

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM_{2.5}影响 段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)

京津冀内陆平原地区PM_{2.5}浓度时空变化定量模拟 郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)

成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响 刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)

华山地区PM_{2.5}中无机离子垂直分布特征 曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)

烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM_{2.5})成分图谱 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)

长三角地区中小燃煤锅炉PM_{2.5}成分谱特征 徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)

民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子 严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑容, 杨国威, 吴方琪 (1502)

冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素 张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)

青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度 李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)

辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配 张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)

典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露 李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)

苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平 王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)

上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响 杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)

城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)

艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨 曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)

三峡澎溪河水华期间水体CH₄浓度及其通量变化特征初探 秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)

漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源 苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)

柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价 张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)

黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析 刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)

白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)

典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟 高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)

河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制 李力, 朱耕, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑勇 (1637)

茶普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价 樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵顺利, 王聿琳, 彭明国 (1645)

真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质 孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)

热活化过硫酸盐降解三氯生 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆隽鹤 (1661)

水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律 徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)

海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能 单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)

外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能 于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)

硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究 盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)

分段进水对改良A²/O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响 南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)

不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化 梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)

智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制 徐旻昉, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)

温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响 李玥, 胡奇, 高大文 (1731)

污泥臭氧原位减量工艺中抗生素的去除 汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)

零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响 杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛昱, 高品 (1748)

环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响 陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)

后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性 张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)

复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析 陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)

氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化 贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)

1株铜绿假单胞菌对苊的降解特性及代谢途径 李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)

铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子 李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)

垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响 黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)

黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响 陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)

河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究 丁帮环, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)

藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化 展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)

深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征 沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)

香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估 苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)

偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例 胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)

西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征 孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)

广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估 宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)

长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响 张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)

三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响 辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)

稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系 王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)

钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响 赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)

外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响 贺玉龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)

模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响 王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)

紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素 田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)

季节非对称升温对喀斯特土壤CO₂释放的影响 唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)

《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)

海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能

单晓静, 于德爽, 李津*, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青

(青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071)

摘要: 为提高包埋厌氧氨氧化菌材料的机械稳定性, 通过实验对包埋原材料组合进行筛选并在制备过程中添加海水对材料性能进行优化. 结果显示: 最优材料配比为聚乙烯醇(PVA 125 g·L⁻¹)-海藻酸钠(SA 20 g·L⁻¹)-活性炭(40 g·L⁻¹), 固化时间为 18 h. 添加海水优化后, 由于霍夫迈斯特效应, 胶珠内部孔径较大且分布不均, 机械稳定性和生物容纳量明显高于淡水组, 根据拉曼光谱解析表明添加海水后胶珠中—OH 可更大程度与交联剂发生交联反应. 利用活化后的包埋菌处理含海水污水, 经过 21 d 的运行 NH₄⁺-N 去除率达到 90% 左右, 化学计量比 ΔNH₄⁺-N: ΔNO₂⁻-N: ΔNO₃⁻-N 稳定在 1: (1.04 ± 0.1): (0.17 ± 0.02), 自第 21 d 开始静止运行至第 46 d 后负荷提升 1 倍, 氨氮去除率和化学计量比无明显波动, 总氮去除率稳定在 85% 左右, 总氮去除负荷为 0.2 kg·(m³·d)⁻¹.

关键词: 厌氧氨氧化; 含海水污水; 包埋固定化; 霍夫迈斯特效应; 脱氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1677-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201706159

Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater

SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin*, CHEN Guang-hui, FENG Li, LÜ Ting-ting, SHAO Qing

(School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: In order to improve the mechanical stability of the material, the embedded raw material combination was studied in the experiment, and seawater was added to optimize the performance of the material. The results indicated that the optimal material ratio was polyvinyl alcohol (PVA 125 g·L⁻¹)-alginate sodium (SA 20 g·L⁻¹)-activated carbon (40 g·L⁻¹). The curing time was 18 h. After adding seawater, the beads were found to have larger pore sizes inside, and the pores were distributed unevenly because of the Hofmeister effect. At the same time, the mechanical stability and biological capacity were found to be significantly higher than those of the fresh water group. The Raman spectra analysis showed that the addition of seawater made the—OH on PVA have greater crosslinking reactions with the crosslinker. The activated sludge was used to treat wastewater containing sea water, and after an operation of 21 d, the removal rate of NH₄⁺-N was about 90%, and the stoichiometric ratio of ΔNH₄⁺-N: ΔNO₂⁻-N: ΔNO₃⁻-N was stable at 1: (1.04 ± 0.1): (0.17 ± 0.02). From the 21st day to the 46th day, the reactor was run in a steady state. When the nitrogen load rate doubled, the ammonia nitrogen removal rate and stoichiometry had little variations. The total nitrogen removal rate was about 85%, and the total nitrogen removal load rate was 0.2 kg·(m³·d)⁻¹.

Key words: ANAMMOX; wastewater containing seawater; immobilization; Hofmeister effect; nitrogen removal

厌氧氨氧化(ANAMMOX)作为新型污水处理工艺近年来越来越受到人们的关注, 但厌氧氨氧化菌生长缓慢具有较低的细菌产量, 容易受到环境因素例如温度、水质等的影响^[1,2]. 同时, 厌氧氨氧化菌体积小, 在培养和运行过程中容易产生污泥上浮流失, 以及其对氧气的敏感性, 对于从来没有运行过 ANAMMOX 工艺大设备来讲, 这些问题都使得富集足够数量的 ANAMMOX 菌来启动设备变得困难^[3,4]. 针对这一情况, 利用包埋固定化技术, 将普通活性污泥中的 ANAMMOX 菌用聚合物以胶珠的形式富集起来, 就容易使 ANAMMOX 处于较高的浓度从而达到所需要的活性^[5,6].

包埋固定法是利用高聚物所具有的半透性膜或

凝胶小格, 实现小分子底物及反应代谢产物自由扩散, 从而使包埋在聚合物内部的微生物进行正常的增殖代谢, 同时可以将微生物锁定在多孔性载体内部不至于渗漏^[7]. 与未经包埋的细菌相比, 包埋细菌能够维持反应器中高浓度和高活性的生物量, 便于固液分离, 可以有效防止反应器内富集的微生物细菌因水流冲洗而流失. 从另一方面讲, 固定化技术提升了生物性能的同时降低了对反应器体积的要

收稿日期: 2017-06-15; 修订日期: 2017-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278258, 51478229); 山东省自然科学基金项目(BS2015HZ007); 山东省高等学校科技计划项目(J15LC61)

作者简介: 单晓静(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: ilvsxj02@163.com

* 通信作者, E-mail: ljin0532@126.com

求, 反应器运行也更加稳定^[8]. 近年来, 国内外众多学者在固定硝化细菌^[9-13]、反硝化细菌^[14-18]以及混合固定微生物^[19, 20]脱氮等领域取得显著成果. 由于包埋技术所能提供的良好的厌氧环境, 厌氧氨氧化菌的包埋技术^[7, 21]也同样具有良好的应用前景.

