

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

天津市非道路移动源污染物排放清单开发 张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟 彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析 范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源 刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布 李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征 唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价 张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究 李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征 杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响 何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响 肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系 滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析 李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律 蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响 王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V) 周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除 蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响 于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 滑思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响 刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力 马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制 信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复 黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化 高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO₃⁻/Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析 张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响 耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落 杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响 王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响 刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性 牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素 杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO₂、CH₄ 排放通量的短期影响 李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价 周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征 代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响 蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 邱磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因素 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果 段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响 杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征 叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性 王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险 印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁浚刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响 陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响 李标, 孔晓英, 李连华, 李颖, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述 陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则(4662) 《环境科学》征订启事(4672) 信息(4647, 4705, 4789)

硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO/Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析

张玉, 万方, 周集体

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 在生物法烟气脱硫技术(Bio-FGD)和络合吸收生物还原脱硝技术(BioDeNO_x)基础上,提出了生物结合络合吸收同步脱硫脱硝的工艺思路,该工艺利用加入Fe(II) EDTA 的碱性吸收液同时吸收烟气中的二氧化硫(SO₂)和一氧化氮(NO)。本研究在厌氧反应器中实现烟气脱硫脱硝吸收产物硫酸盐和Fe(II) EDTA-NO/Fe(III) EDTA 的同步去除。结果表明,水力停留时间为 16 h, pH 维持在 7.0 时,硫酸盐的平均去除率为 95.16%, Fe(II) EDTA-NO 的平均去除率为 96.61%。硫酸盐的还原产物主要以液相中硫离子和气相中硫化氢的形式存在, Fe(II) EDTA-NO 的最终还原产物为 N₂。反应运行的各个阶段均可实现 Fe(III) EDTA 的还原,但还原率会随 HRT 降低而下降。第 5 阶段反应器中主要的硫酸盐还原菌为 *Desulfomicrobium*, 同时存在异养反硝化菌 *Pseudomonas* 与两种硫自养反硝化菌 *Sulfurimonas* 与 *Sulfurovum*, 并发现了两种具有还原单质硫功能的菌属 *Thermovirga* 与 *Mesotoga*。

关键词: 同步烟气脱硫脱硝; 硫酸盐还原; Fe(II) EDTA-NO; Fe(III) EDTA; 微生物群落分析

中图分类号: X172; X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4706-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201704227

Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II) EDTA-NO/Fe(III) EDTA

ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Based on biological flue gas desulfurization technology (Bio-FGD) and chelating absorption-biological regeneration technology (BioDeNO_x), simultaneous desulfurization and denitrification by biological methods combined with chelating absorption technology has been proposed in this study. This technique uses an alkaline absorption liquid with Fe(II) EDTA to absorb the SO₂ and NO in the flue gas. In this study, an attempt is made to simultaneously remove sulfate (SO₄²⁻) and Fe(II) EDTA-NO/Fe(III) EDTA, which are the SO₂ and NO absorption byproducts in an anaerobic reactor. The results indicate that average removal efficiencies for SO₄²⁻ and Fe(II) EDTA-NO of 95.16% and 96.61%, respectively, were achieved when the hydraulic residence time (HRT) and pH were controlled at 16 h and 7.0. The reduction products of SO₄²⁻ were mainly in the form of S²⁻ in the liquid phase and hydrogen sulfide (H₂S) in the gas phase, while the reduction products of Fe(II) EDTA-NO was N₂. The reduction of Fe(III) EDTA could be achieved at all stages of the operation, however, the reduction rate decreases with a reduction in the HRT. In the fifth stage, the main sulfate-reducing bacteria (SRB) in the reactor was *Desulfomicrobium*, a heterotrophic denitrifying bacteria, *Pseudomonas*, and two types of sulfur autotrophic denitrifying bacteria, *Sulfurimonas* and *Sulfurovum*, which coexisted. Two genera of bacteria that can also reduce sulfur, *Thermovirga* and *Mesotoga*, were also identified in the reactor.

Key words: simultaneous flue gas desulfurization and denitrification; sulfate reduction; Fe(II) EDTA-NO; Fe(III) EDTA; microbial community analysis

二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)是我国主要的大气污染物,可造成酸雨、臭氧层破坏、光化学烟雾等环境污染,严重威胁着人类和其他生物的健康^[1]。根据最新的中国空气环境状况公报(2016年11月公布),2016年,在全国338个地级以上城市中,SO₂平均质量浓度为28 μg·m⁻³,同比上升3.7%,NO平均质量浓度为38 μg·m⁻³,同比上升11.8%。由这些数据可知,虽然我国已经强制推行工业废气治理政策,但是由于我国工业基础雄厚,整体排放基数仍居高不下,因此大气污染控制尤其是

对SO₂和NO_x的控制任重道远。

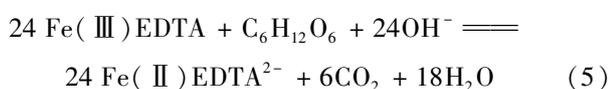
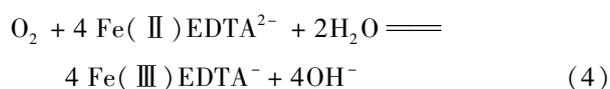
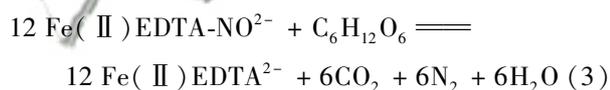
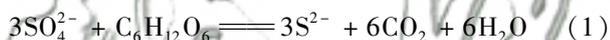
相比于单独的烟气脱硫脱硝技术,同步烟气脱硫脱硝技术具有设备简单、占地面积小和运行成本低等显著优点。常见的烟气同步脱硫脱硝技术主要包括等离子体法、液相氧化法、络合吸收法、吸附法等^[2-4]。然而,这些方法仍存在着设备易结垢和

收稿日期: 2017-04-23; 修订日期: 2017-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078056, 51578106)

