

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

**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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 ..... 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)

2015年北京大气VOCs时空分布及反应活性特征 ..... 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)

北京市建筑类涂料VOCs排放清单编制技术方法及应用 ..... 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)

基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 ..... 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)

2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 ..... 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)

北京市大气环境PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>及其碳质组分季节变化特征及来源分析 ..... 樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)

南京春季北郊地区大气PM<sub>2.5</sub>中主要化学组分及碳同位素特征 ..... 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)

热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 ..... 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)

杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 ..... 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)

基于远程通讯技术的混动公交车SCR系统运行及NO<sub>x</sub>排放特征 ..... 杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)

基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 ..... 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)

重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 ..... 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)

黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 ..... 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)

脱甲河水系N<sub>2</sub>O关键产生过程及氮素来源探讨 ..... 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)

生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 ..... 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)

黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 ..... 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)

城市黑臭水体的吸收特性分析 ..... 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)

岷江上游水体中DOM光谱特征的季节变化 ..... 范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)

防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 ..... 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)

基于δ<sup>15</sup>N和δ<sup>18</sup>O的农业区地下水河硝酸盐污染源 ..... 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)

垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 ..... 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)

铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 ..... 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)

基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 ..... 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)

AAO工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 ..... 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)

抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 ..... 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)

磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 ..... 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)

海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能 ..... 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)

低温下A<sup>2</sup>/O-BAF反硝化除磷脱氮特性 ..... 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)

O<sub>3</sub>-BAC深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 ..... 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)

基于MBR不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 ..... 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)

3种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 ..... 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)

硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 ..... 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)

包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 ..... 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)

中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 ..... 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)

典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 ..... 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)

秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 ..... 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)

不同肥料施用对设施蔬菜地NH<sub>3</sub>挥发和N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)

施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 ..... 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)

长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 ..... 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)

典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 ..... 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)

凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 ..... 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)

天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 ..... 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)

水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 ..... 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)

窖水中微生物降解污染物的关键细菌 ..... 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)

砷氧化菌对胡敏酸络合As(III)的氧化作用 ..... 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)

海域高温油田1株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 ..... 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)

1株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性 ..... 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岩然 (4793)

1株镰刀菌属KY123915的分离及其对17β-雌二醇的降解特性 ..... 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)

氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 ..... 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)

林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 ..... 任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)

DEP对蚯蚓抗氧化酶系的影响及DNA损伤 ..... 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)

生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 ..... 李建陶, 曾鸣 (4834)

《环境科学》征订启事(4429) 《环境科学》征稿简则(4471) 信息(4529, 4777, 4816)

# 磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响

刘志文<sup>1,2</sup>, 陈琛<sup>2</sup>, 彭晓春<sup>2\*</sup>, 谢武明<sup>1</sup>, 黄镇扬<sup>2,3</sup>, 韩庆吉<sup>2,4</sup>

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510535; 3. 广东省海洋工程职业技术学校, 广州 510320; 4. 西安科技大学建筑与土木工程学院, 西安 710054)

