

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 Co ₃ O ₄ 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	崔杰文, 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, 笪文怡, 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, 李秋华, 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 Pb ²⁺ 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 Pb ²⁺	晋圣兆, 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, 叶建峰 (4105)
A ² /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, 邵博, 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)
Ca ²⁺ 对污泥硝化活性和絮凝沉降性能的影响	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, 魏清旋 (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, 裴琼芬 (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 N ₂ O 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 (N ₂ O) 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)
新建铅蓄电池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)	

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮凝沉降性能的影响

张兰河^{1,2}, 赵倩男¹, 张海丰¹, 贾艳萍¹, 李正¹, 陈子成^{1*}, 郭静波³, 赵天鹏¹

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012; 2. 吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室, 长春 130118; 3. 东北电力大学建筑工程学院, 吉林 132012)

摘要: Ca²⁺ 是微生物重要的生长因子, 影响污泥的活性和絮凝沉降性能. 为了研究 Ca²⁺ 在活性污泥体系中的作用, 采用比耗氧速率(SOUR_{AOB}和 SOUR_{NOB})分析硝化菌和亚硝化菌活性的变化, 利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和三维荧光光谱(three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, 3D-EEM)分析胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)组分和结构的变化, 考察 Ca²⁺ 对污泥硝化活性和代谢产物的影响. 结果表明, 当 Ca²⁺ 浓度由 0.45 mmol·L⁻¹ 逐渐提高至 3 mmol·L⁻¹ 时, SOUR_{AOB} 和 SOUR_{NOB} 分别由 6.3 mg·(g·h)⁻¹ 和 2.3 mg·(g·h)⁻¹ 升高至 10.4 mg·(g·h)⁻¹ 和 3.7 mg·(g·h)⁻¹, EPS 总量由 68 mg·g⁻¹ 增加至 93 mg·g⁻¹, 污泥重絮凝能力(FA)增强. 当 Ca²⁺ > 3 mmol·L⁻¹ 时, SOUR_{AOB} 和 SOUR_{NOB} 均下降, FA 维持在 30% 左右, 污泥粒径持续增大. 随着 Ca²⁺ 浓度的增加, 由 FTIR 分析可知, LB-EPS 和 TB-EPS 的主要组成基团均未发生明显变化, 以氨基、酰胺 I 和羧基为主; 由 EEM 分析可知, LB-EPS 组成未发生变化, 在低硝化速率下, TB-EPS 中存在腐殖酸类物质. 低浓度的 Ca²⁺ 促进污泥硝化活性和絮凝性, 高浓度的 Ca²⁺ 导致污泥硝化活性降低.

关键词: 硝化活性; 胞外聚合物(EPS); 沉降性; 絮凝性; 金属离子

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4160-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901110

Effect of Ca²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge

ZHANG Lan-he^{1,2}, ZHAO Qian-nan¹, ZHANG Hai-feng¹, JIA Yan-ping¹, LI Zheng¹, CHEN Zi-cheng^{1*}, GUO Jing-bo³, ZHAO Tian-peng¹

(1. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 2. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China; 3. School of Civil and Architecture Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: Ca²⁺ is an important microbial growth factor that can affect the activity, flocculation, and sedimentation of activated sludge. In order to study the roles of Ca²⁺ in the activated sludge system, the activity changes of ammonium oxidizing bacteria (AOB) and nitrite oxidizing bacteria (NOB) were analyzed using the specific oxygen uptake rates (SOUR_{AOB} and SOUR_{NOB}). The changes in composition and structure of extracellular polymeric substances (EPS) were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and three-dimensional excitation emission fluorescence spectroscopy (3D-EEM). The effects of Ca²⁺ on the nitrification activity and microbial metabolites were investigated. The results showed that when the Ca²⁺ concentration increased from 0.45 mmol·L⁻¹ to 3 mmol·L⁻¹, SOUR_{AOB} and SOUR_{NOB} increased from 6.3 mg·(g·h)⁻¹ to 10.4 mg·(g·h)⁻¹ and from 2.3 mg·(g·h)⁻¹ to 3.7 mg·(g·h)⁻¹, respectively. The EPS concentrations increased from 68 mg·g⁻¹ to 93 mg·g⁻¹, and the flocculation ability (FA) of the sludge was improved. When the Ca²⁺ concentration was higher than 3 mmol·L⁻¹, SOUR_{AOB} and SOUR_{NOB} both decreased. The FA was maintained at about 30%, and the particle size of the sludge continued to increase. Based on FTIR analysis, the main components of EPS were always amino, amide I, and carboxyl with an increase in Ca²⁺ concentration. Based on EEM analysis, the composition of loosely-bound (LB)-EPS did not change, and humic acid substances appeared in the tightly-bound (TB)-EPS at low nitrification rates. Low concentrations of Ca²⁺ promoted nitrification activity and flocculation of the sludge. However, high concentrations of Ca²⁺ led to a decline in the sludge nitrification activity.

Key words: nitrification activity; extracellular polymeric substances (EPS); sedimentation; flocculation; metal ion

N、P 的排放易引发水体的富营养化, 利用微生物脱氮可以高效率、低成本地去除污水中的氮元素. 金属冶炼、印染、造纸和石油化工等行业产生大量的含 Ca²⁺ 废水, 这些 Ca²⁺ 进入污水处理厂与活性污泥相互作用, 影响微生物的脱氮性能和沉降性能. 城市污水处理厂中的 Ca²⁺ 浓度一般在 30 ~ 60 mg·L⁻¹ 范围内^[1]. 目前, 有 3 种理论用于解释 Ca²⁺ 促进絮凝的作用机制: 压缩双电层理论、海藻

酸盐理论和二价阳离子架桥理论(divalent cation bridging theory, DCBT). 随着 Ca²⁺ 浓度的增加, 双

收稿日期: 2019-01-12; 修订日期: 2019-04-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678119); 吉林省科技发展规划项目(20180201016SF, 20180101309JC); 吉林省教育厅科学技术研究项目(JJKH20180454KJ, JJKH20180453KJ)

作者简介: 张兰河(1971 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术, E-mail: zhanglanhe@163.com