作者简介: 张玉(1973~),男,副教授,主要研究方向为环境微生物, E-mail: zhangyu@dlut.edu.cn

腐蚀、二次污染和运行成本高等不足^[5]。基于这些工艺的缺点,生物法同步脱硫脱硝技术由于其操作简单,运行成本低以及不存在二次污染等优点日益受到了人们的关注^[6]。生物法烟气脱硫技术首先用碱液将烟气中的SO₂吸收成硫酸盐(SO₄²⁻),再利用硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)将硫酸盐还原为硫化物(S²⁻),最后利用硫氧化菌(sulfide-oxidizing bacteria, SOB)将硫化物氧化为单质硫,如公式(2)所示^[7-10]。烟气中的NO_x主要成分是难溶于水的NO,直接生物技术使得NO的实际净化率很低,因此生物法烟气脱硝技术首先要解决的问题是NO_x的气液传质问题,即将水溶性较差的NO从气相中转移到液相。BioDeNO_x技术是利用有机络合吸收剂,如有机螯合铁-乙二胺四乙酸亚铁[Fe(II)EDTA],吸收NO转化为络合吸收产物[Fe(II)EDTA-NO]以实现NO由气相到液相的转移,Fe(II)EDTA-NO再通过微生物还原,NO转化为N₂,而Fe(II)EDTA实现再生^[11]。工艺过程中由于氧气氧化Fe(II)EDTA产生的Fe(III)EDTA可以在异化铁还原微生物的作用下还原,实现络合脱硝液的循环使用,此过程如公式(2)~(5)所示。BioDeNO_x技术由于高效的去除效果、工艺简洁、成本低和无二次污染等优点拥有广阔的发展前景。



基于生物法烟气脱硫技术(Bio-FGD)和络合吸收生物还原脱硝技术(BioDeNO_x),本课题组提出了一种生物结合络合吸收同步烟气脱硫脱硝的工艺:该工艺首先利用加入Fe(II)EDTA的碱性吸收液同时吸收烟气中的SO₂和NO,随后在厌氧生物反应器中将烟气脱硫脱硝产物硫酸盐和Fe(II)EDTA-NO/Fe(III)EDTA同步还原^[12]。关于硫酸盐的厌氧还原过程和络合脱硝液中的Fe(II)EDTA-NO/Fe(III)EDTA的厌氧还原过程已有较多研究^[13-15],而在一个厌氧反应器内同步转化烟气脱硫脱硝产生

的硫酸盐和Fe(II)EDTA-NO/Fe(III)EDTA没有公开报道^[16]。因此,本文尝试在一个厌氧反应器中实现SO₂和NO吸收产物的同步高效去除。本实验配制了一定浓度的硫酸盐和Fe(II)EDTA-NO/Fe(III)EDTA的模拟废水,采用厌氧活性污泥反应器,尝试利用驯化污泥中的SRB和反硝化菌将硫酸盐和Fe(II)EDTA-NO代谢转化成S²⁻和N₂,而Fe(III)EDTA可被S²⁻或者具有铁还原功能的细菌还原,实现络合脱硝液的再生。

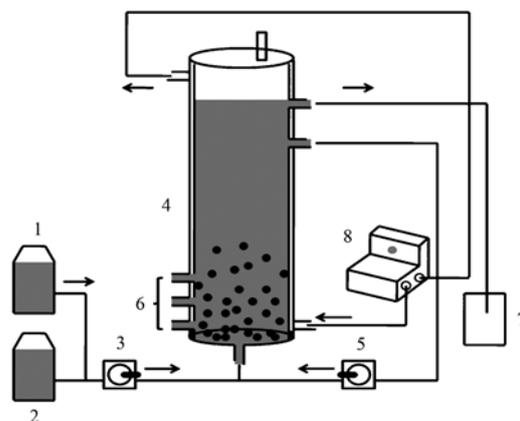
1 材料与方法

1.1 实验装置和接种污泥

本实验采用厌氧活性污泥反应器,如图1所示。内径6 cm,总高度115 cm,反应区高度70 cm,总容积4.95 L,有效容积2.0 L,高径比为11.7。反应柱上设3个取样口,每个取样口间距为15 cm。最上方取样口距离反应器顶端76 cm。反应区柱体外侧有水浴夹层对反应器进行温度控制,控制温度在30°C ± 1°C;进水采用蠕动泵,从反应器底部连续进水;三相分离器的沉淀区设有回流口,在回流口处经蠕动泵回流和进水混合后再进入到反应器内,上升流速v_{up} = 1.0 m·h⁻¹。产生的气体由气袋进行收集。反应器启动的接种污泥取自大连市春柳污水处理厂二沉池。接种污泥投加质量浓度VSS = 13.61 g·L⁻¹,投加量为2 L。

1.2 进水水质

反应器的进水采用人工模拟配水,共两种:①在自来水中加入硫酸钠,有机碳源为乳酸钠,其他营养



1. 硫酸盐溶液储罐; 2. 脱硝液储罐; 3. 进水泵; 4. 厌氧反应器; 5. 回流泵; 6. 取样口; 7. 出水箱; 8. 水浴锅

图1 厌氧体系同步脱硫脱硝的实验装置
Fig. 1 Experimental apparatus for simultaneous desulfurization and denitrification in an anaerobic system

元素添加量如下:酵母浸粉, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; K_2HPO_4 , $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; MgCl_2 , $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4Cl , $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; CaCl_2 , $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 另外在每升进水加入 1 mL 微量元素溶液, 微量元素溶液组成: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $55.35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $39.16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; CaCl_2 , $5.54 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, $6.79 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $9.13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, $2.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2.95 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; ②以 $\text{pH} = 7$ 的缓冲溶液配制成 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 和 $\text{Fe}(\text{III})$ EDTA 的混合溶液(除启动阶段外,均在厌氧培养箱中配制). 两种进水通过蠕动泵以相同流量同时加入反应器中.