**摘要:** 厌氧铁氨氧化(ammonium oxidation coupling with iron reduction, Feammox)反应是一种在厌氧条件下, 由厌氧铁氨氧化菌驱动, 以三价铁为电子受体, 氧化氨氮的生物化学途径, 它可以用于去除水体中的氨氮. 为提高厌氧铁氨氧化菌对氨氮废水处理效果, 采用“氢氧化钠共沉淀-溶胶-凝胶”法制备粒径为 1~5mm 的磁性壳聚糖凝胶球(magnetic chitosan hydrogel beads, MCHBs), 将厌氧铁氨氧化菌固定, 研究其对废水中氨氮去除效果和影响因素, 并与游离厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除效率作对比. 制备的 MCHBs 进行 X 射线衍射(XRD)和振动样品磁强(VSM)等表征分析. 结果表明, MCHBs 为铁磁性、结晶度高, 饱和磁化强度达 29.46 emu·g<sup>-1</sup>. MCHBs 固定厌氧铁氨氧化菌比游离菌具有更高的氨氧化和铁还原速率, 平均增幅为 42.96% 和 20.75%, 以 MCHBs(1~2 mm)固定厌氧铁氨氧化菌的效果最显著( $P < 0.05$ ). 进一步研究发现, 不适宜氨氮浓度、温度和 pH 下, MCHBs(1~2 mm)固定厌氧铁氨氧化菌氧化氨氮的能力均比游离菌高. 初始氨氮浓度 60.00 mg·L<sup>-1</sup>、温度 25℃ 和 pH 4.50 时, 厌氧铁氨氧化效果较好, 主要产物为硝态氮和二价铁, 16 d 时 MCHBs(1~2 mm)固定厌氧铁氨氧化菌对氨氮去除率高达 53.62%. 这些结果都表明以 MCHBs 固定厌氧铁氨氧化菌后, 能起到增强厌氧铁氨氧化反应去除废水氨氮的目的.

**关键词:** 固定化; 厌氧铁氨氧化; 磁性壳聚糖凝胶球(MCHBs); 氨氮去除; Fe(III)还原

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4601-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201801156

## Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feammox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater

LIU Zhi-wen<sup>1,2</sup>, CHEN Chen<sup>2</sup>, PENG Xiao-chun<sup>2\*</sup>, XIE Wu-ming<sup>1</sup>, HUANG Zhen-yang<sup>2,3</sup>, HAN Qing-ji<sup>2,4</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510535, China; 3. Guangdong Province Vocational School of Oceanographic Engineering, Guangzhou 510320, China; 4. College of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The bacterial reaction of ammonium oxidation coupling with iron reduction (Feammox) has been discovered recently. To improve the ammonium removal efficiency from wastewater of Feammox bacteria, magnetic chitosan hydrogel beads (MCHBs) were prepared via sodium hydroxide co-precipitating-sol-gel method, Feammox bacteria were immobilized to 1-5 mm MCHBs, and the ammonium removal efficiency by MCHBs-Feammox bacteria was compared to free-Feammox bacteria. In addition, the influences of initial ammonium concentration, pH and temperature were assessed. The results showed that the MCHBs were ferromagnetic and exhibited high crystallinity, with the magnetization of saturation of 29.46 emu·g<sup>-1</sup>. The average rates of ammonia oxidation and iron reduction increased by 42.96% and 20.75% after Feammox bacteria immobilization, respectively, and the most significant effect was observed on 1-2 mm MCHBs-Feammox bacteria ( $P < 0.05$ ). Furthermore, 1-2 mm MCHBs immobilized bacteria worked in less favorable matrix concentrations, temperatures, and pH. Particularly, it could maintain high ammonium removal efficiency with 60.00 mg·L<sup>-1</sup> initial ammonium concentration, 25℃ temperature and 4.50 pH. In addition, nitrate and ferrous ions were detected in the system. The highest ammonium removal rate occurred on day 16, reaching 53.62%. These results indicated that MCHBs immobilization can improve the ammonium removal efficiency of Feammox.

**Key words:** immobilization; ammonium oxidation coupling with iron reduction (Feammox); magnetic chitosan hydrogel beads (MCHBs); ammonium removal; iron reduction

收稿日期: 2018-01-17; 修订日期: 2018-03-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0106600); 国家自然科学基金项目(41501278); 环境保护部留学人员择优资助项目(PM-zx421-201612-333); 广东省省级财政技术研究开发补助经费入库项目(PM-zx097-201601-024); 广州市科技计划项目(2016201604040057)

作者简介: 刘志文(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水生物处理, E-mail: liuzhiwenlive@163.com

\* 通信作者, E-mail: pengxiaochun@scies.org

随着工农业的快速发展,大量含氮废水排入湖泊、河流和海洋,造成水体富营养化、有害藻华暴发和水体缺氧现象越来越严重<sup>[1]</sup>.水资源中的氮污染已成为地区及全球范围内的环境污染问题<sup>[2,3]</sup>.水体中氮污染的消除主要是依靠水体的自净作用,即水体中的微生物群落通过氮循环代谢把氮从水体中释放出去.因此,研究水体中的氮循环微生物群落及其代谢途径,对有效减少氮污染尤为重要.

