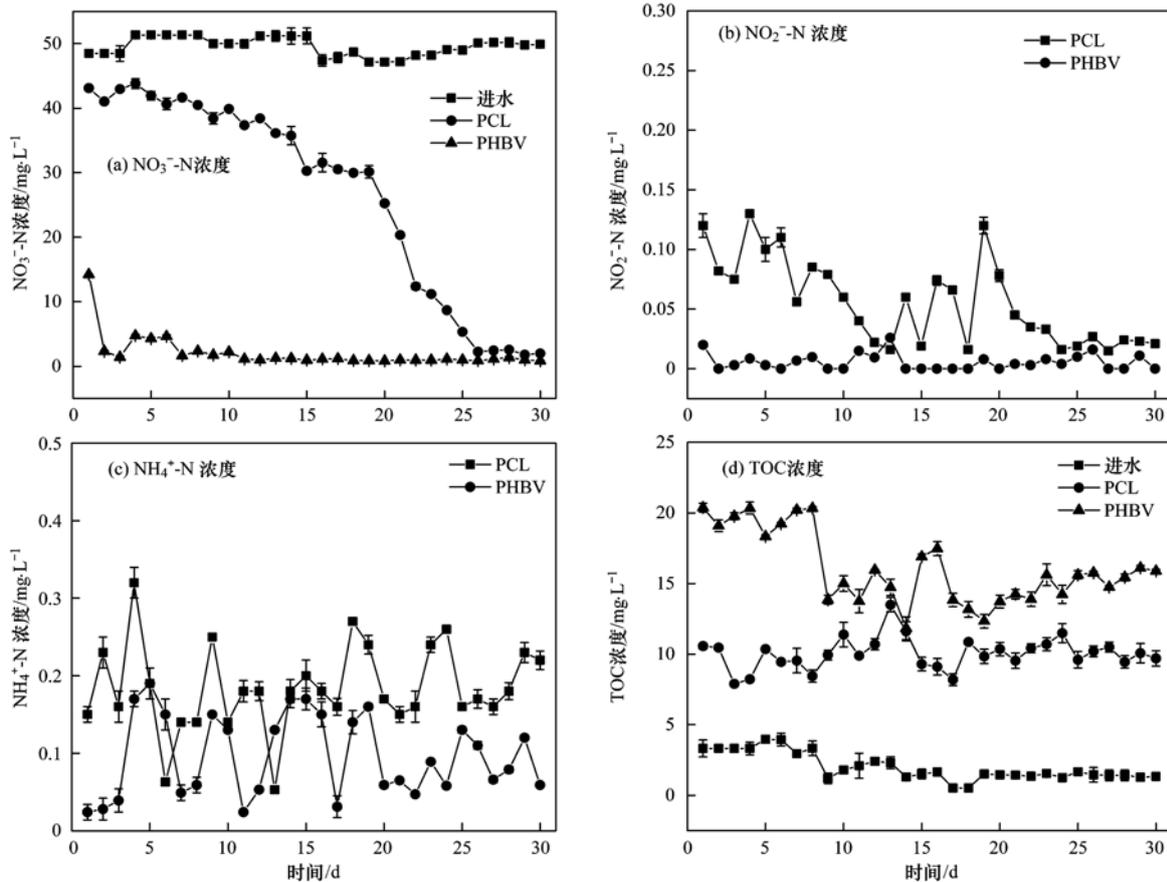


图 2 PCL 和 PHBV 反硝化出水效果

Fig. 2 Operating results of PCL and PHBV for denitrification

2.2.2 反硝化速率

PCL 和 PHBV 出水中 TOC 浓度和 NO_3^- -N 浓度随时间的变化如图 3 所示. PCL 与 PHBV 出水 TOC 表现出相同趋势, 即在反硝化过程开始后, PCL 和 PHBV 出水 TOC 浓度均快速降低至 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 直到 NO_3^- -N 低于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TOC 浓度才分别升至 $8.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 固体碳源的降解过程与反硝化过程是相互独立的, 即脱氮过程结束后, 微生物降解固体碳源的过程却仍在继续^[14]. 在本研究中, 当 NO_3^- -N 浓度高于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水中可利