* 通信作者, E-mail: chenzecheng@126.com

电层的尺寸减小,降低了颗粒之间的斥力,促进聚集^[2]. 胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)是微生物生长过程中分泌的代谢产物,覆盖在细胞表面,其组成、结构的变化可以间接反映微生物的生命活动^[3]. EPS 的化学组成复杂(包含蛋白质、碳水化合物、腐殖质和脱氧核糖核酸等),表面带有大量的负电基团,DCBT 广泛用于揭示二价离子与微生物分泌的 EPS 之间的相互作用. Ca^{2+} 与 EPS 上带负电的官能团架桥,形成 EPS- Ca^{2+} -EPS 结构,促进生物絮凝,改善污泥沉降性和脱水性. Ca^{2+} 以磷酸盐、碳酸盐形式在活性污泥絮体中形成 Ca 固体沉淀,增加了污泥中的无机组分^[4,5]. 同时, Ca^{2+} 对污染物去除率产生影响. 张兰河等^[6]通过逐渐提高 SBR 反应器进水 Ca^{2+} 浓度,发现高浓度 Ca^{2+} 的添加导致系统 COD、氨氮去除速率降低. Yu 等^[7]采用 7 个平行 SBR 反应器分析 Ca^{2+} 对 SBR 污泥系统的影响时发现,随着 Ca^{2+} 浓度的增大,污染物去除率提高;当 Ca^{2+} 浓度达到 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,污染物去除率达到最大.

硝化是传统生物脱氮过程中的关键步骤,由氨氧化菌(ammonia-oxidizing bacteria, AOB)和亚硝酸盐氧化菌(nitrite-oxidizing bacteria, NOB)共同作用实现. 硝化微生物的生长速率低,对 pH、溶解氧和温度等环境条件敏感,硝化作用一般被认为是生物脱氮的控制步骤^[8]. Ca^{2+} 作为一种无机盐离子,参与微生物细胞结构组成、能量转移和控制原生质胶态,进入活性污泥中的 Ca^{2+} 能够引起硝化菌活性和絮凝沉降性的改变. 污泥絮凝沉降性能的好坏通常是影响污水处理厂稳定运行的关键因素^[9]. 关于 Ca^{2+} 对污泥硝化活性和硝化污泥沉降性能的影响研究尚少.

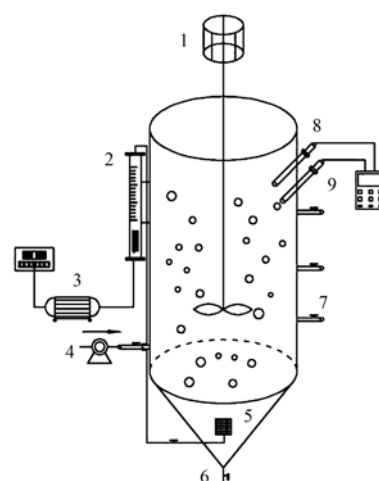
本研究考察 Ca^{2+} 对活性污泥脱氮特性、EPS 组成和结构的影响,分析了 Ca^{2+} 和污泥絮凝沉降性之间的响应关系,探索 Ca^{2+} 对硝化菌活性和脱氮微生物絮凝性的影响,有助于深入识别 Ca^{2+} 在生物脱氮过程中的调节机制,提升污水生物处理系统的稳定性和脱氮效率.

1 材料与方法

1.1 实验装置

SBR 实验装置示意如图 1 所示. SBR 反应器由有机玻璃制成,有效容积为 4 L,在反应器一侧设置 3 个取样口,底部设置排泥口. 好氧反应阶段采用气泵曝气,反应器底部设有曝气头,通过转子流量计调节曝气强度,控制 DO 为 $5 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 采用机械搅拌器,保证缺氧阶段泥水充分混合. 反应

器运行温度控制在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. SBR 反应器每个运行周期采用进水 5 min → 曝气 4 h → 搅拌 2 h → 沉降 0.5 h → 排水 5 min → 闲置 5.5 h 的运行方式. 污泥龄为 14 d, MLSS 维持在 $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应器每个运行周期进水 3 L,活性污泥沉降结束后排出相同体积的出水. 通过投加 CaCl_2 调控进水 Ca^{2+} 浓度分别为 0.45、0.65、0.9、1.1、3 和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,每个浓度条件下反应器连续运行 30 d 以上.



1. 电磁搅拌器; 2. 转子流量计; 3. 气泵; 4. 进水泵; 5. 曝气头; 6. 排泥阀; 7. 取样口; 8. 溶氧仪; 9. pH 计

图 1 SBR 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of SBR

本实验用水采用模拟城市污水,配水成分为:葡萄糖($0.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、碳酸氢钠($0.172 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化铵($0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸镁($0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、磷酸二氢钾($0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化钙($0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),同时投加氯化钴($0.00042 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、三氯化铁($0.00037 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、钼酸钠($0.00015 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸锰($0.00013 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和硫酸铜($0.0001 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)等微量元素.

1.2 分析项目和检测方法

COD 采用多参数水质测定仪(兰州连华环保科技有限公司, 5B-3B)测定, TN 采用紫外可见智能型多参数水质测定仪(北京连华永兴科技发展有限公司, LH-3BA)测定, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、SVI、MLSS 和 MLVSS 均采用国家标准方法测定. pH 采用梅特勒 Five Easy Plus™ 台式 pH 计测定, DO 采用维赛 Pro 20 型溶氧仪测定.

比氨氧化速率(SAOR)计算公式:

$$\text{SAOR} = \frac{([\text{NH}_4^+ - \text{N}]_e - [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_s) \times 1440}{\text{MLVSS} \times t} \quad (1)$$

式中, SAOR 为比氨氧化速率, $\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$; $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_s$ 为曝气开始时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_e$ 为曝气结束时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

MLVSS 为污泥浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为曝气反应时间, min.

比硝态氮产生速率(SNaPR)计算公式:

$$\text{SNaPR} = \frac{([\text{NO}_3^- - \text{N}]_e - [\text{NO}_3^- - \text{N}]_s) \times 1440}{\text{MLVSS} \times t} \quad (2)$$

式中, SNaPR 为比硝态氮产生速率, $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$; $[\text{NO}_3^- - \text{N}]_s$ 为曝气开始时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^- - \text{N}]_e$ 为曝气结束时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; MLVSS 为污泥浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为曝气反应时间, min.

比亚硝态氮产生速率(SNiPR)计算公式:

$$\text{SNiPR} = \frac{([\text{NO}_2^- - \text{N}]_e - [\text{NO}_2^- - \text{N}]_s) \times 1440}{\text{MLVSS} \times t} \quad (3)$$

式中, SNiPR 为比亚硝态氮产生速率, $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$; $[\text{NO}_2^- - \text{N}]_s$ 为曝气开始时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_2^- - \text{N}]_e$ 为曝气结束时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; MLVSS 为污泥浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为曝气反应时间, min.