典型的氮转化基本过程包括将铵( $\text{NH}_4^+$ )氧化成亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ ),进而氧化成硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ ),最后 $\text{NO}_3^-$ 被还原成氮气( $\text{N}_2$ )释放到大气中.其中, $\text{NH}_4^+$ 氧化过程通常是经好氧氨氧化细菌(AOB)在有氧环境下进行的<sup>[4]</sup>.相较于有氧条件,厌氧条件下的 $\text{NH}_4^+$ 氧化处理具有成本低、能量利用率高等优点,愈发受到研究者的重视.厌氧氨氧化(ANAMMOX)和厌氧铁氨氧化(ammonium oxidation coupling with iron reduction, Feammox)是厌氧条件下由两类不同微生物驱动的 $\text{NH}_4^+$ 氧化过程. ANAMMOX是指厌氧环境下,微生物以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体,将 $\text{NH}_4^+$ 氧化为 $\text{N}_2$ 的过程<sup>[5]</sup>.而厌氧铁氨氧化是一个新发现的途径,它是在厌氧和富铁的条件下,微生物以三价铁[Fe(III)]为电子受体氧化 $\text{NH}_4^+$ ,同时将Fe(III)还原成亚铁[Fe(II)]的生物反应过程<sup>[6,7]</sup>.大量研究发现,水稻土<sup>[8,9]</sup>、砷污染土壤<sup>[10]</sup>、铀污染<sup>[11]</sup>或河岸带湿地土<sup>[12]</sup>、热带雨林土壤<sup>[13]</sup>、厌氧污泥<sup>[14]</sup>和深湖沉积物<sup>[15]</sup>中均普遍存在厌氧铁氨氧化反应.厌氧铁氨氧化在氮损失途径中发挥着重要作用. Li等<sup>[16]</sup>研究沉积物培养实验发现与厌氧铁氨氧化反应过程相关的氮损失量为 $11.5 \sim 18 \text{ t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ,占无机氮外部输入量的3.1%~4.9%.类似地, Ding等<sup>[12]</sup>通过同位素示踪和高通量测序技术,对比研究植被覆盖和没有植被覆盖的太湖河岸带氮素流失现象,发现氮素流失与厌氧铁氨氧化反应有直接的关系,预计氮损失量为 $23.7 \sim 43.9 \text{ kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ .相对于厌氧铁氨氧化在自然界中的研究,将其用于废水处理的研究则相对较少. Sawayama<sup>[17]</sup>建立以Fe(III)-EDTA作为电子受体,探讨厌氧铁氨氧化实现污水除氮的可能性,并提出厌氧铁氨氧化生物反应可能会成为未来除氮工艺的研究方向. 吴胤等<sup>[5]</sup>的研究基于厌氧铁氨氧化建立生物膜反应器的运行,表明厌氧铁氨氧化反应可与反硝化结合进行废水脱氮. 同样,李海晖等<sup>[18]</sup>通过对三类污水氮的去除研究,证实厌氧

铁氨氧化可作为实际污水脱氮的潜在途径. 本课题组前期研究发现厌氧铁氨氧化菌生长速度较慢,细胞生成量较低<sup>[7]</sup>.因此,强化厌氧铁氨氧化过程的快速启动和提高氮去除效率,将其应用于废水脱氮工艺具有重要意义.