用有机物全部用来进行反硝化, 因此出水中 TOC 浓度保持稳定; 而当 NO_3^- -N 浓度低于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水中可利用碳源量高于反硝化所需碳源, 因此出水中 TOC 浓度升高. PCL 与 PHBV 出水中 NO_3^- -N 浓度与时间呈高度线性相关, 相关系数 R^2 分别为 0.98 与 0.99, 表明 PCL 和 PHBV 的反硝化过程均呈零级反应. 根据线性拟合方程, 得出 PCL 和 PHBV 的平均反硝化速率分别为 $3.2 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $8.0 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, 进一步计算出单位质量 PCL 和 PHBV 的平均反硝化速率分别为 $0.032 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$

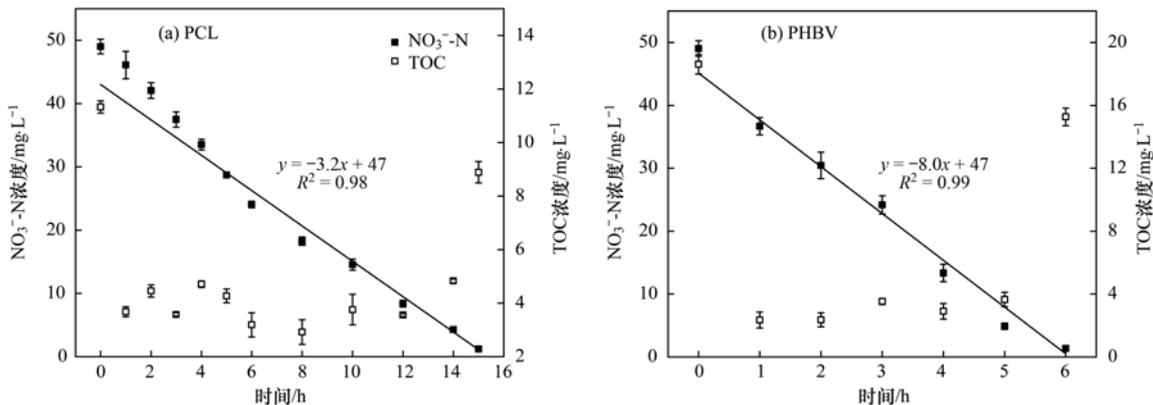


图 3 TOC 释放和 NO_3^- -N 去除动力学

Fig. 3 Kinetic study of TOC release and NO_3^- -N removal

和 $0.080 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。由此可知, PHBV 反硝化速率高于 PCL。反硝化速率受到多种因素影响, 在确定温度、pH、初始 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度以及固体碳源投加量相同的情况下, 固体碳源的生物降解性能、粗糙度及比表面积、附着在固体碳源上的微生物量以及反硝化菌种类和数量都可能成为影响反硝化速率的关键因素。李彭^[9]测定的 PCL 反硝化速率约为 $0.040 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 高于本试验测定的 PCL 反硝化速率, 可能是由于不同厂家对同种材料的制作方式不同, 材料的纯度和粗糙度等特征都会受到影响, 从而导致反硝化速率有差异。