根据 Pai^[10] 提出的方法分析硝化菌活性. 在初始 COD (葡萄糖)、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (NH_4Cl) 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ (NaNO_2) 分别为 20、10 和 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 对配制的溶液进行曝气, 使 DO 接近饱和, 加入待测活性污泥. 溶解氧仪通过打孔的橡胶塞插入锥形瓶内, 密封锥形瓶, 在测量过程中利用磁力搅拌器对泥水进行混合, 每隔 30 s 记录系统内 DO 值, 根据溶解氧变化曲线计算得到总比耗氧速率(SOUR); 向混合液中投加 NaClO_3 抑制硝酸菌活性, 得到异养菌比耗氧速率(SOUR_H)与 AOB 比耗氧速率(SOUR_{AOB})之和; 再向混合液中投加烯丙基硫脲(ATU)抑制亚硝酸菌活性, 得到 SOUR_H , $\text{SOUR}_{\text{NOB}} = \text{SOUR} - (\text{SOUR}_H + \text{SOUR}_{\text{AOB}})$.

粒径采用粒径测定仪(Ambival, LFC101)进行测定. 污泥形态采用荧光倒置生物显微镜(Eclipse Ti-S, Nikon, 日本)进行分析. 采用 Wilén 等^[11]提出的方法检测污泥重絮凝能力. 污泥亲疏水性利用接触角测定仪(上海中晨数字技术设备有限公司, JC2000D1)测定. 运行周期结束后取样分析, 重复测定 3 次得到平均值.

1.3 EPS 的提取与分析

采用修正的热提取法分层提取 EPS^[12]. 反应器每个运行周期结束时取污泥混合液, 4℃ 下 4000 g 离心 5 min, 上清液采用 0.45 μm 滤膜过滤后保存; 沉淀污泥采用 70℃、0.05% 的 NaCl 溶液重新悬浮至原来的体积, 漩涡混合器混合 1 min, 4℃ 下 4000

g 离心 10 min, 上清液采用 0.45 μm 滤膜过滤得到 LB-EPS; 沉淀污泥重新悬浮至原来体积, 60℃ 下水浴加热 30 min, 在 4℃ 下 4000 g 离心 15 min, 利用 0.45 μm 滤膜过滤得到 TB-EPS. EPS 总量以总有机碳(total organic carbon, TOC)表示, 采用 TOC 分析仪(liqui TOC II, elementar, 德国)测定. 采用考马斯亮蓝法和葱酮-硫酸法分别检测蛋白质(PN)和多糖(PS)含量.

采用荧光分光光度计(RF-6000, 日本)分析 EPS 组成, 激发和发射波长扫描范围均为 220 ~ 550 nm, 测定间隔为 5 nm, 扫描速度为 2400 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 激发和发射光谱通带均设置为 5 nm. 将 EPS 进行真空冷冻干燥后与 KBr 以 1:100 比例在玛瑙研钵中混合均匀; 取 150 mg 混合物压片, 采用 FTIR(Tensor 27, 德国布鲁克公司, 分辨率 0.5 cm^{-1})分析基团的变化.

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 对脱氮性能的影响

Ca^{2+} 对 SBR 工艺脱氮性能的影响, 如图 2 所示. 当进水 Ca^{2+} 浓度低于 3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率保持稳定, 分别为 95% 和 97%; 随着进水 Ca^{2+} 浓度由 0.45 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 去除率由 60% 升高至 72%, TP 去除率由 56% 升高至 69%. 当 Ca^{2+} 升高至 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 去除率分别下降为 85%、80% 和 56%, TP 去除率下降为 64%. 较低浓度的 Ca^{2+} ($\leq 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 提高了 TN 和 TP 的去除能力, 然而较高浓度的 Ca^{2+} ($> 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 降低了有机物降解和脱氮除磷能力. 低浓度的金属离子能够激发微生物代谢活性, 提高污染物去除能力; 微生物为了适应高浓度的金属离子, 调节自身代谢系统, 减缓微生物新陈代谢作用, 生物活性下降, 降低污染物去除能力^[13]. 姜元臻^[14]等研究发现, 低浓度 Ca^{2+} 能够促进脱氢酶活性的提高, 超过一定范围后, 脱氢酶活性随离子浓度增加反而下降.

为了进一步考察 Ca^{2+} 浓度对硝化作用的影响, 分析不同 Ca^{2+} 浓度下 SAOR、SNiPR 和 SNaPR 的变化. 图 2(d) 表明, 当进水 Ca^{2+} 浓度低于 0.9 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAOR 和 SNaPR 分别稳定在 0.055 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 0.028 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$, 系统保持较高的硝化速率. 当 Ca^{2+} 浓度为 1.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SAOR 和 SNaPR 达到最大, 分别为 0.073 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 0.04 $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$. SAOR 和 SNaPR 升高的原因: ①作为微生物生长的重要无机盐, 低浓度的 Ca^{2+} 刺激了微生物生命活动, 提高了

硝化菌的活性, 反应速率增大^[15]. ② Ca^{2+} 通过与污泥间的架桥作用, 促进污泥絮体形成和维持絮体结构的稳定性(图 3); 污泥絮体再利用网捕、卷扫等作用吸附有机物, 提高污染物处理效果^[2,16]. 当 Ca^{2+} 浓度达到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SAOR 和 SNaPR 下降

至 $0.054 \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.02 \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$. 在反应过程中, SNI_{PR} 一直维持在较低水平 [$< 0.01 \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$], 这表明 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 产生量少, 低浓度的 Ca^{2+} 未对 NOB 的活性产生抑制, 硝化反应类型为全程硝化.