近年来,磁性载体被广泛应用于各个领域.在细胞分离和酶固定化方面,因载体独特的磁性,使得固定于载体的细菌可借助外部磁场作用快速与流化床反应器分离并回收<sup>[19]</sup>.与游离细菌相比,载体上固定的细菌可保持较高的细胞密度,抵御外部不利条件(如pH、有毒有害环境等),更适应多变的环境,具备更强活性<sup>[20]</sup>.壳聚糖是一种从虾蟹壳等废弃物中提取制得,具有无毒、生物相容性等优异性能的高分子材料,是固定酶和细胞的理想材料<sup>[21]</sup>.壳聚糖独特的生物聚阳离子特性,可与带负电荷厌氧微生物相互作用<sup>[22]</sup>,并促进微生物颗粒的形成<sup>[23]</sup>.目前仅有少数研究者尝试将细菌固定到磁性壳聚糖载体中. Jing等<sup>[24]</sup>指出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -壳聚糖球固定铁还原菌提高了Fe(III)-EDTA还原效率,降低了潜在的竞争性电子受体影响.相似地, Lin等<sup>[20]</sup>的研究表明磁性微球固定细菌(反硝化菌和铁还原菌)用于两级生物还原再生 $\text{NO}_x$ 洗涤液工艺,大大提高细菌的生物还原能力.尽管如此,利用磁性壳聚糖凝胶球(magnetic chitosan hydrogel beads, MCHBs)固定厌氧铁氨氧化菌的研究尚未见报道.

为此,本研究通过“氢氧化钠(NaOH)共沉淀-溶胶-凝胶”法制备MCHBs作为固定厌氧铁氨氧化菌的磁性载体,与游离细菌的去除效果进行比较,并探讨初始 $\text{NH}_4^+$ -N浓度、pH值和温度对固定化细菌废水脱氮的影响,以期MCHBs固定厌氧铁氨氧化菌处理含氮废水应用提供理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 菌液来源与实验废水

本研究所采用的菌种是从粤北大宝山土壤中筛选分离、经液体培养基富集培养<sup>[25]</sup>所得,通过对富集培养细菌群落16S rRNA V3-V4做高通量测序(Illumina HiSeq 测序平台,诺禾致源公司),所得order水平上前10丰度细菌群落(图1).由图1可知,厌氧铁氨氧化所属目Acidimicrobiales为整个细菌群落的第4优势菌落,所占比例约为5.7%.处理的废水为人工模拟氨氮废水<sup>[26]</sup>,主要成分见表1.

### 1.2 MCHBs的制备

通过“NaOH共沉淀-溶胶-凝胶”法制备

表 1 模拟氨氮废水的组成<sup>1)</sup>

Table 1 Composition of simulated ammonium wastewater

成分	NH <sub>4</sub> Cl /mg·L <sup>-1</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	KHCO <sub>3</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	MgSO <sub>4</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	微量元素 /mL·L <sup>-1</sup>
数值	—	573.20	19.80	71.00	9.00	100.00	45.30	1.00

1) 由 NH<sub>4</sub>Cl 提供 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度按需配制