2.3 可生物降解材料表面形态和物质特性

2.3.1 表面形态

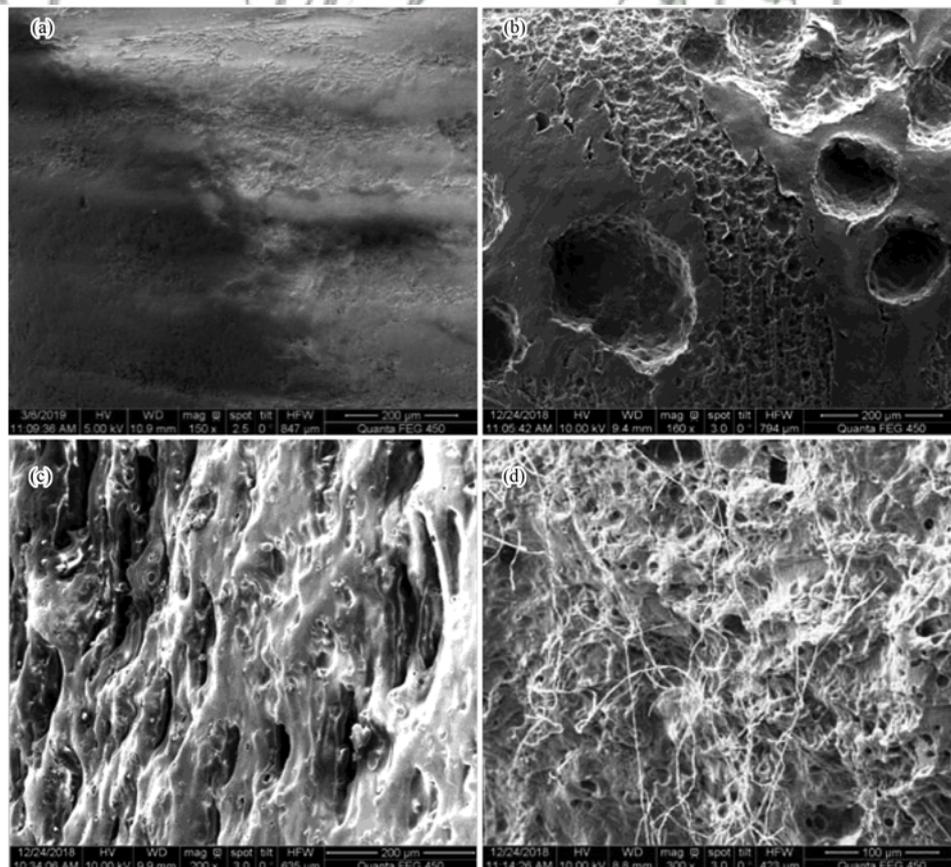
PCL 和 PHBV 的表面形态如图 4 所示。观察图 4(a) 可知, PCL 表面相对较光滑平整无孔隙, 与 Chu 等^[18]的研究发现一致, 他还指出 PCL 的光滑球体结构导致微生物只能附着生长在颗粒表面, 造成生物量低且附着不牢固, 在水流冲刷下生物膜容易从颗粒表面脱落。相比之下, 观察图 4(c) 可知, PHBV 表面粗糙且分布有大量孔隙。聚合物表面的粗糙度以及比表面积大小是影响生物膜附着以及生长的关键因素, 因此, PHBV 比 PCL 更适合生物膜

附着与生长。被微生物降解利用 30 d 后, PHBV 表面则变得更加粗糙且凹凸不平, 进一步证实了微生物对 PHBV 的降解利用。

2.3.2 表面物质特性

利用 FTIR 光谱法测定 PCL 和 PHBV 被微生物降解利用前后的官能团变化情况, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 看出, 新鲜的 PCL 于 1163 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 处有较强吸收峰, 分别代表 C—H 的面外弯曲振动和 C=O 的伸缩振动; 在 2943 、 2864 、 1417 、 1359 、 957 和 731 cm^{-1} 处的吸收峰, 以及在 1238 cm^{-1} 和 1291 cm^{-1} 的尖峰分别代表 C—H 和 C—O 的伸缩振动; 在 1044 cm^{-1} 处的尖峰代表 O— $[\text{CH}_2]_4$ —O 的弯曲变形振动; 在 1471 cm^{-1} 处的吸收峰代表 C=C 伸缩振动。与新鲜的 PCL 相比, 使用后的 PCL 吸收峰强度明显降低, 表明 PCL 被微生物水解利用进而产生断链。被利用后的 PCL 在 $3200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收带, 该处吸收带表明羟基的存在, 说明由于生物降解, PCL 出现含有羟基的小分子物质。

在图 5(b) 中, PHBV 在 978 、 1041 、 1097 、 1129 、 1226 和 1274 cm^{-1} 处出现代表 C—O 伸缩振动的特征吸收峰; 在 1720 cm^{-1} 和 1178 cm^{-1} 处出现



(a) 初始 PCL 颗粒; (b) 30 d 后 PCL 颗粒; (c) 初始 PHBV 颗粒; (d) 30 d 后 PHBV 颗粒

图 4 PCL 和 PHBV 扫描电镜图片

Fig. 4 SEM images of PCL and PHBV surfaces

尖峰则是由于C=O伸缩振动。值得注意的是, PHBV比PCL具有更多的C—O和C=O基团,且对比新鲜PHBV,使用后的PHBV的C—O和C=O基团吸收强度明显降低,说明C—O和C=O等亲水性基团相较于其他基团更易于被微生物附着利用和降解,这应该是PHBV比PCL反硝化速率高且启动