PVA 因其良好的生物相容性和经济性广泛应用于微生物包埋领域^[8]. 但应用过程中它自身具备的溶胀性、附聚性^[22, 23]等缺点也成为其应用中的主要限制因素. 通过化学或物理交联可以有效地提升 PVA 包埋材料的化学稳定性和机械性能, 先前的研究者一般通过冻融法^[24, 25]或最简单经济的 PVA-硼酸交联法^[5]对细菌进行包埋. 由于海水中含有大量的阴离子, 其中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 占主导地位, 根据霍夫梅斯特序列 ($\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$) 可判断这两种离子可以促进水结构形成, 具有强烈的水合能力和盐析并稳定大分子的能力, 能够提高大分子胶体溶液的稳定性和降低溶解度, 对聚合物大分子的稳定起到正向帮助作用. 本实验在优化包埋原材料组合配比的基础上, 以海水为主要优化条件, 对包埋材料性能进行提升, 同时检测利用普通厌氧氨氧化污泥制取的固定化包埋颗粒, 在含海水废水中表现出的厌氧氨氧化性脱氮能, 以期对包埋菌材料性能提升和低成本工业应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

聚乙烯醇(聚合度: $1\ 750 \pm 50$): 国药集团化学试剂有限公司; 海藻酸钠: 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 硼酸(H_3BO_3): 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 无水氯化钙(CaCl_2): 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 粉末活性炭(activated charcoal, AC): 巩义净宇滤材有限公司; 磷酸二氢钾(KH_2PO_4): 国药集团化学试剂有限公司; 污泥浓缩液: 厌氧氨氧化污泥取自实验室全海水条件下长期稳定运行的 SBR 反应器中. 该污泥形态基本为颗粒状, 呈现砖红色, 污泥浓度为 $3.03\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ 、 NO_2^- 去除率分别稳定在 94% 和 88.5% 左右, 总氮去除负荷为 $0.26\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 取出的污泥用海水冲洗去除污泥表面的残留基质, 经纱布过滤掉多余水分, 用干净研钵将其磨细备用. 添加剂: 海水.

1.2 实验水质及分析方法

实验用水采用以海水为基础配制的人工高盐废

水, 主要成分为: K_2HPO_4 $62\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CaCl_2 $310\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $456\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, KHCO_3 $4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时投加微生物生长所需的微量元素, 微量元素 I: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, EDTA $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 微量元素 II: EDTA $15\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_3BO_3 $0.014\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0.99\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.25\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.43\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.19\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.22\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.24\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NaSeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $0.21\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 微量元素 I 和 II 按表中质量浓度配成浓溶液, 按 $3.4\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 比例添加到配水中, pH 保持在 $7.26\sim 7.33$. NH_4^+ 和 NO_2^- 分别由 NH_4Cl 提供.

NH_4^+ -N: 纳氏试剂法; NO_2^- -N: *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; NO_3^- -N: 麝香草酚分光光度法; pH: WTWP/0xi340i 便携式 pH 计; 紫外-可见分光光度计: UV-5200; 实验所测的数据包括氨氮和亚硝态氮的去除率, 硝态氮的生成量.

1.3 胶珠的制备

胶珠的制备分为 3 个部分, 每个部分分别阐述了实验过程中产生的不同现象以及现象对应的机制.

第一部分为材料组合的筛选. PVA-SA-活性炭-海水(PSas)的制备: 将质量浓度为 $100\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PVA 溶液和质量浓度为 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SA 溶液混合, 加入活性炭粉末, 保证活性炭的浓度为 $50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后与等体积的海水混合均匀. 用注射口直径为 $2.0\ \text{mm}$ 的注射器将制得的混合溶液逐滴滴加到饱和硼酸溶液中. 放入 4°C 冰箱中恒温交联 $12\ \text{h}$, 然后用大量的去离子水冲洗并浸泡于 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液中进行磷酸化 $1\ \text{h}$, 取出后用大量去离子水冲洗干净置于海水中浸泡保存.

在 PSas 制备的方法上去除活性炭的添加即可制备 PVA-SA-海水(PSs)胶珠; 在 PSs 制备方案中减去 SA 溶液的掺入, 可完成 PVA-海水(Ps)胶珠的制作; 相反, 在 PSs 制备方案中减去 PVA 溶液的掺入, 便可完成 SA-海水(Ss)胶珠的制备.

第二部分为胶珠性能影响因素的判定. 应用与第一部分不同材料组合对应相同的胶珠制作方案并增加 3 组对比变量分别为: 海水/去离子水、交联时间($12\ \text{h}/24\ \text{h}$)以及是否添加活性炭, 从而设计海水组和淡水组各 6 组实验进行影响因素的判断, 实验组安排如表 1.

表 1 实验组安排¹⁾

Table 1 Arrangement of the experimental groups

编号	$\rho_{\text{PVA}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho_{\text{SA}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho_{\text{活性炭}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	水的类别	交联时间/h
1	150	20	—	海水/去离子水	12/24
2	100	20	—	海水/去离子水	12/24
3	100	5	50	海水/去离子水	12/24
4	100	20	50	海水/去离子水	12/24
5	150	5	50	海水/去离子水	12/24
6	150	20	50	海水/去离子水	12/24

1)“—”为未添加

第三部分为优化材料配比. 应用 PSas 制作方案, 应用正交实验设计方案设计 9 组配比, 进行优化试验, 挑选 PSas 材料组合最优配比.

1.4 包埋菌的制备及活化

含菌胶珠 PVA-SA-活性炭-海水的制备: 按正交试验组分析得到的最优配比对厌氧氨氧化菌进行包埋, 将研磨后颗粒细小均匀的厌氧氨氧化菌分散到与混合 PVA-SA-活性炭溶液等体积的海水中, 然后按胶珠的制作步骤制作包埋颗粒. 为恢复包埋颗粒内厌氧氨氧化菌的活性, 对包埋颗粒进行活化培养, 收集制得的包埋颗粒, 用去离子水冲洗至流出澄清液, 然后将包埋颗粒转移至人工废水中进行活化培养, 采用间歇培养方式. 以 24 h 为一个活化周期, 周期结束后重新换入新鲜的人工废水, 直至去除率达到较高稳定值, 可以认为包埋颗粒活化成功.

1.5 胶珠机械强度的表征

溶胀性能测试: 各配比选取 20 个大小相似的胶珠放入 300 mL 锥形瓶中, 加入约 250 mL 海水. 放入 32°C 恒温振荡箱中缓慢振荡一周. 用游标卡尺分别记录振荡前后胶珠直径大小, 根据振荡前后胶珠体积的大小计算溶胀度, 公式如下:

$$\text{溶胀度} = V_{\text{st}}/V_{\text{s0}} \times 100\%$$

式中, V_{st} 和 V_{s0} 分别为胶珠振荡后和振荡前的体积.

膨胀性能测试: 各配比选取 20 个大小相似的胶珠放入 300 mL 锥形瓶中, 加入约 250 mL 去离子水. 放入 32°C 恒温振荡箱中缓慢振荡 72 h. 用游标卡尺分别记录振荡前后胶珠直径大小, 根据振荡前后胶珠体积的大小评价不同配比合成的胶珠膨胀性能, 公式如下:

$$\text{膨胀性能} = V_{\text{et}}/V_{\text{e0}} \times 100\%$$

式中, V_{et} 和 V_{e0} 分别为胶珠振荡后和振荡前的体积.

机械稳定性测试: 各配比选取 30 个大小形似的胶珠放入 500 mL 烧杯中, 用 350 mL 蒸馏水浸泡. 在 400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 机械搅拌下连续搅拌 48 h. 记录搅拌

前后胶珠的质量, 所记录的质量均为胶珠在烘箱中烘干后干重. 通过比较质量存留率判断机械稳定性.

$$\text{质量留存率} = W_1/W_0 \times 100\%$$

式中, W_0 和 W_1 分别为搅拌前后的质量.

1.6 复合显微镜分析

将胶珠从中间切出厚约 1 mm 的圆薄片, 通过复合显微镜放大 10 倍观察不同胶珠内部物理结构, 由此判断不同配比胶珠机械性能不同产生的原因.