1.3 分析方法

pH 值采用 pH 计测定 (Mettlertoledo, FE20). $\text{Fe}(\text{II})$ 和总 Fe 含量采用邻啡罗啉法测定. 硫化物采用亚甲基蓝法测定. NO_3^- 、 NO_2^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 采用离子色谱法测定 (Dionex, ICS-1100). $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 采用分光光度法在 450 nm 处测得^[17]. N_2 和 N_2O 的测定采用气相色谱仪 (上海天美, GC7900)^[16]. 硫化氢含量采用气相色谱仪测定 (上海天美, GC-7890II)^[16].

1.4 高通量测序

检测样品为反应器 3 个取样口处污泥等量混合离心后所得.

本实验利用 OMEGA 试剂盒 E. Z. N. ATM Mag-Bind Soil DNA 提取试剂盒提取 DNA, 并将提取出来

的 DNA 利用电泳凝胶 (1%) 进行检测. 接下来, 将提取的 DNA 进行 PCR 扩增, 本实验中 PCR 所用引物为 341F (CCCTACACGACGCTCTTCCGATCTG CCTACGGGNGGCWGCAG) 和 805R (GACTGGAG TTCCTTGGCACCCGAGAATTCCAGACTACHVGGGTA TCTAATCC), PCR 两次, 反应条件如下: ① 94°C 反应 3 min, 接下来 5 个循环过程包括 94°C 30 s, 45°C 20 s 和 65°C 30 s, 20 个循环过程包括 94°C 20 s, 55°C 20 s 和 72°C 5 min, 最后 72°C 延伸 5 min; ② 94°C 反应 3 min, 接下来 5 个循环过程包括 94°C 20 s, 55°C 20 s 和 72°C 30 s, 最后 72°C 延伸 5 min. PCR 扩增产物同样利用电泳凝胶 (2%) 进行检测.

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐和 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO/ $\text{Fe}(\text{III})$ EDTA 厌氧同步去除过程特性

厌氧反应器进水含有一定浓度的硫酸盐、 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 和 $\text{Fe}(\text{III})$ EDTA. 根据反应器的水力停留时间 (HRT) 的不同将反应分为 6 个阶段, 如表 1 所示.

在启动阶段, 为保证硫酸盐还原菌与反硝化菌顺利驯化, 本实验采用较长的水力停留时间 (HRT 为 60 h), 进水中添加 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸盐, 加入 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐而未添加 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 以促进反硝化菌的生长, 同时添加了 $1.13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA 和 $0.84 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{III})$ EDTA 来

表 1 反应各阶段条件

Table 1 Condition for every reaction phase

反应阶段	HRT/h	$\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 浓度 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Fe}(\text{III})$ EDTA 浓度 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	硫酸盐浓度 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
第一阶段	60	0	0.84	10
第二阶段	40	1.64	0.27	10
第三阶段	30	1.60	0.27	10
第四阶段	23	1.74	0.27	10
第五阶段	12.5	1.67	0.25	10
第六阶段	16	2.88	0.48	10

培养微生物对络合液的耐受性. 经过第一阶段 18 d 的驯化, 硫酸盐的去除率升至 95% 以上 (图 2), 此时认为硫酸盐还原菌驯化成功. 在络合剂还原方面, 培养 12 d 后系统就能将进水中 85% 以上的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$. 该阶段反应器运行溶液中硫离子平均浓度较低, 这可能是因为此时微生物驯化时间较短, 而进水中 $\text{Fe}(\text{III})$ EDTA 浓度较之后各反应阶段要高, 更有利于与硫离子发生氧化还原反应.

根据图 2 和图 3 可知, 第二阶段 (HRT 为 40 h) 当 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO ($1.64 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 加入到反应体系后, 能够迅速达到较好的去除效果, 并且没对硫酸盐的去除效果造成影响. 第二阶段硫酸盐平均去除率为 93.43%, $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 平均去除率为 92.44%. 但在该反应阶段配制 $\text{Fe}(\text{II})$ EDTA-NO 时, EDTA 与 Fe 的比值仅为 1:1, 由于三价铁本身极易沉淀, 二价铁也较易与硫离子形成 FeS 沉淀, 此比值下, EDTA 对铁的络合能力不够强, 造成出水中总