时间短的原因。PHBV在 $3\ 200\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 之间没有吸收峰,代表PHBV固体碳源聚合较好,存在的羟基基团很少。对比PCL,被降解后的PHBV特征峰的形状和位置变化不大,表明PHBV的化学结构变化很小,PHBV作为固体碳源材料具有保持自身结构的能力,这有利于维持反硝化效果持续稳定。

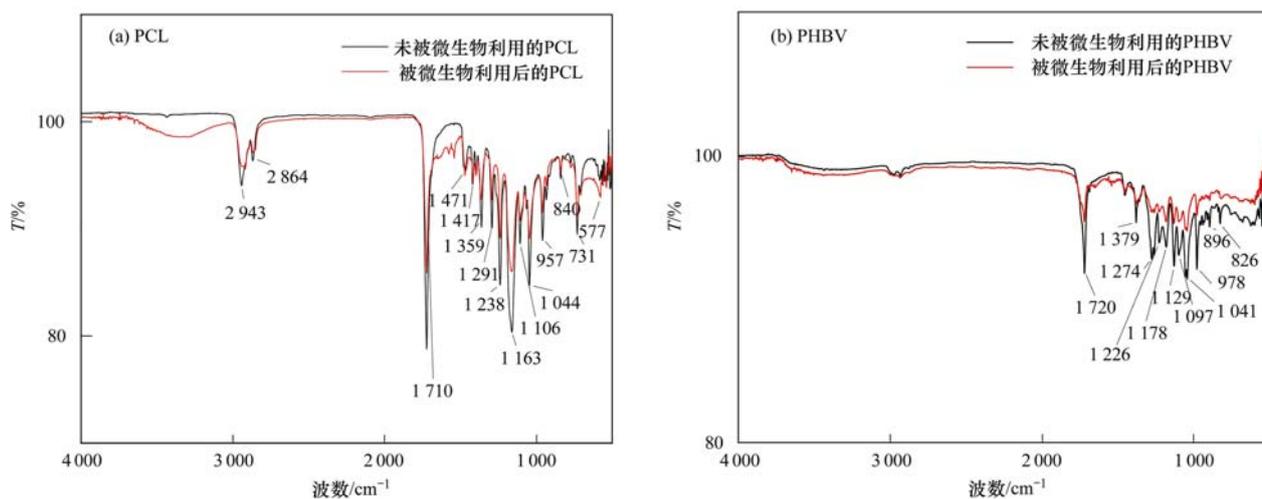


图5 PCL和PHBV被利用前后的傅立叶红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PCL and PHBV before and after utilization

2.4 微生物群落

对PCL和PHBV生物膜中微生物群落进行了高通量测序分析,测序结果如表2所示。PCL-S1和PCL-S2为随机选取的PCL生物膜样品,PHBV-S1和PHBV-S2为随机选取的PHBV生物膜样品。为保证测序结果具有良好可信度,从4个样品中抽取的有效reads数均为35 000。Richness和Chao1指数是评估群落丰富度的指标,值越大说明物种数量越多;Shannon和Simpson指数是评估群落多样性的

指标,值越大说明群落多样性越高。Evenness指数是常用的评估物种均匀度的指标。从各指标数值上分析,PHBV表面附着的微生物群落的丰度、多样性和均匀度均高于PCL。Zhang等^[19]研究了活性污泥的丰度和多样性,其Chao1和Shannon指数分别为2 838和5.90,均远高于本研究中PCL和PHBV表面附着的微生物群落的丰度和多样性,说明在微生物附着过程中PCL和PHBV对微生物具有选择性,且PHBV对微生物的选择限制作用相对较弱。

表2 高通量测序与分析结果

Table 2 High throughput sequencing results

样品	Richness 指数	Chao1 指数	Shannon 指数	Simpson 指数	Evenness 指数
PCL-S1	603	778.3	2.93	0.73	0.46
PCL-S2	613	774.4	3.18	0.79	0.49
PHBV-S1	677	814.2	4.18	0.96	0.64
PHBV-S2	704	861.5	4.21	0.95	0.64