2 结果与分析

2.1 包埋颗粒不同材料组合特征表现

分别制作胶珠 Ps、Ss、PSs 和 PSas 并置于去离子水中浸泡, 浸泡 3 d 后, 4 种组合各自产生不同的变化, 如表 2 所示.

表 2 4 种组合不同外观变化

Table 2 Different appearances of four groups

组合	体积	机械强度	其他变化
Ps	明显变大	几乎无变化, 弹性度良好	大部分产生粘连
Ss	无明显变化	无弹性度, 易碎	胶珠表面模糊粗糙
PSs	明显变大	减弱, 但弹性度良好	无
PSas	无明显变化	几乎无变化, 弹性度良好	无

交联完成后用大量去离子水冲洗的过程中, Ps 发生明显的粘连, PSas 发生轻微粘连, 用外力分离后进行磷酸化, 后继续用去离子水冲洗不再发生粘连, 其他两种组合均未发生此现象. 对 4 种材料组合进行综合对比之后, 可以发现 PSas 各项性质最为稳定.

2.2 机械稳定性及影响因素的判定

胶珠性能受固化过程中诸多因素的影响, 针对第一部分所探究的材料组合 PSas 设计增加 3 组变量(实验分组见表 1)分别为: 海水/去离子水、交联时间(12 h/24 h)以及是否添加活性炭, 通过制作过程中所产生的现象和机械强度的表征用来确定具体的影响因素.

实验发现海水组样品成珠性远差于淡水组. 淡水组混合溶液滴加到固化剂中表面瞬间交联, 颗粒均匀圆润, 成珠性好, 相比之下海水组胶珠大小并不均匀并且出现胶珠相互吸引粘连现象. 海水组 3 号及 5 号胶珠在与去离子水组同等配比和固化条件下, 海水组胶珠在滴加到固化剂中很短时间内便会发生“出角”现象, 即颗粒表面延伸出一条或多条尾巴, 颗粒形状偏离圆润状态. 机械稳定性方面情况恰好相反. 海水组胶珠在海水中浸泡一周后, 海水依旧清澈, 几乎无肉眼可见沉积物, 胶珠弹性良好; 进行稳定性测试之后搅拌浆及蒸馏水中无明显胶珠脱落成分, 部分组别烧杯与水面接触边缘有少量活性炭附着. 海水浸泡后淡水组胶珠表面不同于制作完成后的光滑, 表面模糊且伴有胶珠碎片脱离, 海水中有较为明显的沉积物及悬浮胶珠碎片,

表 3 各实验组膨胀性能和溶胀度¹⁾/%

Table 3 Expansion properties and degrees swelling of the different groups/%

编号	去离子水				海水			
	交联 12 h		交联 24 h		交联 12 h		交联 24 h	
	膨胀性能	溶胀度	膨胀性能	溶胀度	膨胀性能	溶胀度	膨胀性能	溶胀度
1	1.30	1.02	1.39	0.99	1.10	0.96	1.01	0.93
2	—	—	—	—	1.14	0.95	1.13	1.00
3	1.25	0.98	1.44	1.01	—	—	—	—
4	1.65	0.86	1.43	0.85	1.09	0.97	1.05	1.01
5	1.11/	1.01	1.03	0.98	—	—	—	—
6	1.26	1.06	1.22	1.09	1.14	1.01	1.05	1.00

1) “—”为未检验

交联时间也对胶珠各方面的稳定性有直接的影响. 交联时间越长, 所得到的固定化小球的强度越高, 内部结构越紧密, 所对应的外观稳定性和机械强度更好. 同种配比交联 12 h 和 24 h 的胶珠存在的差异可以准确反映交联时间对胶珠性能的影响. 外观稳定性方面, 海水组和淡水组规律相同, 长时间浸泡后, 交联 24 h 的胶珠在海水中产生的浑浊度低于交联 12 h 的胶珠, 但海水组的浑浊程度比淡水组低. 机械强度方面, 交联时间 24 h 的胶珠膨胀和溶胀性能都要优于交联 12 h 的胶珠, 在海水组中可以发现同一配比交联 12 h 的胶珠和交联 24 h 的胶珠进行机械稳定性测试后, 烧杯中水质前者较后者轻微浑浊; 淡水组中差异性较为明显, 除与海水组相同的水质浑浊度差异外, 淡水组在进行机械稳定性测试后, 测试交联 12 h 胶珠的铁质搅拌上吸附胶珠成分的膜状物和烧杯壁附着的活性炭明显多于交联 24 h 的胶珠.

2.3 材料配比优化

以 PVA 的浓度(因素 A), SA 的浓度(因素

以 2 号组胶珠表现最为明显, 浸泡后体积明显变小, 珠体轻压可破; 进行稳定性测试之后搅拌浆上附有一层轻薄胶膜, 不同组胶珠机械稳定性实验中蒸馏水有不同程度浑浊, 烧杯与水面接触边缘有活性炭附着.

海水组与淡水组两者最明显的差异表现在膨胀性能上, 从表 3 数据来看, 对应组别的淡水组膨胀率均明显高于海水组, 溶胀性能上两者均表现良好, 虽存在些许差异, 但由于测量误差的存在, 无法通过差异性准确描述差别. 根据表 3 的数据可以发现, 添加活性炭可以降低胶珠膨胀性能. 以淡水组测试膨胀性能完毕的胶珠为例, 1 号胶珠对比 6 号胶珠直径明显偏大, 同样对比 3 号和 5 号, 在 3 号配方的基础上添加 5% 活性炭所得 5 号胶珠直径明显低于 3 号. 在海水组中, 这一现象并不明显.

B), 活性炭浓度(因素 C)以及交联时间(因素 D)为影响因素, 对每个因素选取 3 个水平, 采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验来确定最佳的包埋条件. 正交试验的因素水平表见表 4.

表 4 材料配比正交试验设计

因素	$\rho_{PVA}/g \cdot L^{-1}$	$\rho_{SA}/g \cdot L^{-1}$	$\rho_{活性炭}/g \cdot L^{-1}$	交联时间/h
水平 1	150	20	50	24
水平 2	125	15	40	18
水平 3	100	10	30	12

此 4 因素三水平正交试验以溶胀性能、膨胀性能和机械稳定性作为评价指标, 利用综合加权评分法来确定最佳条件. 共设计 9 个平行试验, 具体实验结果见表 5.

通过表中的极差大小判断, 各因素对机械稳定性的贡献率大小依次为: 固化时间 > PVA 含量 > 活性炭含量 > SA 含量. 最佳机械性能的组合为: A2B1C2D2, 即 PVA 浓度为 $125 g \cdot L^{-1}$, SA 浓度为 $20 g \cdot L^{-1}$, 活性炭浓度为 $40 g \cdot L^{-1}$ 以及固化时间为 18 h.