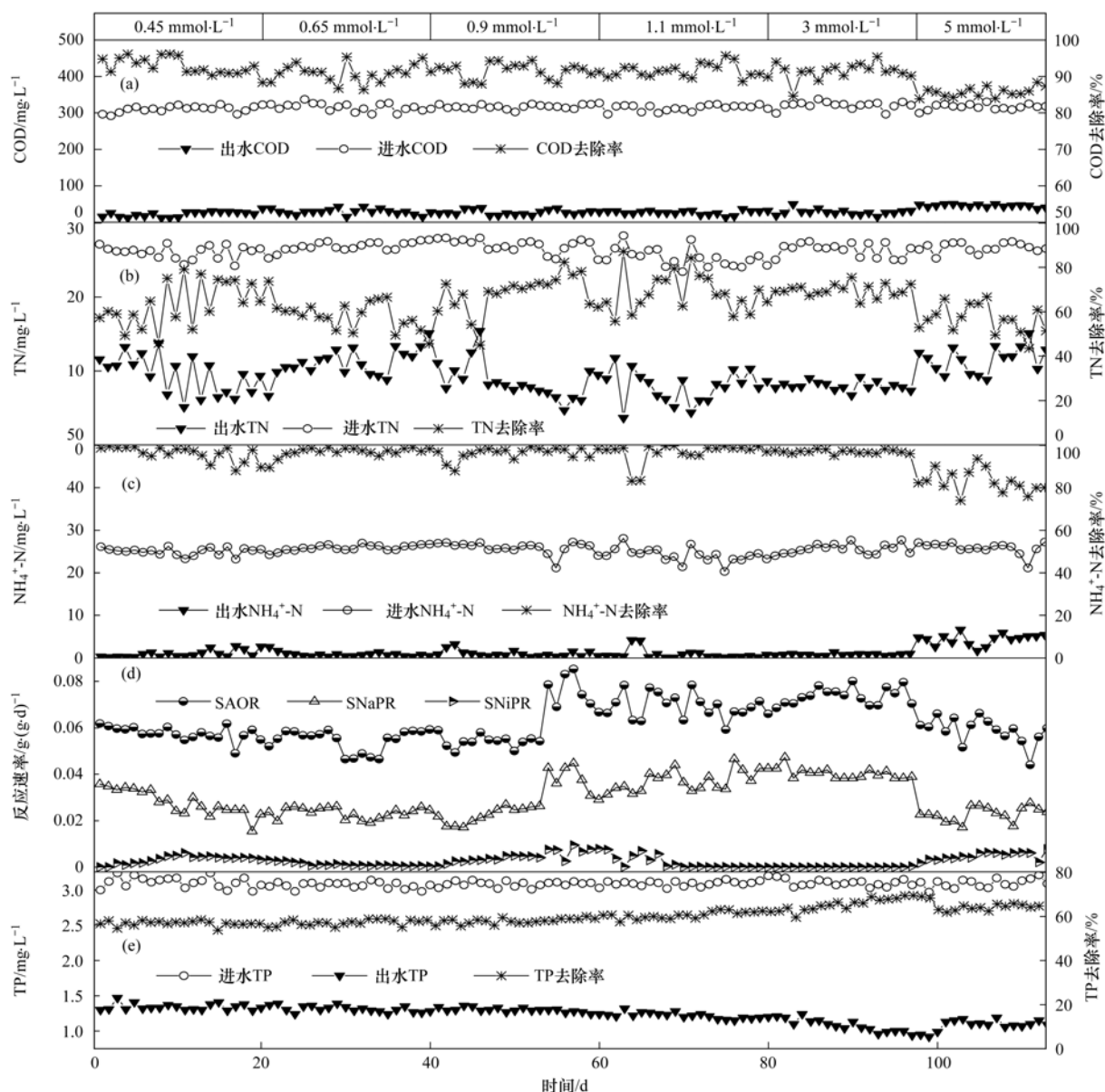
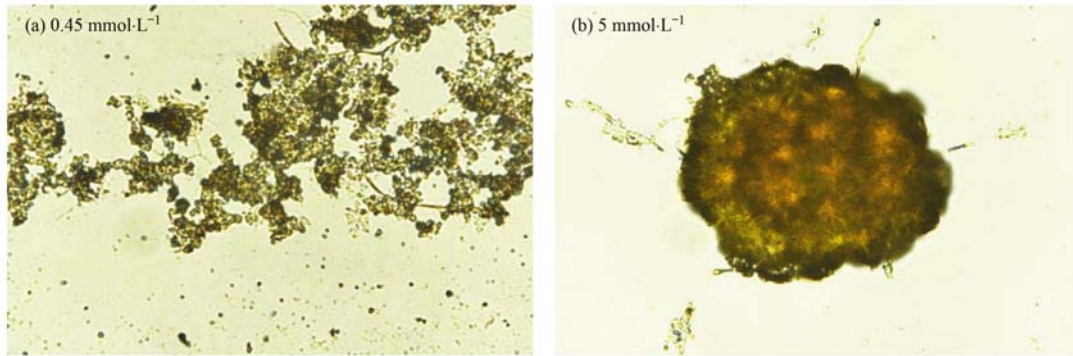


图 2 Ca^{2+} 对 SBR 脱氮性能的影响

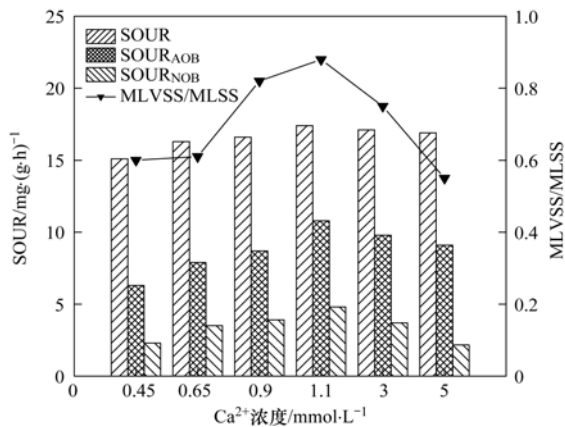
Fig. 2 Effects of Ca^{2+} on nitrogen removal

硝化微生物活性的变化如图 4 所示. 随着 Ca^{2+} 浓度的升高, SOUR_{AOB} 和 SOUR_{NOB} 均呈先缓慢升高后下降的规律. 当 Ca^{2+} 由 $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SOUR_{AOB} 由 $6.3 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 升高至 $10.4 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, SOUR_{NOB} 由 $2.3 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 升高至 $3.7 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$. 当 Ca^{2+} 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝化污泥的活性减弱, SOUR_{AOB} 和 SOUR_{NOB} 分别下降至 $9.1 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $2.1 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$. Ren 等^[17] 通过研究 Ca^{2+} 在好氧颗粒污泥的空间分布及

其对好氧颗粒污泥生物活性的影响时发现, CaCO_3 沉淀积聚在污泥颗粒中心, 细胞拥挤在外层并聚集成簇, 累积较多 Ca 成分的颗粒, 生物活性低. 本研究还发现, 当进水 Ca^{2+} 浓度升高至 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MLVSS/MLSS 保持在低值, 高浓度 Ca^{2+} 增加了活性污泥中的无机成分, 导致硝化微生物产生更多的 EPS(见 2.2.1 节). EPS 与 Ca^{2+} 发生相互作用后在污泥絮体中形成沉积, 并围绕在细菌周围, 不利于氧气和污染物的传质, 生物活性下降, SOUR_{AOB} 和