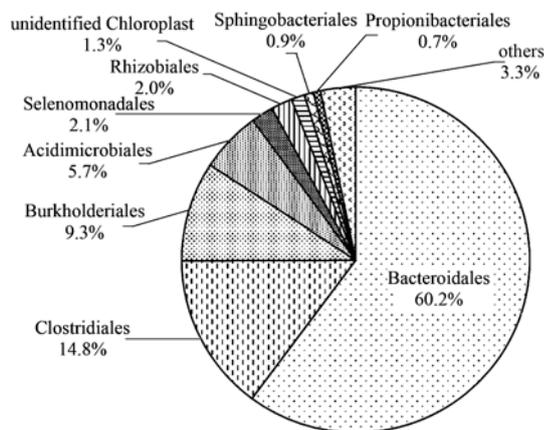


图 1 Order 水平上前 10 丰度细菌群落

Fig. 1 Top 10 constituents of the bacterial community

MCHBs. 取 3.0 g 壳聚糖 (Chitosan, 相对分子质量为  $7 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ , 脱乙酰度  $\geq 90\%$ ) 溶于 100 mL 乙酸溶液 (0.5%, 体积分数) 制成壳聚糖溶液; 室温下加入 1.892 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 0.696 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 混合搅拌均匀得到均匀分散的壳聚糖铁盐水溶胶 [图 2(a)], 其中 Fe(III): Fe(II) = 2:1; 随即移至特制漏斗并逐滴滴入 500 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中, 制得黑亮湿润的 MCHBs [图 2(b)]. 制备 3 种不同粒径的 MCHBs (1~2、2.5~3.5 和 4~5 mm), 随后继续搅拌 2 h, 静置 1 h, 过滤, 用高纯 N<sub>2</sub> 除氧的超纯水洗涤至中性. 整个制备过程中, 持续通入高纯 N<sub>2</sub> 以保持厌氧条件. 最后, -86℃ 真空冷冻干燥 24 h 得到干燥的 MCHBs [图 2(c)], 厌氧贮存备用.

MCHBs 通过 X 射线衍射仪 (X' Pert Powder, 荷兰) 和振动样品磁强计 (SQUID-VSM, 美国 Quantum Design) 分析其物相和磁性特征, 比表面积使用全自动比表面及孔隙分析仪 (TriStar II 3020, 美国麦克) 表征.

### 1.3 MCHBs 固定细菌

称取 0.25 g MCHBs (经 70%~75% 乙醇灭菌) 于 100 mL 血清瓶中, 加入 50 mL 细菌培养液<sup>[5]</sup> 和 5 mL 厌氧铁氨氧化菌液后, 用硅胶塞与铝盖密封瓶口并充氮排氧, 在 140 r·min<sup>-1</sup>、25℃ 下振荡 48 h, 使细菌吸附在 MCHBs 表面, 随后利用磁铁收集并



图 2 MCHBs 的制备

Fig. 2 Preparation of magnetic chitosan hydrogel beads

用无菌水洗涤 3 次, 即制得磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌 (magnetic chitosan hydrogel beads to immobilize Feammox bacteria, MCHBs-FB). 通过扫描电镜 (Quanta 400 FEG, 美国 FEI) 分析 MCHBs-FB 表面形貌特征.

### 1.4 游离细菌与 MCHBs-FB 对厌氧铁氨氧化氨氮去除的影响实验

采用厌氧恒温培养, 实验运行装置为 100 mL 规格血清瓶, 硅胶塞与铝盖密封, 重复充氮排氧 3 次, 使溶液中溶解氧 (DO) 小于 0.1 mg·L<sup>-1</sup>. 经 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 调节 pH 值约 4.50, 于气浴恒温振荡器 (140 r·min<sup>-1</sup>、25℃) 中培养.

在 4 组已灭菌的 100 mL 血清瓶中各加入 50 mL 模拟氨氮废水 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 60.00 mg·L<sup>-1</sup>), 分别加入 0.25 g 不同粒径 MCHBs-FB 和 5 mL 铁氨氧化菌液, 即为 MCHBs-FB (1~2 mm)、MCHBs-FB (2.5~3.5 mm)、MCHBs-FB (4~5 mm) 和游离细菌实验组. 同时设置 4 组空白对照组, 一组未加入菌液和 MCHBs, 即为 CK 对照组; 另外 3 组分别加入 0.25 g 不同粒径 MCHBs, 即为 MCHBs-CK (1~2 mm)、MCHBs-CK (2.5~3.5 mm) 和 MCHBs-CK (4~5 mm) 对照组. 反应前经高纯 N<sub>2</sub> 曝气去除水中 DO. 每一处理组设置 3 个平行样, 实验培养周期为 16 d, 分别测定第 0、1、2、3、4、6、8、10、12、14 和 16 d 废水 pH 值并摇匀取样, 用于测定氮素和铁素. 每次取 1 mL 样品, 用超纯水统一稀释至 5 mL 后, 根据各指标的标准曲线稀释适宜的倍数用于测定.