表 5 正交试验直观分析

Table 5 Visual analysis of the orthogonal experiment

因素	PVA(A)	SA(B)	活性炭(C)	固化时间(D)	膨胀性能	溶胀性能	机械稳定性	加权结果
试验 1	1	1	1	1	1.045	0.997	0.903	94.54
试验 2	1	2	2	2	1.043	0.987	0.963	97.3
试验 3	1	3	3	3	1.054	0.943	0.664	85.77
试验 4	2	1	2	3	0.922	0.967	0.793	95.38
试验 5	2	2	3	1	0.947	1.019	0.849	95.41
试验 6	2	3	1	2	0.937	1.038	0.844	95.19
试验 7	3	1	3	2	0.974	0.933	0.722	91.24
试验 8	3	2	1	3	1.255	0.883	0.723	84.35
试验 9	3	3	2	1	1.063	1.036	0.911	93.42
均值 1	92.537	93.720	91.360	94.457				
均值 2	95.327	92.353	95.367	94.577				
均值 3	89.670	91.460	90.807	88.500				
极差	5.657	2.260	4.560	6.077				

3 讨论

3.1 材料对比对胶珠性能的影响

SA 可与固化剂中 Ca^{2+} 形成多孔网络状结构^[23], 主要是由于 Ca^{2+} 的耦合作用, 与 SA 电离形成的 Na^+ 形成离子交换, 进而与海藻酸离子发生静电作用而相互吸引, 形成凝胶, 因静电作用力较弱, 在海水中长时间浸泡会受到海水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 等离子的干扰, 网络结构被破坏, 因此胶珠 Ss 浸泡后几乎无弹性。PVA 可与 H_3BO_3 发生交联反应, 形成稳定的聚合物网络空间结构, 故胶珠的机械强度主要靠 PVA 的交联作用提供, 交联程度越高胶珠质地越紧密, 但 PVA 具有亲水性, PVA 中—OH 易与 H_2O 产生氢键, 因此用大量蒸馏水冲洗 PSs 和 PSas 时会有不同程度的粘连, 且长期浸泡使胶珠中未与 H_3BO_3 发生交联反应的—OH 与 H_2O 产生氢键, 导致 PS 和 PSs 体积明显变大。在 PVA 中引入 SA, PVA 分子链上的—OH 和海藻酸钠的—COO—、—OH 可以形成强烈的氢键, 此外, 在 PVA 柔性大分子中引入 SA 网络大分子可以降低其电荷密度, 削弱分子链间的静电作用, 使分子间总的的作用降低, 韧性增加。此外, 活性炭作为弱极性多孔性吸附剂, 在制造过程中, 晶格间生成空隙, 形成各种形状和大小的细孔, 可对 PVA、SA 产生吸附, 提高胶珠的凝聚性, 相当于胶珠的“增强剂”, 且活性炭亲水性差, 可以改善胶珠整体的亲水性能。因此, PSas 材料组合可以满足实现包埋材料性能稳定、机械强度良好的条件。

3.2 海水对胶珠物理结构的影响

根据霍夫迈斯特效应(Hofmeister effects), 离子溶于水以后, 会和水分子结合形成溶剂壳层(Hydration shell)^[26]。离子在水中运动, 会带着自

己的溶剂壳层一起运动, 通过阴离子与大分子及其紧邻的溶剂壳层之间的相互作用造成聚合物的结晶和坍塌^[27], 在胶体溶液分别与海水、去离子水混合阶段就有直观表现[图 1(a)]。添加去离子水的淡水组形成的胶体溶液透明度高, PVA 大分子链和 H_2O 均匀分散, 形成一个均相体系; 而海水组胶体溶液明显浑浊, 并且经实验室后期观察, 放置一月后相比较于淡水组均匀胶体溶液状态, 海水组胶体溶液出现明显分层, 这是由于海水中离子使得聚合物结晶, 分子链折叠团聚^[28], 将分散在分子链之间的 H_2O 挤压出来, 质量较重的大分子链沉积下来形成胶体与水的分层。因此刚配好的海水组胶体溶液相当于一个不均匀相, 进行固化时, 滴加到固化剂中的胶滴各部分不能同淡水组一般与固化剂进行同等程度的交联反应, 故表现出较差的成珠性。混合溶液通过滴加到固化剂中交联后, 形成的胶珠外观也有明显区别[图 1(b)], PSas 颗粒大小不均匀, 外观不似 PSad 饱满圆润, 其平均粒径 $[(3.8 \pm 0.1) \text{mm}]$ 小于 PSad(PVA-SA-活性炭-去离子水)平均粒径 $[(4.6 \pm 0.1) \text{mm}]$, 因而等体积下具备更大的接触外表面积, 为 PSas 提供了良好的传质性能。利用复合显微镜分别对 PSas 和 PSad 内部结构进行观察, 发现前者颗粒内部孔径较大且分布不均, 与后者均匀致密的小孔径分布形成鲜明对比, 如图 1(c)和 1(d)所示, 造成这一现象的原因仍与海水组不能均匀与固化剂发生交联反应有关, 但该结构为胶珠提供了良好的抵抗外力冲击的缓冲能力、富足的微生物生存空间^[29]以及更优于淡水组的传质能力, 同时降低胶珠密度, 胶珠处于悬浮状态, 使反应器可脱离搅拌静止运行, 减少反应过程机械能源消耗, 同时反应器上部胶珠运行过程中, 可充分满足反应器中下部相对高程度厌氧环境的实现。

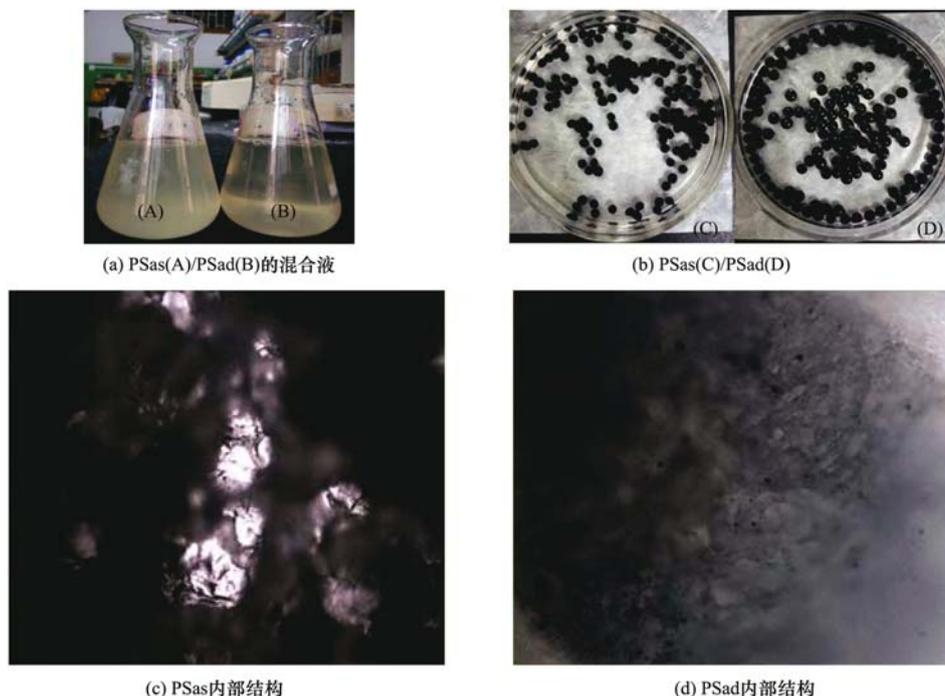


图1 PSas与PSad制作过程中的外观及内部结构差异

Fig. 1 Appearances and internal structure differences during fabrication of PSas and PSad

3.3 海水对胶珠化学结构的影响

PVA是一种很强的亲水性羟基聚合物,其改性主要是通过屏蔽羟基或使羟基与其他基团结合,形成一种难溶于水的改性PVA凝胶.通过拉曼光谱可以定性地研究PVA与SA的混合溶液在含有1% CaCl₂的饱和硼酸溶液中的反应机制,以及海水对于胶珠化学结构的影响.正常状态下的胶珠含有一定量的水,相对于红外光谱来说,拉曼光谱对于样品中所含的水并不敏感,可以避免干扰同样在拉曼

光谱中具有很低强度的—OH振动峰,防止掩盖容易被忽视的细节^[30].