图3 不同 Ca^{2+} 浓度下污泥形态Fig. 3 Sludge morphology under different concentrations of Ca^{2+}

SOUR_{NOB} 降低。

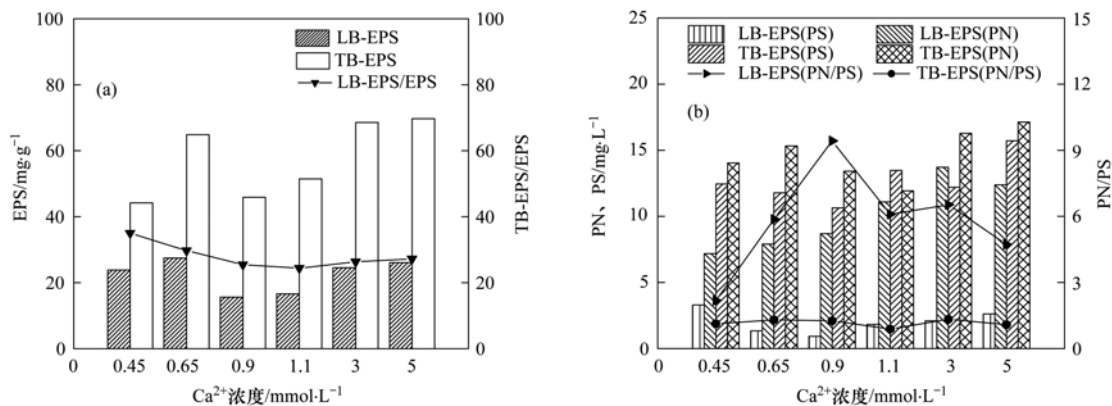
图4 Ca^{2+} 对 SOUR_{AOB} 和 SOUR_{NOB} 的影响Fig. 4 Effects of Ca^{2+} on SOUR_{AOB} and SOUR_{NOB}

2.2 Ca^{2+} 对 EPS 组成和结构的影响

2.2.1 Ca^{2+} 对 EPS 组成的影响

EPS 是微生物生长过程中分泌的黏性物质, 是微生物的新陈代谢产物。不同 Ca^{2+} 浓度下 EPS、LB-EPS 和 TB-EPS 的变化规律, 如图 5(a) 所示。当 Ca^{2+} 浓度从 $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, EPS 含量从 $68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $95.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。EPS 受进水 Ca^{2+} 浓度的影响, Ca^{2+} 浓度的增大导致更多 EPS 产生, EPS 与 Ca^{2+} 结合的几率升高, 更容易

形成大而密实的污泥絮体^[18]。这主要有 2 方面原因: ①当微生物受到高浓度 Ca^{2+} 废水冲击时, 可通过自身的调节机制平衡细胞内外渗透压和保护细胞内的原生质, 细胞通过聚集低分子量物质(如氨基酸、糖和甘氨酸三甲基内盐等)形成新的胞外保护层, 调节自身新陈代谢^[19,20]。②一部分微生物在受到高浓度离子冲击下, 难以维持细胞渗透压, 大量细胞出现自溶, 释放出大量的 EPS, 导致 EPS 含量增加^[21]。随着 Ca^{2+} 浓度的增大, LB-EPS/EPS 从 35% 降低至 25%。Li 等^[22] 的研究表明, LB-EPS 对污泥絮凝产生负面影响, 过量的 LB-EPS 减弱了细胞之间的相互附着, 导致絮凝性变差。因此, 随着 Ca^{2+} 浓度升高, LB-EPS/EPS 的降低可能是污泥絮凝性改变的主要原因。图 5(b) 表明 EPS 中 PN 和 PS 含量的变化。随着 Ca^{2+} 浓度的增大, LB-EPS 和 TB-EPS 中 PN 均升高, PN 一直是 EPS 紧密层和松散层中的主要成分。当微生物受到外界离子胁迫时, 微生物主要通过分泌 PN 应对外界离子的胁迫^[23]。PN 参与二价阳离子的架桥, 其中氨基酸、羧基和 DNA 中的磷酸基是主要参与架桥的基团^[24,25]。随着 Ca^{2+} 浓度的升高, 细胞分泌更多 PN 释放到 EPS 中, 为 Ca^{2+} 提供更多可结合的位点。TB-EPS 中 PN 含量是 LB-EPS 中 PN 含量的 1~2

图5 Ca^{2+} 对 EPS、PN 和 PS 的影响Fig. 5 Effects of Ca^{2+} on EPS, PN, and PS

倍, 而 TB-EPS 中 PS 含量远高于 LB-EPS (是 LB-EPS 中 PS 含量的 6 倍). Higgins 等^[24]的研究发现, 阳离子促进 PN 的产生, PS 变化较小, 保持在较低水平. Nguyen 等^[9]的研究发现, Ca^{2+} 的加入降低了上清液中 PS 的含量, 加快了细菌基质的聚集速率. Ca^{2+} 的存在聚合了原本松散的 PS 和细菌基质, 导致 TB-EPS 中的 PS 含量高. PN/PS 被认为是决定污泥表面性质的重要参数^[26]. LB-EPS 中 PN/PS 变化较大 (2.2 ~ 9.4), TB-EPS 中 PN/PS 维持在 1.25 左右. 这也证实了与 TB-EPS 相比, LB-EPS 与活性污泥絮凝性高度相关^[27].

2.2.2 Ca^{2+} 对 EPS 结构的影响

Ca^{2+} 与 EPS 中带负电的基团产生键合作用. 当 Ca^{2+} 浓度分别为 0.45、1.1、3 和 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LB-EPS 和 TB-EPS 的红外图谱如图 6 所示. 3 000 ~ 3 700 cm^{-1} 处出现的较宽吸收峰由 O—H 伸缩振动

和 N—H 伸缩振动导致. 1 620 ~ 1 670 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 C=O 的伸缩振动引起, 基团类型属于 PN 肽键中的酰胺 I, 并存在 β -sheets 蛋白质二级结构, 这有利于促进生物絮凝^[28]. 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, LB-EPS 和 TB-EPS 在 1 630 cm^{-1} 附近的谱带强度增加, 污泥的絮凝性得到提高. 同时还发现, TB-EPS 的峰强度变化大于 LB-EPS, 表明 Ca^{2+} 更易与 TB-EPS 中的酰胺 I 基团键合. 1 047 ~ 1 110 cm^{-1} 处产生的吸收峰与碳水化合物中常见基团 O—H 和 C—O 的伸缩振动有关, 碳水化合物组成的变化在污泥颗粒化过程中起着重要作用^[29]. LB-EPS 和 TB-EPS 中的吸收峰, 波长主要集中在 3 400、1 600 和 1 100 cm^{-1} 附近, 表明 EPS 的主要成分为 PN 和 PS. 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, LB-EPS 和 TB-EPS 中的吸收峰强度增加, 但吸收峰位置未发生变化.