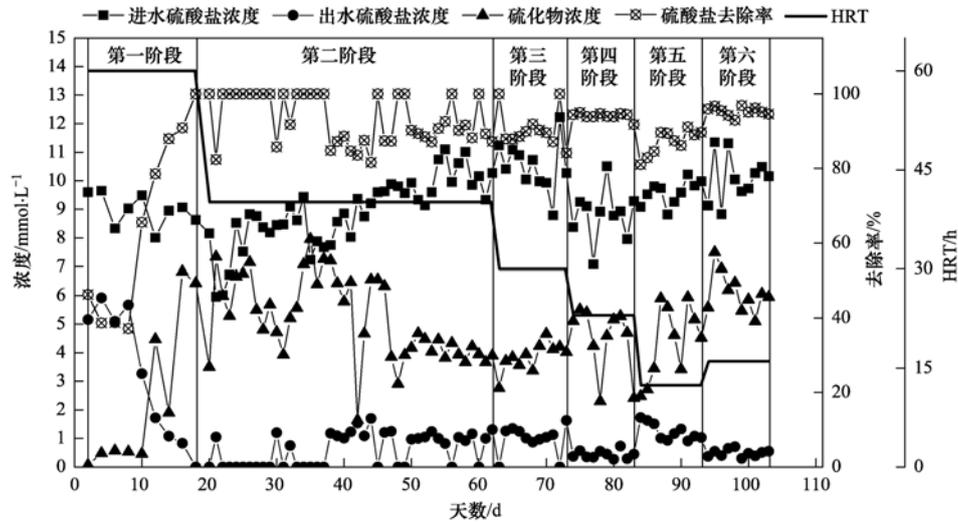


图2 反应器中硫酸盐和硫化物浓度变化特性

Fig. 2 Changes to sulfate and sulfide concentrations in the reactor

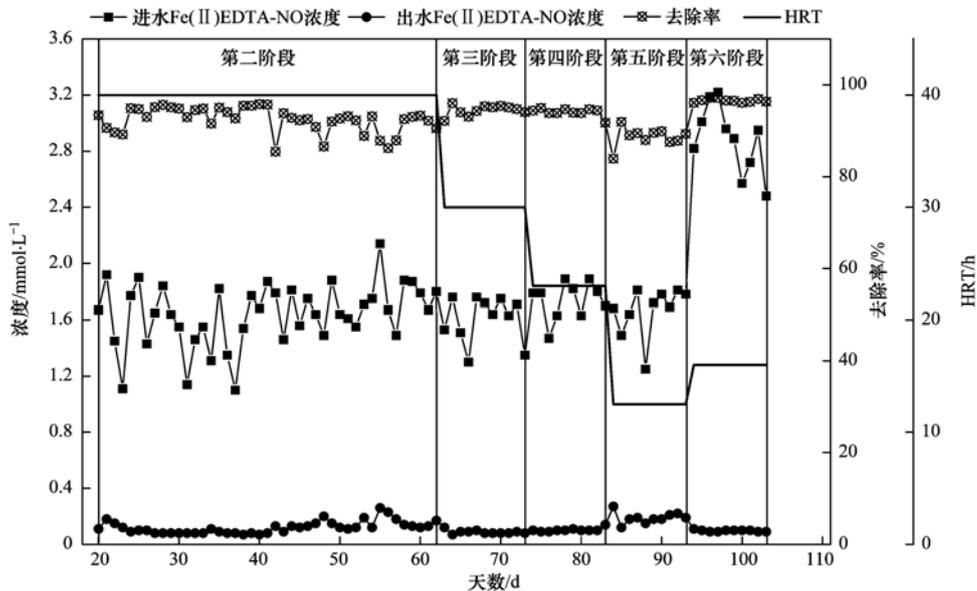


图3 反应器中Fe(II)EDTA-NO 浓度变化特性

Fig. 3 Change of Fe(II)EDTA-NO concentration in the reactor

铁有较多损失(图4)。当反应器运行一段时间后,体系内便累积了较多的铁沉淀物。与此同时,观察到硫酸盐与Fe(II)EDTA-NO 的去除率都略有下降。这可能是因为当铁盐形成沉淀,不再是微生物可利用的溶解状态时,会将微生物包裹住,如果加入过多的铁盐,包裹的一层铁沉淀往往会阻止营养物质向微生物转移,从而造成硫酸盐与Fe(II)EDTA-NO 去除效率下降^[18]。

第三阶段时,将HRT降至30 h,并清理了反应器的进出与循环水管及各接口处的沉淀,调整Fe与EDTA的配制比值为1:2以增强铁和EDTA的络合作用而避免产生铁的沉淀。实验结果表明,本阶段出水中的总铁相比进水不仅没有减少反而略有增

加,这说明反应器内部沉淀物中的铁可以与过量的EDTA络合。这一实验现象与张蕾^[19]在CABR体系中发现的溶液中总铁浓度较低时,铁元素可以重新被溶解到吸收液中类似。在其实验中铁元素只以氢氧化铁的形式损失,本实验中还存在FeS沉淀,而FeS的溶度积远大于氢氧化铁,因此FeS会更容易被重新溶解到溶液中。由于缓解了体系中的沉淀状况,此阶段硫酸盐与Fe(II)EDTA-NO 去除效率快速得到恢复。硫酸盐平均去除率为90.66%(图2),Fe(II)EDTA-NO 平均去除率为94.49%(图3)。此阶段进水中的三价铁可完全被还原为二价铁(图5)。