图6(a)列出了PCL和PHBV生物膜中相对丰度高于1%的优势门。变形菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidetes)和厚壁菌门(Firmicutes)均为优势门,三者的总和占比在PCL和PHBV中分别为94.3%和91.4%。而变形菌门在各生物膜中均超过了70%,说明变形菌门在固体反硝化过程中起主要作用,并且变形菌门广泛存在于活性污泥中,在反硝化脱氮中有着举足轻重的地位^[20];拟杆菌门中的厌氧拟杆菌能分解大分子有机物,有利于固体碳源的水解利用^[21];厚壁菌门一些微生物被证实能

够进行异养反硝化作用,常出现在固体碳源反硝化系统中。此外,PHBV中存在较多的绿弯菌门也被报道能够进行异养反硝化^[17]。

图6(b)列出了PCL和PHBV生物膜中相对丰度高于1%的优势属。PCL和PHBV未鉴别出的属类占比分别高达73.2%和55.1%。PHBV生物膜中含有的优势属数目高于PCL,证实PHBV生物膜中微生物群落多样性高于PCL。PCL生物膜优势属依次为假单胞菌属(*Pseudomonas*, 3.79%)、苍白杆菌属(*Ochrobactrum*, 2.87%)和脱硫菌属

(*Desulfovibrio*, 1.55%)等。PHBV 生物膜优势属包括发硫菌属 (*Thiothrix*, 4.90%)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*, 4.35%)、菌胶团属 (*Zoogloea*, 4.26%)、苍白杆菌属 (*Ochrobactrum*, 4.22%)、黄杆菌属 (*Flavobacterium*, 3.68%)、脱氯菌属 (*Dechloromonas*, 3.97%)和脱硫菌属 (*Desulfovibrio*, 3.34%)等。其中, *Thiothrix* 在反硝化条件下非常活跃^[20], 它能够迅速将硝酸盐还原为氮气^[22]。而它在 PHBV 中的相对丰度要远高于 PCL, 这可能就是导致 PHBV 具有更高反硝化速率的原因之一。

Flavobacterium 是 Bacteroidetes 中的主要菌属, 为兼性厌氧细菌, 能降解 PHBV, 在缺氧条件下, 它们能利用硝酸盐或亚硝酸盐作为最终电子受体进行无氧呼吸, 有机物同时被氧化^[23,24]。PHBV 生物膜中优势属 *Pseudomonas* 和 *Dechloromonas* 均是活性污泥系统中主要反硝化菌属^[25]。优势属 *Zoogloea* 是反硝化滤池系统中主要脱氮功能属^[26]。同时存在于 PCL 和 PHBV 生物膜中的 *Desulfovibrio* 能将硝酸盐还原为氨^[27], 这也是两者出水中均出现氨氮积累的原因。

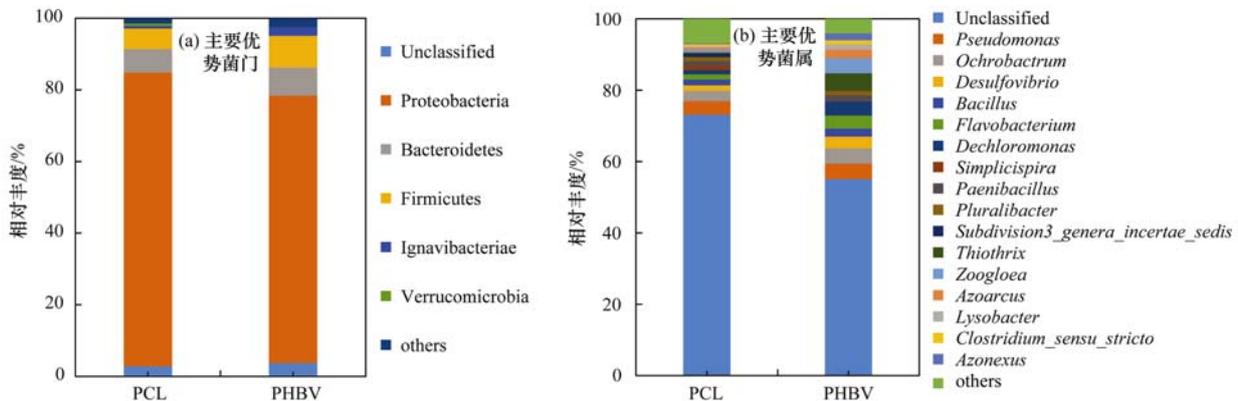


图 6 PCL 和 PHBV 生物膜中主要优势菌门和优势菌属的相对丰度

Fig. 6 Relative abundance of the main phyla and genera identified in PCL and PHBV biofilm samples