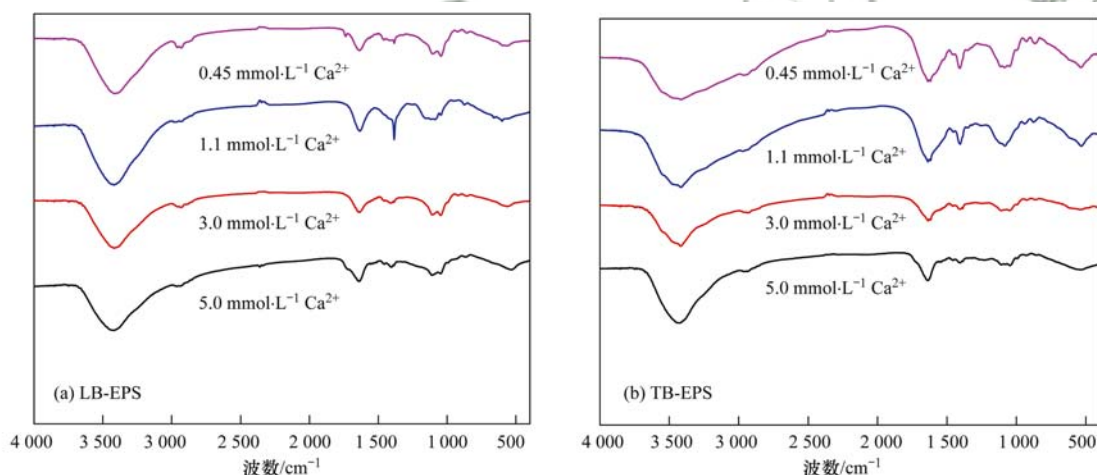


图 6 不同 Ca^{2+} 浓度下 EPS 的红外光谱

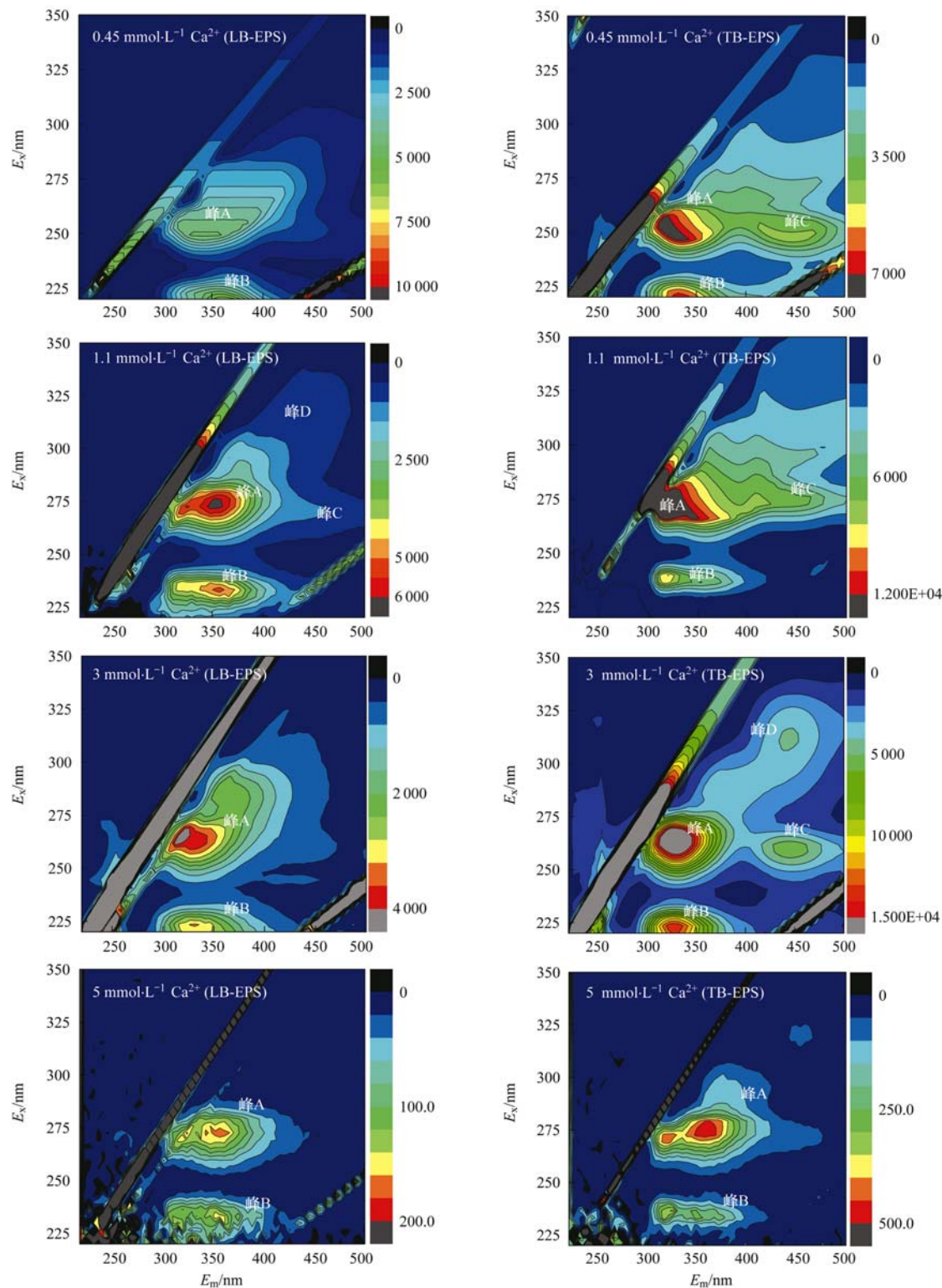
Fig. 6 FTIR spectra of EPS under different concentration of Ca^{2+}