第四阶段,HRT为23 h时,将Fe与EDTA的比

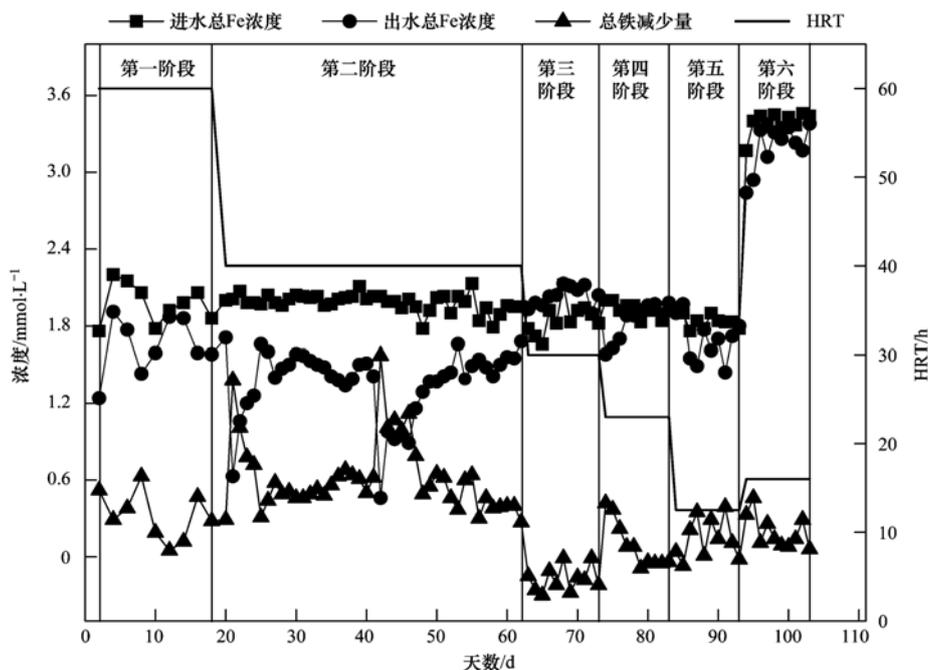


图4 反应器中总铁浓度变化特性

Fig. 4 Changes of total iron concentration in the reactor

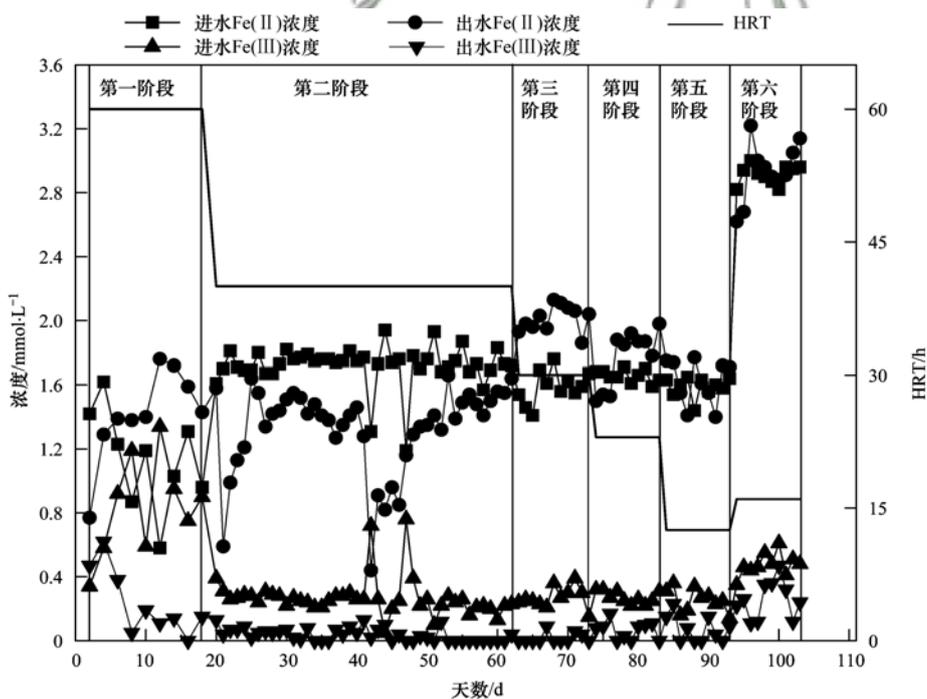


图5 反应器中Fe(II)/Fe(III)浓度变化特性

Fig. 5 Changes of Fe(II)/Fe(III) concentration in the reactor

值依次调整为 1:1.2、1:1.5、1:1.8 和 1:2, 实验结果显示 Fe 与 EDTA 至少要保持 1:2 的比例下, 才能够保证总铁不发生损失. 此阶段的硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO 去除率变化不大, 均为 94.06% (图 2 和图 3). Fe 与 EDTA 的比值恢复到 1:2 后, 反应体系能够将进水中平均 75% 的三价铁还原为二价铁, 对络合剂再生能力良好.

第五阶段 HRT 继续降低至 12.5 h, 此时出水总铁损失增加 (图 4). 通过第三和第四反应阶段, Fe 与 EDTA 的比值均为 1:2 时的进出水 Fe(III) 浓度数据可以发现, 随着 HRT 降低, 体系的三价铁还原率会下降. 这可能是因为本实验体系中 Fe(III) 浓度较低时, 微生物还原是 Fe(III) 还原为 Fe(II) 的主要途径, 而当 HRT 降低时, 微生物与液相的接触时间变

短,造成Fe(III)还原率降低. 硫酸盐与Fe(II)EDTA-NO 的去除率均因负荷提高而有所下降,分别为87.08%和88.66%(图2和图3).

最后一阶段为了保证反应器保持高的硫酸盐、Fe(II)EDTA-NO 和Fe(III)EDTA 去除效率并且为了适当提高Fe(II)EDTA-NO 和Fe(III)EDTA 的进水浓度,将HRT恢复到16 h,同时增加进水Fe(II)EDTA-NO 和Fe(III)EDTA 浓度分别到2.88 mmol·L⁻¹和0.48 mmol·L⁻¹. 硫酸盐与Fe(II)EDTA-NO 去除率分别上升至95.16%和96.61%(图2和图3). 根据张蕾^[19]的实验结论,进水中Fe(III)浓度增加,总铁的损耗会随之大幅加快. 再者,HRT为16 h时对于本体系内微生物铁还原过程可能还属于较高的负荷状态,所以本阶段实验结果仍旧显示出水总铁发生损失,三

价铁还原率降低(图5).

2.2 S、Fe元素转化与Fe(II)EDTA-NO的还原产物分析

2.2.1 S平衡分析

对反应器运行的第六阶段数据进行硫元素的平衡分析,在液相中未发现亚硫酸根及硫代硫酸根,气相中检测到硫化氢气体. 结果如表2.

通过对硫元素的平衡分析可以发现,平均4.86%的硫存在于出水中的硫酸盐中,平均60.52%的硫转化为硫离子,平均24.41%的硫转移到气相硫化氢中,剩余10.21%的硫则可能是由微生物同化作用、Fe(III)EDTA与硫化物反应生成单质硫、Fe(II)与硫化物反应生成硫化亚铁沉淀等途径转化.

表2 硫元素平衡分析

Table 2 Analysis of the sulfur element balance

天数/d	SO ₄ ²⁻ -S 负荷/kg·(m ³ ·d) ⁻¹		S ²⁻ 负荷(进水) /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	H ₂ S-S 产量 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	SO ₄ ²⁻ 去除率 /%
	进水	出水			
1	0.44	0.02	0.27	0.12	95.95
2	0.55	0.03	0.36	0.14	95.15
3	0.42	0.02	0.33	0.12	95.47
4	0.54	0.03	0.30	0.10	94.25
5	0.48	0.03	0.31	0.13	92.94
6	0.46	0.01	0.26	0.11	96.88
7	0.47	0.02	0.28	0.10	95.07
8	0.49	0.02	0.25	0.12	96.20
9	0.50	0.02	0.29	0.13	95.14
10	0.49	0.03	0.29	0.11	94.59

2.2.2 Fe(II)EDTA-NO的还原产物分析

同样针对反应器运行的第六阶段数据进行Fe(II)EDTA-NO的还原产物分析. 在液相中并没有发现硝氮及亚硝氮,气相检测结果显示,反应器产生气体中不含有N₂O. 具体结果如表3.