分别用“-a”表示磷酸化完成后,“-b”表示磷酸化之前,图2表示的是PSad-a、PSas-a、PSas-b、PSd-a和PSs-a在拉曼光谱中800~2000 cm⁻¹及2600~3800 cm⁻¹范围内的谱图.PSas-b的谱图中872~877 cm⁻¹范围内的峰为B(OH)₃的对称脉冲振动吸收峰,而在磷酸二氢钾磷酸化之后的PSas-a谱图中该峰被975 cm⁻¹处的P—O—C的异相伸缩

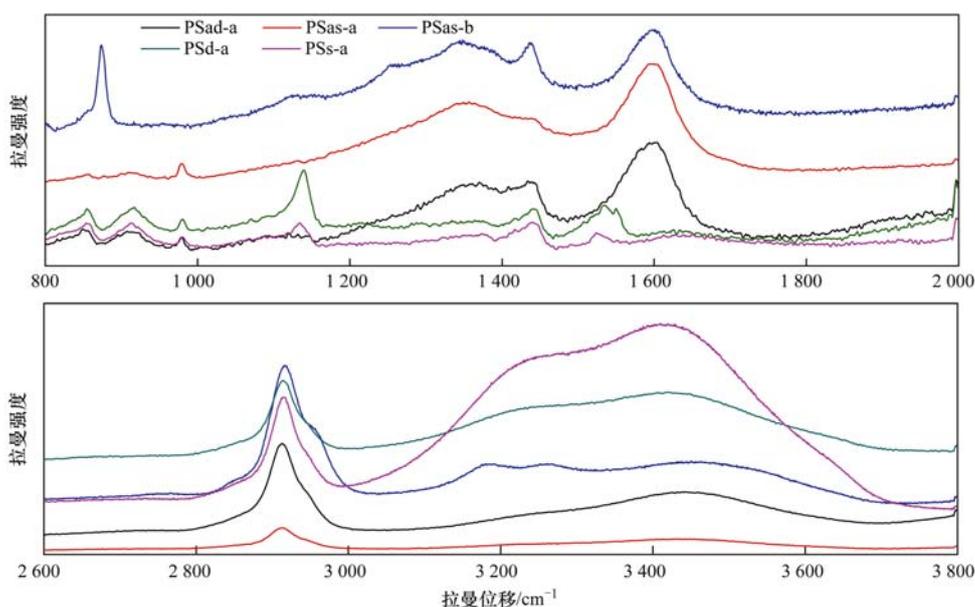


图2 海水组/淡水组包埋材料在800~2000 cm⁻¹及2600~3800 cm⁻¹的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of seawater/fresh water embedding material at 800-2000 cm⁻¹ and 2600-3800 cm⁻¹

振动吸收峰所取代, P—O—C 的吸收峰一般出现在 1 088 ~ 920 cm^{-1} 范围内, 是一个中等弱谱带. 当 P—O—R 基团中的 R 大于 C_2H_5 时, 在 800 cm^{-1} 附近的 P—O 振动区通常没有吸收谱带, 但他们在 1 042 ~ 800 cm^{-1} 范围内有一个强的 C—O 吸收带, 可以判断 855 cm^{-1} 处即为该吸收带, 而在磷酸化之前 PSas-b 谱图中并没有 C—O 吸收带. 根据 920

cm^{-1} 处 P—O—P 的反对称伸缩和 1 380 cm^{-1} 处所对应的 P=O 吸收峰^[31], 可以判断 KH_2PO_4 与 PVA/ H_3BO_3 的交联体发生磷酸酯化反应. 根据谱图解析可推断胶珠固化过程以及磷酸化过程的反应机制 (图 3). 磷酸根离子是相对于硼酸根更大的亲核基团, 由于位阻效应的影响, 磷酸根离子将从连接有硼酸根离子的碳原子的后方进行攻击, 从而取代硼