EEM 能够反映有机物组成和结构的变化. 不同 Ca^{2+} 浓度下, LB-EPS 和 TB-EPS 的 EEM 光谱, 如图 7 所示. LB-EPS 荧光光谱中主要存在溶解性微生物副产物区峰 A (E_x/E_m : 270 ~ 290 nm/320 ~ 350 nm) 和芳香类蛋白质区峰 B (E_x/E_m : 220 ~ 230 nm/330 ~ 350 nm). 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, EPS 中芳香类蛋白质增加, 酪氨酸具有稳定的长链环状结构, 可以提高污泥絮体的稳定性^[30]. TB-EPS 的光谱中除蛋白质特征峰外, 还存在腐殖酸峰 C (E_x/E_m : 270 ~ 275 nm/440 ~ 465 nm) 和类富里酸峰 D (E_x/E_m : 310 ~ 330 nm/410 ~ 450 nm), 这两类物质与微生物细胞的结合紧密. 在低浓度 Ca^{2+} 条件下, 硝化速率低, 生物活性弱, EPS 和 PN、PS 含量低, 大分子有机物分解形成腐殖酸类物质. 与 0.45 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 浓度下的荧光峰位置相比, 当 Ca^{2+} 浓度分别为 1.1、3 和 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LB-EPS 和

TB-EPS 中的峰 A 沿 E_x 方向均红移 10 nm, 这是由于羰基取代基、羟基、烷氧基、氨基和羧基基团的数量增加^[31]. 同时, LB-EPS 和 TB-EPS 中峰 B 均沿 E_x 红移 10 nm, 链结构中芳香环和共轭键等基团数量增加^[32]. Ca^{2+} 对细菌代谢产物产生较大的影响, 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, EPS 中芳香类蛋白质增加, 污泥絮体更加稳定.

2.3 Ca^{2+} 对污泥絮凝沉降性能的影响

污泥的絮凝性采用 FA 表征, 污泥沉降性采用污泥容积指数 (SVI) 表征. 图 8 表明, 随着 Ca^{2+} 浓度的升高, 污泥的平均粒径由 64.9 μm 增至 155.1 μm , SVI 由 45 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 30 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 污泥沉降性能得到了明显改善. 随着进水 Ca^{2+} 浓度增加, FA 升高并保持在 30% 左右, 污泥絮凝性提高. 同时, Ca^{2+} 浓度的加大使污泥形态由结构松散的絮状污泥变成大而密实的污泥颗粒 (图 3). 结合 2.2.1 节,



峰 A:溶解性微生物副产物; 峰 B:芳香类蛋白质; 峰 C:腐殖酸; 峰 D:类富里酸

图 7 不同 Ca^{2+} 浓度下 LB-EPS 和 TB-EPS 的三维荧光光谱

Fig. 7 Three-dimensional fluorescence spectrum of LB-EPS and TB-EPS under different concentration of Ca^{2+}

由 LB-EPS 中 PN 和 PS 变化可知, PN 的增加为 Ca^{2+} 提供了更多可供结合的位点, 形成 EPS- Ca^{2+} -EPS 三维结构, 促进活性污泥絮体的形成和稳定. 另外, 加入 Ca^{2+} 会中和细菌表面的负电荷, 减少细胞间的静电斥力, 进而促进污泥颗粒化; 投加的 Ca^{2+} 作为颗粒中心形成诱导核, 促进微生物凝聚.

表 1 为硝化污泥接触角的变化情况. 随着进水 Ca^{2+} 浓度增大, 污泥接触角由 58.42° 升高至 75.55° , LB-EPS 中 PN/PS 升高, 这表明污泥表面性质发生改变, 疏水性增强; 疏水性的增大有利于提高污泥的絮凝能力, 形成更大结构更紧凑的污泥絮体.

表 1 Ca^{2+} 对污泥表面亲疏水性的影响
Table 1 Effect of Ca^{2+} on the surface hydrophobicity and hydrophilicity of sludge

项目	Ca^{2+} 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$					
	0.45	0.65	0.9	1.1	3	5
接触角/ $^{\circ}$	58.42	70.12	68.77	73.60	78.41	75.55
PN/PS	2.2	5.9	9.4	6.0	6.5	4.7

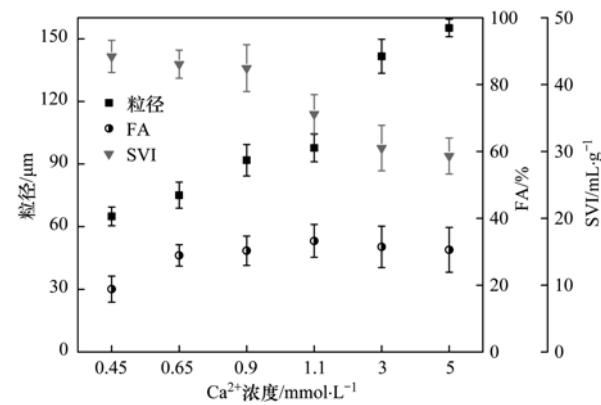


图 8 Ca^{2+} 对污泥性质和粒径的影响
Fig. 8 Effect of Ca^{2+} on sludge characteristic and particle size

通过对污泥形态和性能分析可知, Ca^{2+} 对硝化污泥生物絮凝性和沉降性具有促进作用. Ca^{2+} 浓度的增加导致 EPS 和 PN 增多, 接触角变大, LB-EPS 中 PN/PS 升高, 而 EPS 中主要组分及基团未发生明显变化, EPS- Ca^{2+} -EPS 结构的形成和 LB-EPS/EPS 的减少是改善污泥生物絮凝性的主要原因; 污泥由松散集聚的絮体逐渐变为大而密实的污泥颗粒, 污泥粒径增大, 无机成分增加, 改善了污泥的沉降性能.

3 结论

- (1) 低浓度 Ca^{2+} ($< 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 促进了污泥硝化作用, 当 Ca^{2+} 为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TN 去除率为 72%, SAOR 和 SNaPR 分别达到 $0.073 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $0.040 \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$, SOUR_{AOB} 为 $10.4 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, SOUR_{NOB} 为 $3.7 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; 高浓度 Ca^{2+} 抑制了污泥系统硝化作用. SNiPR 一直维持在较低水平, 脱氮类型为全程硝化反硝化.
- (2) 当 Ca^{2+} 浓度由 $0.45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, FA 升高并维持在一定水平, 污泥粒径持续增大, SVI 下降. Ca^{2+} 的增加对污泥絮凝性和沉降性均有改善, EPS- Ca^{2+} -EPS 结构的形成和 LB-EPS/EPS 的减小是促进污泥絮凝的主要原因, 无机组分的升高和污泥粒径的增大是改善沉降性的主要原因.
- (3) Ca^{2+} 浓度的增大对基团类型未产生影响, LB-EPS 和 TB-EPS 的主要基团相同, Ca^{2+} 增强了一些基团的伸缩振动. Ca^{2+} 浓度对 LB-EPS 中的荧光

物质成分无影响, TB-EPS 中存在腐殖酸类物质.