3 讨论

通过对清水释碳速率、反硝化试验中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 TOC 剩余浓度、反硝化速率、碳源滤料的表面形态及表面物质特性等进行分析比较, 发现 PHBV 反硝化启动时间短, 反硝化速率高, 剩余有机物浓度低, 表面粗糙且含有大量 C—O 和 C=O 等亲水性基团, 有较强的缓释碳源能力和保持自身结构的能力, 相比 PCL 具有更稳定持续的反硝化效果。因此, PHBV 相比较而言更适合作为再生水反硝化深度脱氮生物滤池的碳源滤料。

为了给工程应用提供参考, 本节初步分析了 PHBV 的特性与应用经济性。可生物降解聚合物 PHBV 普遍采用纯菌发酵法生产合成, 该法包括菌群筛选富集和发酵生产两个步骤, 由于此过程通常需要外加大量碳源, 因而使 PHBV 的生产成本较高。近年来, 有学者利用混合菌和剩余污泥发酵液 VFAs 合成 PHBV^[28,29], 并已取得较好进展, 未来 PHBV 生产成本可能会降低。目前为了降低以 PHBV 为固体碳源的脱氮成本, 部分学者尝试采取添加竹粉、淀粉和玉米芯等天然有机物质, 并以硅烷偶联剂为助剂来合成新型固体碳源, 结果表明添加天然有机物质后容易出现前期碳源释碳过快、后期释碳不足以及出水有色度等现象^[30]。

通过上述批式试验中 NO_3^- -N 的去除量以及消耗的固体碳源量, 可计算得出去除单位质量氮需消耗的 PCL 和 PHBV 质量分别为 $1.36 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.45 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若假设污水处理厂处理流量为 $100\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (中型污水处理厂的设计流量), 二级出水 NO_3^- -N 浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 为满足 A 标准排放要求, 脱氮量按 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 算, 则日除氮量为 $1 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 若以 PHBV 为固体碳源, 那么 PHBV 消耗量为 $1.45 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 。根据深度处理构筑物中固体碳源的填充量, 即可算出固体碳源的使用寿命。由于 PHBV 是可以被微生物完全降解的, 故可认为填充的 PHBV 可被完全用尽。需要指出的是, 由于被大量消耗, PHBV 表面积变小, 所附生物膜由此减少, 相应地反硝化速率亦会降低, 因此为了保持稳定的反硝化速率需及时补投碳源。

本研究结合前人的研究成果, 对不同类型碳源的脱氮成本进行了计算, 得到结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 天然物质与液体碳源的脱氮成本相近, 均低于 $25 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$, 原因是大部分天然物质来源广泛, 且多为废弃物。采用可生物降解共混物时脱氮成本稍高, 普遍在 $25 \sim 40 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$, 具体成本取决于共混物的类型及添加比例。可生物降解聚合物脱氮成本最高, 一般高于 $40 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中 PHBV 脱氮成本最低。随着 PHBV 生产技术的进

表 3 不同碳源的脱氮成本

Table 3 Denitrification costs of different carbon sources

碳源类型	质量计量比/kg·kg ⁻¹	碳源单价/元·kg ⁻¹	脱氮成本/元·kg ⁻¹	文献
PHB	3.03	30	90.9	[2]
PCL	1.36	50	68	本研究
PHBV	1.45	30	43.5	本研究
PHBV/淀粉	2.08~2.6	16	33.3~41.6	[31]
PHBV/竹粉	1.69~1.86	15.5	26.2~28.8	[31]
甲醇	3.98	3~4	11.9~15.9	[32]
乙酸钠	5.78	3~4	17.3~23.1	[32]
稻壳、棉秆	24.9~27.7	0.5~0.7	12.5~19.4	[33]
花生壳	16.3	0.6	9.78	[33]
稻草、芦苇、玉米芯、麦秸	8.36~10.8	0.5~0.8	4.18~8.64	[21,33]