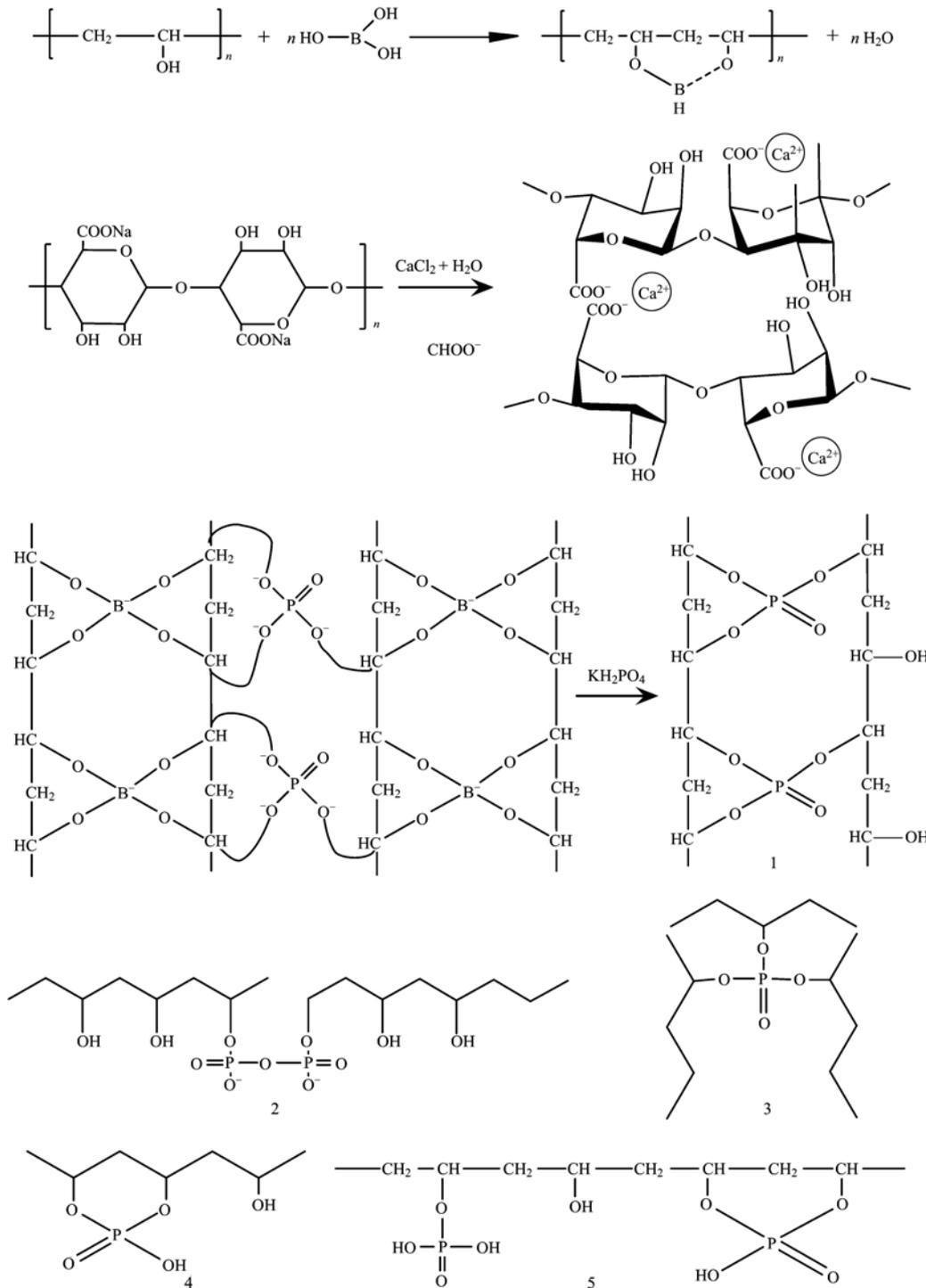


图 3 聚乙烯醇-海藻酸钠微珠形成的整体反应
Fig. 3 Overall reaction of the PVA-SA beads

酸根基团与 PVA 形成更为稳固的交联结构。

通过图 2 可以看到 PSd-a 在 $1\,135\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个仲醇的 C—O 拉伸振动吸收峰。拉曼散射谱线的强度和诱导偶极距成正比, 原子间距的增加, 会导致诱导偶极距增大, 从而使强度增强^[31]。因此根据 C—OH 键的作用力大小即可以判断分子间氢键力的大小, 而材料中主要的氢键力来源是 PVA 分子链上的—OH 和海藻酸钠的—COO—、—OH 形成了强烈的氢键, 再者就是水分子与两者的—OH 产生的氢键作用。在 PSs-a 图谱中该峰强度明显弱于 PSd-a, 其原因是由于霍夫迈斯特效应产生的溶剂壳层结合会减少自由活动的水分子, 或者减少可供大分子表面结合的溶剂分子数量, 由此削弱了水分子与 C—OH 产生的氢键力^[26], 通过 PSad-a 和 PSas-a 图谱的对比可以再次证明这一观点。根据这一观点分别比较 PSs-a/PSd-a 与 PSas-a/PSad-a 位于 $1\,420\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 O—H 剪切振动吸收峰强度和在 $3\,600\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生一个宽的谱带的 O—H 的伸缩振动吸收峰强度, 同样可以发现前者的强度明显弱于后者。因此添加海水后制得的胶珠—OH 更大程度上是与交联剂发生交联反应,

形成更为稳定的体型结构, 因而具有更好的机械稳定性。

添加了活性炭的组合可以在图谱中发现 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 左右出现 D 峰, 在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右出现 G 峰, 此处为碳的特征峰, 由此判断活性炭性质在组合中较为稳定, 并未受过多化学反应影响。 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处是—CH₂—的变形振动吸收峰, 可以判断活性炭的添加和磷酸化均未对 PVA 的长碳链造成影响, 只是在碳链上进行了官能团的取代反应。另外, 在 $3\,000\sim 2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处为 SA 分子上—CH₂—C=O 的振动吸收峰, 在 5 种组合中均产生较为强烈谱带, 可以证明 Ca²⁺ 取代 SA 中 Na⁺, 形成海藻酸钙更为稳定的凝胶结构而并未与磷酸根发生进一步反应。

3.4 厌氧氨氧化脱氮性能

锥形瓶中包埋菌转入厌氧运行后, 先采用低负荷, 控制进水 NH₄⁺-N 浓度为 $40\sim 65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO₂⁻-N 浓度为 $50\sim 66\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水力停留时间 (HRT) 为 24 h, 置于恒温振荡箱中 (频率为 $110\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$), 瓶内温度维持在 $27\sim 28^\circ\text{C}$ 。反应器启动运行 54 d 的进出水中亚硝氮、氨氮和硝氮变化情况以及亚硝氮、氨氮去除负荷的变化情况分别如图 4 所示。

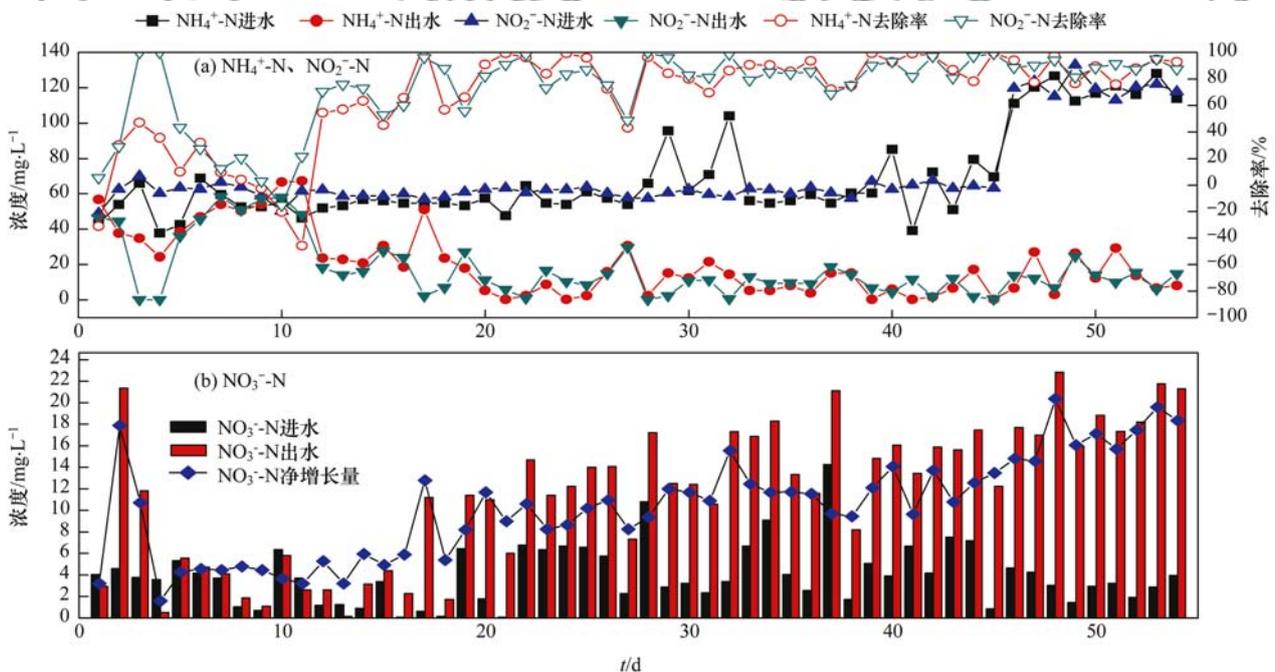


图 4 运行期间进出水氮浓度变化及其去除率

Fig. 4 Variations in the nitrogen concentrations and removal rates

1~12 d 为细胞活化期, 此阶段三氮之间比值没有明显规律性^[32]。根据图 3 中包埋胶珠制作过程的化学反应机制可知, 反应过程中 H₃BO₃ 不断消耗, 交联反应结束后测得固化剂 pH 由 4 上升到

5.8, 且包埋过程中厌氧氨氧化菌被胶珠包覆, 除反应初期位于胶珠外侧的菌体受到较为强烈的 H₃BO₃ 冲击受损外, 胶珠内部菌体随反应进行受到良好的屏蔽保护作用; 另一方面, 包埋进行的环境温度为