表3 氮元素平衡分析

Table 3 Analysis of the nitrogen element balance

天数/d	NO ⁻ -N 负荷/g·(m ³ ·d) ⁻¹		N ₂ -N 产量 /g·(m ³ ·d) ⁻¹	NO 去除率 /%
	进水	出水		
1	59	2	49	96.10
2	63	2	54	96.69
3	67	2	58	97.18
4	68	2	54	97.20
5	62	2	56	96.62
6	61	2	54	96.54
7	54	2	55	96.11
8	57	2	50	96.32
9	62	2	58	96.95
10	52	2	48	96.37

出水中Fe(II)EDTA-NO的平均氮负荷为2

g·(m³·d)⁻¹,占进水负荷的3.31%,平均每天产生的N₂中的量为54 g·(m³·d)⁻¹,占进水负荷的88.59%. 剩余8.1%的氮可能是生物合成自身细胞所用以及计算误差^[20]. 通过对液相和气相中各物质的分析检测,发现反硝化最终的主要产物是N₂.

2.2.3 Fe元素的转化分析

本体系内,进水中的Fe(II)有两个去处:一是出水,二是形成FeS沉淀^[21];进水中的Fe(III)有3个去处:一是出水,二是形成氢氧化铁沉淀,三是被还原为Fe(II). 因为氢氧化铁相比于硫化亚铁更容易沉淀,所以当出水中发生总铁损失时首先是产生了氢氧化铁沉淀,若损失量大于进出水中Fe(III)浓度差值,则认为还产生了硫化亚铁沉淀.

分析图4和图5中的数据,反应第二阶段,体系内出现总铁的持续损失,损失量要高于进出水中Fe(III)浓度差值. 说明除了进水中的Fe(III)会形成氢氧化铁沉淀之外,进水中的Fe(II)还与硫酸盐还原生成的硫离子形成FeS沉淀,因此出水中

Fe(II) 浓度也会出现减少. 在反应器运行的第三、第四阶段, 由于调整了络合剂中 Fe 与 EDTA 的比值, 增强了 EDTA 对 Fe 的络合作用, 出水中总铁浓度不降反增, 表现出反应器中 Fe(III) 只发生了还原反应, 而没有生成氢氧化铁沉淀. 反应体系当中对 Fe(III) 的还原有两种途径, 一个是微生物在异养条件下把 Fe(III) 作为电子受体将其还原; 另一个是硫酸盐的还原产物硫离子与 Fe(III) 发生氧化还原反应^[22]. 结合实验结果可以看出, 当 HRT 降至 23 h, 进水总铁在 2 mmol·L⁻¹ 的条件下, 系统可以保证总铁不发生损失 (Fe 与 EDTA 比值为 1:2) 且能够通过生物和化学两种途径实现 Fe(II) EDTA 的再生. 第五阶段的数据显示, 有 5 d 发生了 Fe(III) 的还原 (进出水 Fe(III) 差值大于总铁减少量), 另 5 d 发生了 FeS 沉淀 (进出水 Fe(III) 差值小于总铁减少量). 这表明随着 HRT 降低, 体系总铁损失量会增加. 第六阶段恢复 HRT 至 16 h, 提升 Fe(II) EDTA-NO 浓度为 2.88 mmol·L⁻¹, 进水 Fe(III) 浓度随之增加至平均 0.48 mmol·L⁻¹. 结果显示有 7 d 发生了 Fe(III) 的还原, 另 3 d 产生了 FeS 沉淀. 在 Fe(III) EDTA 还原方面, 这 7d 的平均还原率仅为 21.64%, 远低于第三、第四阶段. 这是由于随着 HRT 降低, 微生物对 Fe(III) 还原率下降; 另一方面, HRT 降低造成总铁损失量的增加, 使微生物还没来得及将 Fe(III) 还原, 部分 Fe(III) 就已沉淀. 这一阶段存在的一个特点为出水 Fe(III) 浓度较高, 其余阶段中出水 Fe(III) 浓度均接近 0 (产生沉淀或被还原). 原因在于, 本身这一阶段进水 Fe(III) 浓度更高, 根据实验中发现的规律, HRT 为 16 h 时, 总铁损失量要少于第五阶段, 即络合剂对铁的络合能力要强于第五阶段, 但微生物对 Fe(III) 的还原率却要低于第三、第四阶段, 所以最终出水中 Fe(III) 浓度要高于其他阶段. 另外, 由于体系进水 Fe(III) 浓度始终处于较低的水平, 而且又在中性的反应条件下, 即 Fe(III) 极易形成沉淀, Fe(III) 与硫离子的氧化还原反应并不占据优势.

2.3 反应器微生物群落结构分析

在反应器运行第 5 阶段后取污泥样品分析反应器内的微生物群落结构 (图 6).

体系内发现了 *Desulfomicrobium* (脱硫微菌属) 和 *Desulfobulbus* (脱硫叶菌属) 两种硫酸盐还原菌, 丰度分别达到 20.6% 和 0.93%. 这两种菌属都属于适宜利用乳酸盐作为碳源的不完全氧化型硫酸盐还原菌. Holmes 等^[23] 证明了 *Desulfobulbus*