由以上实验得出效果较优的实验组, 按照上述实验步骤进行单因素实验, 根据表 2 分别研究不同

表 2 MCHBs-FB 去除废水中氨氮的影响因素<sup>1)</sup>

Table 2 Influencing factors of ammonium removal in wastewater by MCHBs-Feamox bacteria

编号	影响因素	初始NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N浓度/mg·L <sup>-1</sup>	pH 值	温度/°C
1	初始NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N浓度	30、60、120、240、300	4.50	25
2	pH 值	◆	3.00、4.50、5.00、6.00、7.00、8.00	25
3	温度	◆	★	15、20、25、30、40

1) 实验顺序为 1~3: ◆表示采用实验 1 结果中的最佳初始NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度, ★表示采用实验 2 结果中的最适 pH

初始NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度、pH 值和温度对氨氮去除效果的影响,于第 0 d 和 14 d 在厌氧培养箱中取样,防止 Fe(II) 被氧化。

### 1.5 测定方法

氮素测定见文献[27], NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N测定采用纳氏试剂分光光度法; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N测定采用 N-(1-萘基)-乙二胺比色法;采用紫外分光光度法测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N三者总和为总氮(TN); Fe(II)及总铁[Fe(tot)]测定采用菲啉法<sup>[28]</sup>; pH采用奥豪斯便携式 pH 计(STARTER-300)测定; DO采用奥豪斯便携式溶解氧仪(STARTER-300D)测定。

### 1.6 数据分析

使用 SPSS 18.0 统计软件进行单因素方差分析并应用 Duncan's 进行显著性检验。细菌群落数据解析由诺禾致源公司完成,实验作图采用 Origin 8.0 软件及 Microsoft Office Excel 2010 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 凝胶球表征

选取制备的 1~2 mm MCHBs 进行表征,其 BET 比表面积为  $(28.82 \pm 0.47) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。MCHBs 的磁化曲线如图 3(a)、图 3(b)所示,其饱和磁化强度约为  $29.46 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,大于 Jing 等<sup>[24]</sup>和 Donadel 等<sup>[29]</sup>的研究结果。此外,由图 3(b)可知本研究 MCHBs 剩磁和矫顽力都几乎为零,表明其具超顺磁性,可利用磁场分离回收。采用 XRD 进一步分析,由图 3(c)可得, MCHBs 衍射峰尖锐且分别在  $2\theta$  为  $30.12^\circ$ 、 $35.49^\circ$ 、 $43.15^\circ$ 、 $53.48^\circ$ 、 $57.09^\circ$ 和  $62.64^\circ$ (对应[220]、[311]、[400]、[422]、[511]和[440]晶面衍射)处出现,符合 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准图谱(PDF#89-2355),表明其结晶度较好、纯度高且属于立方晶系。空白 MCHBs[图 4(a)]与 MCHBs-FB[图 4(b)]的 SEM 图片对比可知,细菌能吸附在凝胶球的表面,且吸附细菌的凝胶球表面会呈现轻微凹凸的褶皱,进一步增大其比表面积。