步,及使用 PHBV 条件的优化,以 PHBV 作为碳源的脱氮工艺成本有望继续降低。

天然物质作为反硝化碳源需进行预处理,且容易出现前期释碳过快后期释碳不足的问题,再者大部分天然物质中含有大量不能被微生物降解的成分,在极大增加后续运维工作量的同时,亦不能使出水水质得到保证。甲醇和乙酸钠等液体碳源不仅需要投资相应的投加设备,还要考虑储存、运输等安全问题,且投加过程中因为水质的变动会存在较大的风险。向 PHBV 中共混淀粉或者竹粉等天然物质确实可以降低成本,但是共混物释碳速率控制问题及共混物中不能被完全降解物质的后续处理问题依然亟待解决。综合而言,添加可生物降解固体碳源有其优势,而添加 PHBV 为优选。

4 结论

(1)清水释碳试验表明 PHBV 的清水释碳速率比 PCL 更低,不会对出水造成二次污染;批式反硝化试验表明,PHBV 脱氮效果优于 PCL,启动时间仅为 1~2 d,反硝化速率为 0.08 mg·(g·h)⁻¹,脱氮能力稳定;PCL 启动时间较长,其释碳能力以及脱氮效果均欠佳。

(2)PHBV 表面粗糙有利于微生物附着,PCL 表面光滑不利于微生物附着;PHBV 含有大量的 C—O 和 C=O 等亲水性基团且具有较好的保持自身结构的能力,有利于微生物降解利用。

(3)从微生物群落构成阐述了 PHBV 反硝化效果比 PCL 好的原因。PHBV 的微生物群落丰度和多样性均高于 PCL。无论门还是属水平,PHBV 生物膜中反硝化优势菌种类和数量均高于 PCL 生物膜中反硝化优势菌的种类和数量。

参考文献:

[1] Yu G L, Peng H Y, Fu Y J, *et al.* Enhanced nitrogen removal of low C/N wastewater in constructed wetlands with co-immobilizing solid carbon source and denitrifying bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **280**: 337-344.

[2] Boley A, Müller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems[J]. *Aquacultural Engineering*, 2000, **22**(1-2): 75-85.

[3] 张千, 吉芳英, 付旭芳, 等. 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[J]. *环境科学*, 2018, **39**(7): 3297-3305.

Zhang Q, Ji F Y, Fu X F, *et al.* Effects of gas/water ratio on the characteristics of nitrogen removal and the microbial community in post solid-phase denitrification biofilter process [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3297-3305.

[4] Al-Battashi H, Annamalai N, Al-Kindi S, *et al.* Production of bioplastic (poly-3-hydroxybutyrate) using waste paper as a feedstock: optimization of enzymatic hydrolysis and fermentation employing *Burkholderia sacchari* [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **214**: 236-247.

[5] Fan Z X, Hu J, Wang J L. Biological nitrate removal using wheat straw and PLA as substrate [J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(21): 2369-2374.

[6] 范振兴, 王建龙. 利用聚乳酸作为反硝化固体碳源的研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(8): 2315-2319.

Fan Z X, Wang J L. Denitrification using polylactic acid as solid carbon source[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(8): 2315-2319.

[7] Chu L B, Wang J L. Denitrification of groundwater using a biodegradable polymer as a carbon source: long-term performance and microbial diversity [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(84): 53454-53462.

[8] Zhu S M, Deng Y L, Ruan Y J, *et al.* Biological denitrification using poly (butylene succinate) as carbon source and biofilm carrier for recirculating aquaculture system effluent treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 603-610.

[9] 李彭. 不同电子供体深度脱氮工艺及微生物群落特征研究[D]. 北京: 清华大学, 2014. 43-50.

Li P. A study on processes and microbial communities of tertiary nitrogen removal with different electron donors [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014. 43-50.

[10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258-268.

[11] Zhang Q, Ji F Y, Xu X Y. Effects of physicochemical properties of poly-ε-caprolactone on nitrate removal efficiency during solid-phase denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 604-613.

[12] 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.