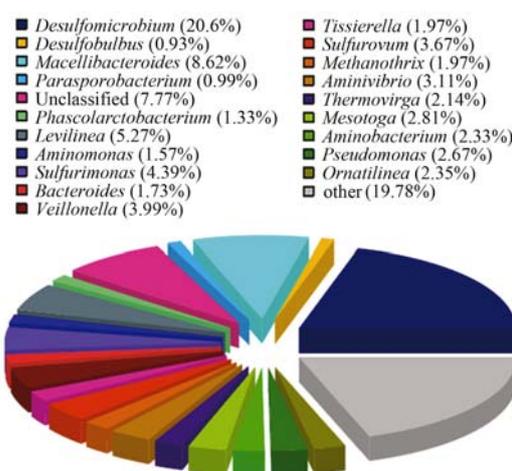


图 6 第 5 阶段反应器微生物群落结构分析

Fig. 6 Microbial community analysis of the fifth stage of the reactor

propionicus 能够以 Fe(III) 为电子受体生长, 因此本体系中 *Desulfobulbus* 对 Fe(III) EDTA 还原可能有一定作用. 体系内还发现了两种硫自养反硝化菌 *Sulfurimonas* (硫微螺菌属) 与 *Sulfurovum*, 分别占比 4.39%、3.67%. *Sulfurimonas* 是一类主要利用硫化物和硫代硫化物为电子供体还原硝酸盐和亚硝酸盐, 并以 CO₂ 为唯一碳源的自养反硝化细菌^[24]. *Sulfurovum* 能够以化能自养方式同时氧化硫化物与还原硝酸盐^[25]. 这两种菌的存在对于反应体系同时去除 Fe(II) EDTA-NO 与硫化物起到一定作用, 并可能通过硫自养反硝化过程生成单质硫. 体系内还存在异养反硝化细菌 *Pseudomonas* (假单胞菌属), 占比 2.67%. *Pseudomonas* 是兼性厌氧菌, 已有研究证明 *Pseudomonas* 在 BioDeNO_x 体系中可以还原 Fe(II) EDTA-NO^[26]. Potter 等^[27] 在批式实验里发现 *Pseudomonas denitrificans* 是参与了异养反硝化还原 NO 的菌株之一, 另外有研究也证明 *Pseudomonas* 可以完成对 Fe(III) EDTA 的还原^[28]. 该反应阶段反应器中还出现 2 种具有还原单质硫功能的菌属: *Thermovirga* 与 *Mesotoga*, 分别占比 2.14% 和 2.81%. Dahle 等^[29] 发现菌株 *Thermovirga lienii* Cas60314T 能够将单质硫还原为硫化物, 但不能还原硫代硫酸盐. *Mesotoga* 是严格厌氧菌^[30], 以硫代硫酸盐、亚硫酸盐和硫单质为电子受体时能够生长, 以硫酸、硝酸和亚硝酸作为电子受体时不能生长, 而在体系内并未检测出硫代硫酸根或亚硫酸根. 这两种对单质硫有还原作用的菌属的存在也说明了体系内产生了硫单质. 另外, 反应器中还发现了发酵产酸菌 *Macellibacteroides*、*Levilinea*、*Villonella* (韦荣菌属) 和 *Ornatilinea* 等, 还有与氨基酸代谢相

关的菌属 *Aminivibrio*、*Aminomonas*、*Aminobacterium*。该阶段体系内并未发现专一的铁还原菌。虽然 *Desulfobulbus* 与 *Pseudomonas* 都可能具有还原 Fe(III)EDTA 的能力,但现有文献证明大部分 SRB 在异化铁还原过程上都不能以 Fe(III)为唯一的电子受体长时间地维持生长^[31]。具有铁还原功能的反硝化细菌也会优先还原 Fe(II)EDTA-NO 而不是 Fe(III)EDTA。这也解释了本阶段体系内 Fe(III)EDTA 的还原率较低的原因(平均为 52.72%)。

3 结论

(1)在厌氧反应器运行的各个阶段中,硫酸盐去除率和 Fe(II)EDTA-NO 去除率一直保持较高水平,平均去除率分别在 87%、88% 以上。

(2)当络合剂配制中 Fe 与 EDTA 比值小于 1:2 时,反应器中会发生铁的沉淀。当 Fe 与 EDTA 比值等于 1:2, HRT 为 30、23 h 时,不会发生铁的沉淀,且沉淀中的铁会被 EDTA 重新络合析出。HRT 为 12.5 h 和 16 h 时均会发生总铁的损失,损失量会随着 HRT 降低而增大。反应运行的各个阶段均可能实现对 Fe(III)EDTA 的还原,但 Fe(III)还原率也会随着 HRT 降低而下降。

(3)第五阶段反应器的微生物群落分析结果表明:体系中主要的硫酸盐还原菌为 *Desulfomicrobium*, 体系中不仅存在异养反硝化菌 *Pseudomonas*, 还存在两种硫自养反硝化菌 *Sulfurimonas* 与 *Sulfurovum*。发现了两种具有还原单质硫功能的菌属 *Thermovirga* 与 *Mesotoga*, 但该阶段并未发现专一的铁还原菌。

参考文献:

- [1] 谢志荣, 魏在山, 曾贵华, 等. 生物法同时脱硫脱硝试验研究[J]. 环境工程学报, 2009, **3**(9): 1648-1652.
Xie Z R, Wei Z S, Zeng G H, et al. Simultaneous desulfurization and denitrification by a biological method [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, **3**(9): 1648-1652.
- [2] Zhao Y, Guo T X, Chen Z Y, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO using M/NaClO₂ complex absorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **160**(1): 42-47.
- [3] Yuan Y, Zhang J Y, Li H L, et al. Simultaneous removal of SO₂, NO and mercury using TiO₂-aluminum silicate fiber by photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **192**: 21-28.
- [4] Huang L W, Dang Y X. Removal of SO₂ and NO_x by pulsed corona combined with *in situ* Ca(OH)₂ absorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, **19**(3): 518-522.
- [5] Philip L, Deshusses M A. Sulfur dioxide treatment from flue gases using a biotrickling filter-bioreactor system [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(9): 1978-1982.
- [6] 徐姣, 张卫江, 田桂林. 生物法同步脱除 SO₂ 和 NO 的实验研究[J]. 化学工程, 2010, **38**(3): 61-63, 67.
Xu J, Zhang W J, Tian G L. Experimental study on biological simultaneous removal of SO₂-containing and NO-containing waste gases[J]. Chemical Engineering, 2010, **38**(3): 61-63, 67.
- [7] De Lomas J G, Corzo A, Gonzalez J M, et al. Nitrate promotes biological oxidation of sulfide in wastewaters: experiment at plant-scale [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, **93**(4): 801-811.
- [8] Garcia-de-Lomas J, Corzo A, Portillo M C, et al. Nitrate stimulation of indigenous nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacterial community in wastewater anaerobic biofilms[J]. Water Research, 2007, **41**(14): 3121-3131.
- [9] Gevertz D, Telang A J, Voordouw G, et al. Isolation and characterization of strains CVO and FWKO B, two novel nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria isolated from oil field brine [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, **66**(6): 2491-2501.
- [10] Kelly D P, Wood A P. Confirmation of *Thiobacillus denitrificans* as a species of the genus *Thiobacillus*, in the β -subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2000, **50**: 547-550.
- [11] Chen M X, Zhang Y, Zhou J T, et al. Sulfate removal by *Desulfovibrio* sp. CMX in chelate scrubbing solutions for NO removal[J]. Bioresource Technology, 2013, **143**: 455-460.
- [12] 陈明翔, 周集体, 路达, 等. 硫酸盐还原菌的脱硫性能和铁还原性能[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2014, **34**(6): 610-615, 636.
Chen M X, Zhou J T, Lu D, et al. Sulfate and ferric reducing performances of a sulfate reducing bacterium [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2014, **34**(6): 610-615, 636.
- [13] 曹从荣, 柯建明, 崔高峰, 等. 荷兰的烟气生物脱硫工艺 [J]. 中国环保产业, 2002, (5): 38-39.
Cao C R, Ke J M, Cui G F, et al. Biological flue gas desulfurization technology in Netherlands [J]. China Environmental Protection Industry, 2002, (5): 38-39.
- [14] Van der Maas P, Manconi I, Klapwijk B, et al. Nitric oxide reduction in BioDeNO_x reactors: kinetics and mechanism [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, **100**(6): 1099-1107.
- [15] Xia Y F, Zhao J K, Li M F, et al. Bioelectrochemical reduction of Fe(II)EDTA-NO in a biofilm electrode reactor: performance, mechanism, and kinetics [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(7): 3846-3851.
- [16] 陈明翔. *Desulfovibrio* sp. CMX 还原烟气脱硫脱硝络合溶液过程特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015. 51-52.
Chen M X. The process and characteristics study on chelating solution reduction by *Desulfovibrio* sp. CMX for simultaneous desulfurization and denitrification [D]. Dalian; Dalian University of Technology, 2015. 51-52.
- [17] 李宁. 络合脱硝溶液中脱氮副球菌 ZGL1 还原 Fe(II)EDTA-NO 的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012. 20-21.
Li N. The research on reduction of Fe(II)EDTA-NO using *Paracoccus denitrificans* ZGL1 in NO_x absorption solution [D].

- Dalian; Dalian University of Technology, 2012. 20-21.
- [18] Carter J L, McKinney R E. Effects of iron on activated sludge treatment [J]. Journal of the Environmental Engineering Division, 1973, **99**(2): 135-152.
- [19] 张蕾. 生物还原耦合化学吸收处理烟气中 NO_x -微生物群落特征和吸收剂损耗规律[D]. 杭州: 浙江大学, 2015. 68-76.
Zhang L. Development of chemical absorption-biological reduction integrated system for NO_x removal from flue gas: microbial communities feature and solvent degradation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015. 68-76.
- [20] 陈川. 自养菌-异养菌协同反硝化脱硫工艺的运行与调控策略[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. 43-44.
Chen C. The performance and control strategy for autotrophic and heterotrophic denitrifying sulfide removal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology. 2011. 43-44.
- [21] Manconi I, Van Der Maas P, Lens P N L. Effect of sulfur compounds on biological reduction of nitric oxide in aqueous $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}^{2-}$ solutions[J]. Nitric Oxide, 2006, **15**(1): 40-49.
- [22] Demmink J F, Beenackers A A C M. Gas desulfurization with ferric chelates of EDTA and HEDTA: new model for the oxidative absorption of hydrogen sulfide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, **37**(4): 1444-1453.
- [23] Holmes D E, Bond D R, Lovley D R. Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to $\text{Fe}(\text{III})$ and graphite electrodes[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, **70**(2): 1234-1237.
- [24] Takai K, Suzuki M, Nakagawa S, *et al.* *Sulfurimonas paralvinellae* sp. nov., a novel mesophilic, hydrogen-and sulfur-oxidizing chemolithoautotroph within the *Epsilonproteobacteria* isolated from a deep-sea hydrothermal vent polychaete nest, reclassification of *Thiomicrospira denitrificans* as *Sulfurimonas denitrificans* comb. nov. and emended description of the genus *Sulfurimonas* [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2006, **56**(8): 1725-1733.
- [25] Xu J L, Fan Y M, Li Z X. Effect of pH on elemental sulfur conversion and microbial communities by autotrophic simultaneous desulfurization and denitrification [J]. Environmental Technology, 2016, **37**(23): 3014-3023.
- [26] Zhang S H, Li W, Wu C Z, *et al.* Reduction of $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA-NO}$ by a newly isolated *Pseudomonas* sp. strain DN-2 in NO_x scrubber solution[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, **76**(5): 1181-1187.
- [27] Potter W T, Le U, Ronda S, *et al.* Biomimetic and microbial reduction of nitric oxide [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1995, **51**(1): 771-784.
- [28] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **62**(4): 1458-1460.
- [29] Dahle H, Birkeland N K. *Thermovirga lienii* gen. nov., sp. nov., a novel moderately thermophilic, anaerobic, amino-acid-degrading bacterium isolated from a North Sea oil well [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2006, **56**(7): 1539-1545.
- [30] Nesbø C L, Bradnan D M, Adebunsi A, *et al.* *Mesotoga prima* gen. nov., sp. nov., the first described mesophilic species of the Thermotogales [J]. Extremophiles, 2012, **16**(3): 387-393.
- [31] 汪国威. 一株铁/硝酸盐还原菌分离、特性鉴定及其与铁氧化物作用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013. 4-5.
Wang G W. The isolation, characterization and iron oxides reducing test of a dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ -and nitrate-reducing bacterium [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013. 4-5.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II)/EDTA-NO ₃ ⁻ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)