4℃, 实验用菌为海洋性厌氧氨氧化菌, 其最适温度较低^[33], 在4℃条件下活性得到抑制^[34], 可以减弱弱酸环境对其产生的伤害, 故可以避免短时间内菌体大量死亡. 通过 NH_4^+ -N去除率可以发现, 虽有部分菌体死亡, 导致有机氮转化为无机氮, 但活化初期每天都有不同程度的 NH_4^+ -N去除率, 可以证明包埋过程中死亡菌体占小部分. 活化第6~8 d, NH_4^+ -N去除率逐渐下降; 9~11 d, NH_4^+ -N去除率为负, 这是由于经历包埋材料缓冲保护之后, 包埋胶珠内外环境相同, 部分菌体不适应新环境, 自溶释放出有机氮, 进而被分解成 NH_4^+ -N, 此与冯莉等^[32]海洋厌氧氨氧化菌富集培养过程菌体自溶阶段现象相同, 但由于包埋材料的缓冲保护作用, 与其他 ANAMMOX 颗粒污泥^[32, 35]相比, 包埋菌菌体自溶阶段时间较短, NH_4^+ -N去除率在第12d重新恢复正值, 且去除率提高到54.4%, 并未经历冯莉等^[32]富集培养时产生的活性迟滞阶段. 13~20 d为活性提高期, 主要特征为厌氧氨氧化活性的提升. 该阶段 NH_4^+ -N去除率逐渐增长至90%左右, 该去除率达到菌体包埋前反应器运行水平. NO_2^- -N与 NH_4^+ -N去除量比值在 1.25 ± 0.3 , 但 NO_3^- -N净增长量偏低, 其净增长量与 NH_4^+ -N去除量的平均比值为0.08, 远小于理论比值0.26, 这是因为锥形瓶中存在反硝化反应, 反硝化菌(NO_B)利用细胞溶解阶段死亡的细胞作为有机物来源, 将生成的 NO_3^- -N转化为 N_2 , 加之厌氧氨氧化反应生成的 N_2 , 此阶段包埋颗粒表现出整个运行期间的最大上浮程度. 21~46 d为活性稳定期, 反应器中 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N两者去除率及 NO_3^- -N增长量维持大致稳定, 摇床振动频次降低为零. 因包埋颗粒所占瓶内体积1/3, 且包埋颗粒密度小于废水密度, 处于瓶的中上部, 与废水接触充分均匀, 厌氧氨氧化程度高, NH_4^+ -N去除率稳定在90%左右. NH_4^+ -N: NO_2^- -N: NO_3^- -N计量比为 $1: (1.04 \pm 0.1): (0.17 \pm 0.02)$, 但与理论值1.32和0.26有些许差距, 这是由于处于反应器上部的包埋菌可与液面上方空气接触, 满足有利于氨氧化菌(AOB)进行氨氧化反应的低DO浓度^[10, 36]、高温($> 25^\circ\text{C}$)^[37, 38]、高pH值^[39]环境条件, 导致 NH_4^+ -N去除率升高的同时产生 NO_2^- -N累积, 因此可以判断系统中有少许好氧氨氧化反应存在, 但可以肯定厌氧氨氧化反应占主要优势. 本实验包埋颗粒活化完成到稳定运行仅用21 d, 仅为陈光辉等^[40]包埋菌启动厌氧氨氧化反应器达到稳定运行状态时

间的一半. 46~54 d为负荷提升期, 提升进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N浓度分别为 $112 \sim 128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $120 \sim 132 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 负荷提升后 NH_4^+ -N: NO_2^- -N: NO_3^- -N计量比为 $1: (1.06 \pm 0.1): (0.16 \pm 0.01)$, 三氮去除率仍维持在原来水平, 反应器稳定性未受影响. 负荷提升后反应器总氮去除率稳定在85%左右, 总氮去除负荷为 $0.2 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$. 包埋前颗粒污泥浓度为 $3.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 包埋过程中有部分菌体由于操作原因损失, 活化过程中有部分菌体死亡, 故包埋菌污泥浓度低于 $3.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 包埋前颗粒污泥总氮去除负荷为 $0.26 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 包埋菌脱氮性能略低于包埋前, 再次证明包埋过程只有少量菌体死亡. 因包埋颗粒易于截留、收集, 反应器进出水操作简便快捷, 同时可以有效避免 ANAMMOX 菌因体积小、质量轻随进出水流失; 其次包埋颗粒为 ANAMMOX 菌提供一个相对稳定的厌氧环境, 有利于菌体富集, 随运行时间延长, 包埋菌理论上脱氮效率要高于包埋前颗粒污泥.

4 结论

(1) SA 的少量加入可以有效改善 PVA 的附聚问题, 活性炭的添加进一步降低胶珠的亲水性能, 通过对膨胀系数、溶胀性能和机械强度进行测试比较后发现, 4种组分的包埋颗粒机械稳定性顺序为: PSas > PSs > Ps > Ss.

(2) 根据拉曼光谱分析和复合显微镜的观察可以确定, 物理结构上的差异及相对于淡水组更大的交联度是赋予海水组胶珠更优良的物化稳定性的主要原因, 海水组胶珠内部较大的孔径和其不均匀分布恰好为胶珠提供了良好的抵抗冲击的缓冲能力和富足的微生物生存空间.

(3) 除去海水的影响外, 影响胶珠机械稳定性的主要因素还有交联时间以及 PVA、SA、AC 这3种材料的配比. 交联时间的长短影响交联反应的程度, 进而影响胶珠的机械稳定性, 根据正交试验分析得出拥有最有机机械稳定性的胶珠配比条件为: PVA $125 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, SA $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 活性炭 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 交联时间 18 h.

(4) 包埋颗粒中菌体由于低温的活性抑制、包埋材料的保护以及交联过程对 H_3BO_3 的不断消耗, 实现了包埋后的大部分存活, 同时胶珠提供的相对稳定的厌氧环境有利于菌体活性恢复和富集, 由于包埋颗粒悬浮, 颗粒表面与废水充分接触, 包埋菌在静止条件下可以实现 NH_4^+ -N去除率达到90%以

上,总氮去除率稳定在 85% 左右,总氮去除负荷为 $0.2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,且较颗粒污泥更易收集,可大大简化运行操作.随运行时间延长,包埋颗粒内菌体富集将会实现更为高效的脱氮效能.

参考文献:

- [1] Monballiu A, Desmidt E, Ghyselbrecht K, *et al.* Enrichment of anaerobic ammonium oxidizing (Anammox) bacteria from OLAND and conventional sludge: features and limitations [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **104**: 130-137.
- [2] Yin X, Qiao S, Zhou J L, *et al.* Fast start-up of the anammox process with addition of reduced graphene oxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **283**: 160-166.
- [3] 黄晓丽, 高大文, 丛岩, 等. 利用 EGSB 反应器富集高纯度厌氧氨氧化菌 [J]. 生物工程学报, 2014, **30** (12): 1845-1853.
- Hang X L, Gao D W, Cong Y, *et al.* Enrichment of anaerobic ammonium oxidation bacteria by expanded-granular sludge bed reactor [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2014, **30** (12): 1845-1853.
- [4] 陈重军, 朱为静, 黄孝肖, 等. 厌氧氨氧化启动过程 Anammox 菌富集规律和差异分析 [J]. 生物工程学报, 2014, **30** (6): 891-900.
- Chen C J, Zhu W J, Huang X X, *et al.* Enrichment regulation of Anammox bacteria in the Anammox start-up process [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2014, **30** (6): 891-900.
- [5] Zain N A M, Suhaimi M S, Idris A. Development and modification of PVA-alginate as a suitable immobilization matrix [J]. Process Biochemistry, 2011, **46** (11): 2122-2129.
- [6] Ali M, Oshiki M, Rathnayake L, *et al.* Rapid and successful start-up of anammox process by immobilizing the minimal quantity of biomass in PVA-SA gel beads [J]. Water Research, 2015, **79**: 147-157.
- [7] Dong Y W, Zhang Y Q, Tu B J, *et al.* Immobilization of ammonia-oxidizing bacteria by calcium alginate [J]. Ecological Engineering, 2014, **73**: 809-814.
- [8] 张长利, 王景晶, 杨宏. 细胞固定化技术研究进展及其在水处理领域的应用 [J]. 水处理技术, 2013, **39** (6): 1-4.
- Zhang C L, Wang J J, Yang H. Review on immobilized cell technology and its application in water treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2013, **39** (6): 1-4.
- [9] 赵兴利, 兰淑澄. 固定化硝化菌去除废水中氨氮工艺的研究 [J]. 环境科学, 1999, **20** (1): 39-42.
- Zhao X L, Lan S C. Study on the process of removing nitrogen from wastewater using immobilized nitrobacteria [J]. Environmental Science, 1999, **20** (1): 39-42.
- [10] 李志荣. 包埋颗粒内硝化菌增殖衰亡规律及硝化特性研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- Li Z R. Cells proliferation and decay of immobilized nitrifiers and nitrification characteristics [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [11] 苗娟, 魏学锋, 贾晓平, 等. 3 种包埋剂固定化硝化细菌的制备与性能 [J]. 工业安全与环保, 2016, **42** (11): 61-63, 82.
- Miao J, Wei X F, Jia X P, *et al.* Preparation and performance of immobilized nitrobacteria by three embedding materials [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2016, **42** (11): 61-63, 82.
- [12] 董亚梅, 张振家, 李军, 等. 低温下聚氨酯水凝胶包埋硝化菌去除氨氮 [J]. 环境工程学报, 2015, **9** (8): 3721-3727.
- Dong Y M, Zhang Z J, Li J, *et al.* Removal of ammonia nitrogen using polyurethane hydrogel immobilized nitrobacteria at low temperature [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9** (8): 3721-3727.
- [13] Jeong D, Cho K, Lee C H, *et al.* Integration of forward osmosis process and a continuous airlift nitrifying bioreactor containing PVA/alginate-immobilized cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **306**: 1212-1222.
- [14] Kesserü P, Kiss I, Bihari Z, *et al.* Investigation of the denitrification activity of immobilized *Pseudomonas butanovora* cells in the presence of different organic substrates [J]. Water Research, 2002, **36** (6): 1565-1571.
- [15] 宋佳强. 利用包埋固定化技术进行深度脱氮的研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- [16] Kesserü P, Kiss I, Bihari Z, *et al.* Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells [J]. Bioresource Technology, 2003, **87** (1): 75-80.
- [17] 张焕杰, 余璐, 朱文颖, 等. 固定化反硝化菌在低污染水处理中脱氮性能研究 [J]. 生态环境学报, 2016, **25** (5): 857-863.
- Zhang H J, Yu L, Zhu W Y, *et al.* Nitrogen removal characteristics of immobilized denitrifying bacteria for treatment of slightly-polluted water [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25** (5): 857-863.
- [18] 许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 等. 包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析 [J]. 环境科学, 2017, **38** (5): 2952-2958.
- Xu X Y, You X L, Lv C P, *et al.* Nitrogen removal performance and microbial community analysis of activated sludge immobilization [J]. Environmental Science, 2017, **38** (5): 2952-2958.
- [19] 韩华杨, 李正魁, 王浩, 等. 伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 [J]. 环境科学, 2016, **37** (4): 1397-1403.
- Han H Y, Li Z K, Wang H, *et al.* Effect of *Elodea nuttallii*-immobilized nitrogen cycling bacteria on nitrogen removal mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay [J]. Environmental Science, 2016, **37** (4): 1397-1403.
- [20] Wei D, Shi L, Yan T, *et al.* Aerobic granules formation and simultaneous nitrogen and phosphorus removal treating high strength ammonia wastewater in sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2014, **171**: 211-216.
- [21] 陈光辉, 李军, 邓海亮, 等. 厌氧氨氧化污泥包埋固定化及其脱氮效能 [J]. 北京工业大学学报, 2015, **41** (4): 612-620.
- Chen G H, Li J, Deng H L, *et al.* Nitrogen removal performance of immobilized anammox sludge [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, **41** (4): 612-620.
- [22] 毕海涛, 张兰英, 刘娜, 等. 无机材料对 PVA-H₃BO₃ 包埋固定化方法的改进 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2011, **41** (1): 241-246.
- Bi H T, Zhang L Y, Liu N, *et al.* Improvement of PVA-H₃BO₃ immobilization method with inorganic materials [J]. Journal of

- Jilin University (Earth Science Edition), 2011, **41**(1): 241-246.
- [23] 朱刚利. 厌氧氨氧化混培物包埋固定化特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
Zhu G L. Study on nitrogen removal performance by immobilized anammox enrichment culture [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [24] Stauffer S R, Peppast N A. Poly (vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing [J]. Polymer, 1992, **33**(18): 3932-3936.
- [25] Magrí A, Vanotti M B, Szögi A A. Anammox sludge immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) cryogel carriers [J]. Bioresource Technology, 2012, **114**: 231-240.
- [26] Zhang Y J, Cremer P S. Interactions between macromolecules and ions; the Hofmeister series [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2006, **10**(6): 658-663.
- [27] Collins K D. Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process [J]. Methods, 2004, **34**(3): 300-311.
- [28] 李鹏程. 胶原蛋白自组装结构及其离子效应的研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2013.
Li P C. Collagen self-assembly structure and ion effect [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2013.
- [29] Chen G H, Li J, Tabassum S, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) sludge immobilized by waterborne polyurethane and its nitrogen removal performance-a lab scale study [J]. RSC Advances, 2015, **5**(32): 25372-25381.
- [30] Gauthier M A, Luo J, Calvet D, *et al.* Degree of crosslinking and mechanical properties of crosslinked poly (vinyl alcohol) beads for use in solid-phase organic synthesis [J]. Polymer, 2004, **45**(24): 8201-8210.
- [31] 朱自莹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.
- [32] 冯莉, 于德爽, 李津, 等. 海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 [J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2435-2443.
Feng L, Yu D S, Li J, *et al.* Enrichment and nitrogen removal characteristics of marine anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2435-2443.
- [33] Nakajima J, Sakka M, Kimura T, *et al.* Enrichment of anammox bacteria from marine environment for the construction of a bioremediation reactor [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, **77**(5): 1159-1166.
- [34] 周同, 于德爽, 李津, 等. 温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响 [J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2044-2051.
Zhou T, Yu D S, Li J, *et al.* Effect of temperature on nitrogen removal performance of marine anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2044-2051.
- [35] 赖玮毅, 周伟丽, 何圣兵. 生物活性炭厌氧氨氧化反应器启动过程研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3171-3179.
Lai W Y, Zhou W L, He S B. Study on the start-up of anaerobic ammonium oxidation process in biological activated carbon reactor [J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3171-3179.
- [36] 高大文, 窦元, 王小龙. 微氧条件下培养 AOB-Anammox 颗粒污泥 [J]. 北京工业大学学报, 2015, **41**(10): 1462-1468, 1590.
Gao D W, Dou Y, Wang X L. Cultivation process of AOB-Anammox granular sludge under micro-aerobic condition [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, **41**(10): 1462-1468, 1590.
- [37] Persson F, Sultana R, Suarez M, *et al.* Structure and composition of biofilm communities in a moving bed biofilm reactor for nitrification-anammox at low temperatures [J]. Bioresource Technology, 2014, **154**: 267-273.
- [38] 付昆明, 张杰, 曹相佳, 等. CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响 [J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3507-3512.
Fu K M, Zhang J, Cao X S, *et al.* Performance stability of canon reactor and temperature impact [J]. Environmental Science, 2012, **33**(10): 3507-3512.
- [39] Claros J, Jiménez E, Aguado D, *et al.* Effect of pH and HNO_2 concentration on the activity of ammonia-oxidizing bacteria in a partial nitrification reactor [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2013, **67**(11): 2587-2594.
- [40] 陈光辉, 李军, 邓海亮, 等. 包埋菌启动厌氧氨氧化反应器及其动力学性能 [J]. 化工学报, 2015, **66**(4): 1459-1466.
Chen G H, Li J, Deng H L, *et al.* Performance and kinetic characteristics of immobilized granules on start-up of Anammox bioreactor [J]. CIESC Journal, 2015, **66**(4): 1459-1466.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River; A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen; Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feamnox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajuhu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)