参考文献:

[1] Lee S H, Yoo B H, Kim S K, *et al.* Enhancement of struvite purity by re-dissolution of calcium ions in synthetic wastewaters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 29-37.

[2] Sobek D C, Higgins M J. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation [J]. Water Research, 2002, **36**(3): 527-538.

[3] Fang Q L, Xu W L, Xia G H, *et al.* Effect of C/N ratio on the removal of nitrogen and microbial characteristics in the water saturated denitrifying section of a two-stage constructed rapid infiltration system [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, **15**(7): 1469.

[4] Peeters B, Dewil R, Lechat D, *et al.* Quantification of the exchangeable calcium in activated sludge flocs and its implication to sludge settleability [J]. Separation and Purification Technology, 2011, **83**: 1-8.

[5] Liu L, Gao D W, Zhang M, *et al.* Comparison of Ca^{2+} and Mg^{2+} enhancing aerobic granulation in SBR [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 382-387.

[6] 张兰河, 张宇, 王旭明, 等. Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 对 SBR 运行效果和活性污泥性能的影响 [J]. 化学工程, 2014, **42**(8): 1-5. Zhang L H, Zhang Y, Wang X M, *et al.* Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} on operation performance and sludge settling capability of SBR process [J]. Chemical Engineering, 2014, **42**(8): 1-5.

[7] Ye C C, Yang X P, Zhao F J, *et al.* The shift of the microbial community in activated sludge with calcium treatment and its implication to sludge settleability [J]. Bioresource Technology, 2016, **207**: 11-18.

[8] Yu L F, Li R, Delatolla R, *et al.* Natural continuous influent nitrifier immigration effects on nitrification and the microbial community of activated sludge systems [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **74**: 159-167.

[9] Nguyen T P, Hilal N, Hankins N P, *et al.* The relationship between cation ions and polysaccharide on the floc formation of synthetic and activated sludge [J]. Desalination, 2008, **227**(1-3): 94-102.

[10] Pai T Y. Modeling nitrite and nitrate variations in A²O process under different return oxalic mixed liquid using an extended model [J]. Process Biochemistry, 2007, **42**(6): 978-987.

[11] Wilén B M, Jin B, Lant P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties [J]. Water Research, 2003, **37**(9): 2127-2139.

[12] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Water Research, 1990, **24**(6): 743-750.

[13] Lawton G W, Eggert C V. Effect of high sodium chloride concentration on trickling filter slimes [J]. Sewage and Industrial Wastes, 1957, **29**(11): 1228-1236.

[14] 姜元臻, 任源, 韦朝海. 碱金属离子与酚醛对活性污泥 TTC 脱氢酶的激活与抑制分析 [A]. 见: 第三届全国环境化学学术大会论文集 [C]. 厦门: 中国化学会环境化学专业委员会, 2005. 114-115.

- [15] De Graaff M S, Temmink H, Zeeman G, *et al.* Autotrophic nitrogen removal from black water: calcium addition as a requirement for settleability [J]. *Water Research*, 2011, **45** (1): 63-74.
- [16] 徐秀明, 王燕, 高宝玉, 等. 聚合氯化铝中 Al_b 形态去除腐殖酸的效果及机制研究[J]. *环境科学*, 2008, **29** (11): 3064-3070.
Xu X M, Wang Y, Gao B Y, *et al.* Coagulation performance and mechanism of Al_b species in polyaluminum chloride in removing humic acid[J]. *Environmental Science*, 2008, **29** (11): 3064-3070.
- [17] Ren T T, Liu L, Sheng G P, *et al.* Calcium spatial distribution in aerobic granules and its effects on granule structure, strength and bioactivity [J]. *Water Research*, 2008, **42** (13): 3343-3352.
- [18] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. $Ca(II)$ 在活性污泥生物絮凝中的作用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, **3** (4): 612-616.
Zhu Z, Li T, Wang D S, *et al.* Role of $Ca(II)$ in bioflocculation of activated sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, **3** (4): 612-616.
- [19] 张兰河, 田蕊, 郭静波, 等. NaCl 盐度对 A^2/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响[J]. *环境科学*, 2018, **39** (9): 4281-4288.
Zhang L H, Tian R, Guo J B, *et al.* Effect of NaCl salinity on extracellular polymeric substances and bioflocculation of anoxic sludge in A^2/O process[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (9): 4281-4288.
- [20] 崔有为, 王淑莹, 宋学起, 等. NaCl 盐度对活性污泥处理系统的影响[J]. *环境工程*, 2004, **22** (1): 19-21, 35.
Cui Y W, Wang S Y, Song X Q, *et al.* Effects of NaCl salinity on activated sludge treatment system [J]. *Environmental Engineering*, 2004, **22** (1): 19-21, 35.
- [21] Oren A, Gurevich P, Azachi M, *et al.* Microbial degradation of pollutants at high salt concentrations[J]. *Biodegradation*, 1992, **3** (2-3): 387-398.
- [22] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. *Water Research*, 2007, **41** (5): 1022-1030.
- [23] 宋成康, 王亚宜, 韩海成, 等. 温度降低对厌氧氨氧化脱氮效能及污泥胞外聚合物的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (7): 2006-2013.
Song C K, Wang Y Y, Han H C, *et al.* Effect of decreasing temperature on the performance and extracellular polymer substance of anaerobic ammonia oxidation sludge [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (7): 2006-2013.
- [24] Higgins M J, Novak J T. The Effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results [J]. *Water Environment Research*, 1997, **69** (2): 215-224.
- [25] Liao B Q. Physicochemical studies of microbial flocs [D]. Canada: University of Toronto, 2000. 131.
- [26] Sponza D T. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, **32** (3-4): 375-385.
- [27] Li H S, Wen Y, Cao A S, *et al.* The influence of additives (Ca^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+}) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge and their flocculation mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 188-194.
- [28] Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach [J]. *Water Research*, 1993, **27** (5): 829-838.
- [29] Wang Z C, Gao M C, Wang Z, *et al.* Effect of salinity on extracellular polymeric substances of activated sludge from an anoxic-aerobic sequencing batch reactor [J]. *Chemosphere*, 2013, **93** (11): 2789-2795.
- [30] Zhu L, Qi H Y, Lv M L, *et al.* Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **124**: 455-459.
- [31] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, **48** (1): 59-68.
- [32] Śvietlik J, Dałbrowska A, Raczek-Stanisławiak U, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 2004, **38** (3): 547-558.

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, GAO 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 Jin-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-Occcluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns at 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)