Li B, Hao R X. Comparison and optimization of cellulose carbon

- source for denitrification filter [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1428-1434.
- [13] 李彭, 唐蕾, 左剑恶, 等. 以 PHAs 为固体碳源的城镇二级出水深度脱氮研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(2): 331-336.
- Li P, Tang L, Zuo J E, *et al.* Tertiary nitrogen removal of the municipal secondary effluent using PHAs as solid carbon sources [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(2): 331-336.
- [14] Wu W Z, Yang F F, Yang L H. Biological denitrification with a novel biodegradable polymer as carbon source and biofilm carrier [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 136-140.
- [15] Shen Z Q, Hu J, Wang J L, *et al.* Biological denitrification using starch/polycaprolactone blends as carbon source and biofilm support [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **54**(3): 609-615.
- [16] Pandey A, Suter H, He J Z, *et al.* Nitrogen addition decreases dissimilatory nitrate reduction to ammonium in rice paddies [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, **84**(17): e00870-18.
- [17] Xu Z S, Dai X H, Chai X L. Effect of different carbon sources on denitrification performance, microbial community structure and denitrification genes [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 195-204.
- [18] Chu L B, Wang J L. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(1): 63-68.
- [19] Zhang X W, Qu Y Y, Ma Q, *et al.* Illumina miseq sequencing reveals diverse microbial communities of activated sludge systems stimulated by different aromatics for indigo biosynthesis from indole [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(4): e0125732.
- [20] Chen C, Xu X J, Xie P, *et al.* Pyrosequencing reveals microbial community dynamics in integrated simultaneous desulfurization and denitrification process at different influent nitrate concentrations [J]. *Chemosphere*, 2017, **171**: 294-301.
- [21] Feng L J, Chen K, Han D D, *et al.* Comparison of nitrogen removal and microbial properties in solid-phase denitrification systems for water purification with various pretreated lignocellulosic carriers [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **224**: 236-245.
- [22] Nielsen P H, de Muro M A, Nielsen J L. Studies on the *in situ* physiology of *Thiothrix* spp. present in activated sludge [J]. *Environmental Microbiology*, 2000, **2**(4): 389-398.
- [23] Mergaert J, Swings J. Biodiversity of microorganisms that degrade bacterial and synthetic polyesters [J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 1996, **17**(5-6): 463-469.
- [24] 张兰河, 刘丽丽, 仇天雷, 等. 以聚羟基丁酸戊酸共聚酯为碳源去除循环水养殖系统的硝酸盐及生物膜中微生物群落动态 [J]. *微生物学报*, 2014, **54**(9): 1053-1062.
- Zhang L H, Liu L L, Qiu T L, *et al.* Nitrate removal from recirculating aquaculture system using polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate as carbon source [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2014, **54**(9): 1053-1062.
- [25] Zhou S L, Zhang Y R, Huang T L, *et al.* Microbial aerobic denitrification dominates nitrogen losses from reservoir ecosystem in the spring of Zhoucun reservoir [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 998-1010.
- [26] 陈小军, 黄韬, 刘石虎, 等. 污水厂尾水反硝化滤池生物/化学协同脱氮除磷研究 [J]. *中国给水排水*, 2017, **33**(23): 27-32.
- Chen X J, Huang T, Liu S H, *et al.* Cooperative processes of denitrification filter and chemical for nitrogen and phosphorus removal in tail water from wastewater treatment plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, **33**(23): 27-32.
- [27] Dannenberg S, Kroder M, Dilling W, *et al.* Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate-reducing bacteria [J]. *Archives of Microbiology*, 1992, **158**(2): 93-99.
- [28] 张艳萍, 秦清, 李勇智. 一种利用剩余污泥发酵液 VFAs 合成 PHBV 的方法 [P]. 中国专利: CN104651420A, 2015-05-27.
- [29] 崔有为, 卢鹏飞, 彭永臻. 嗜盐混合菌以葡萄糖为底物一步连续生产 PHBV 的方法 [P]. 中国专利: CN103865960A, 2014-06-18.
- [30] Wang J L, Chu L B. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, **34**(6): 1103-1112.
- [31] Chu L B, Wang J L. Denitrification of groundwater using PHBV blends in packed bed reactors and the microbial diversity [J]. *Chemosphere*, 2016, **155**: 463-470.
- [32] Lee K C, Rittmann B E. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water [J]. *Water Research*, 2002, **36**(8): 2040-2052.
- [33] 蒋奇, 杜丽君, 杨小丽, 等. 农作物废弃物作为固体碳源和生物载体选择研究 [A]. 见: 中国环境科学学会学术年会论文集 (第五卷) [C]. 昆明: 中国环境科学学会, 2013. 5368-5372.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)