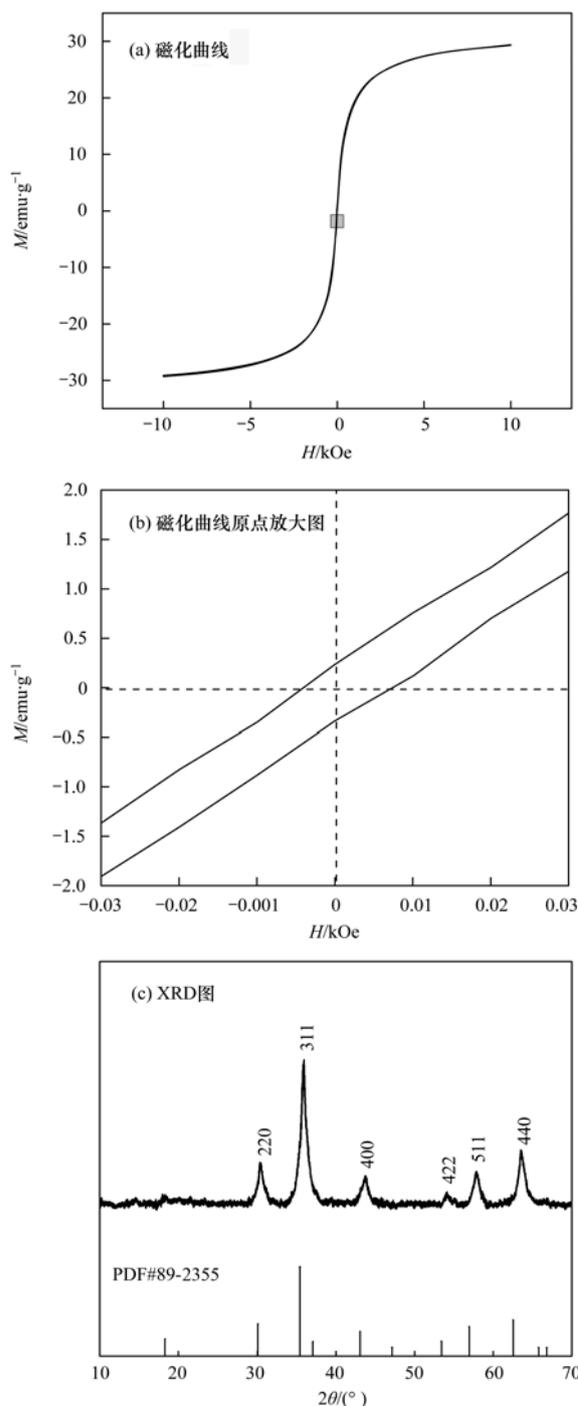
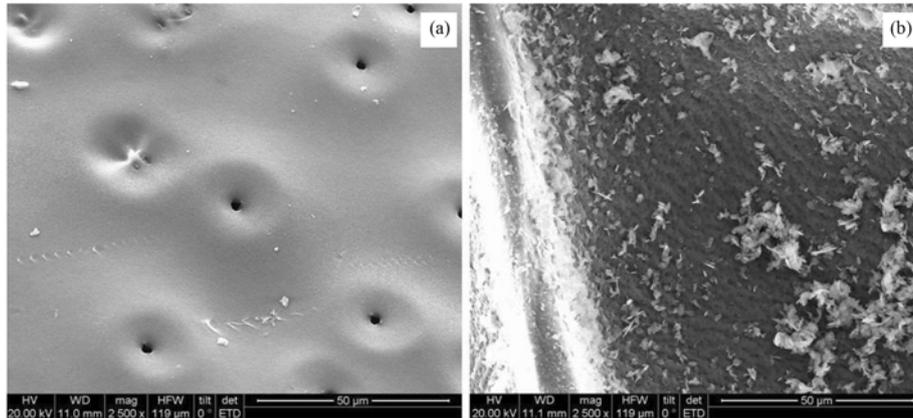


图 3 MCHBs 的磁化曲线和 X 射线衍射图

Fig. 3 Magnetization curves and X-ray diffraction patterns of magnetic chitosan hydrogel beads



(a) 空白 MCHBs; (b) MCHBs-FB

图 4 MCHBs 固定细菌前后的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of the magnetic chitosan hydrogel beads with or without immobilized bacteria

## 2.2 游离细菌与 MCHBs-FB 对厌氧铁氨氧化氨氮去除的影响

### 2.2.1 游离细菌与 MCHBs-FB 对厌氧铁氨氧化氨氮去除效果对比

由图 5(a) 可得, 空白对照组 CK 和 MCHBs-CK (1~2、2.5~3.5 和 4~5 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度在 0~16 d 内基本无变化, 并没有 Fe(II) 生成 [图 5(b)], 这表明 MCHBs 几乎不影响  $\text{NH}_4^+$ -N 的氧化; 而游离细菌与 MCHBs-FB (1~2、2.5~3.5 和 4~5 mm) 实验组  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度呈明显下降趋势, 分别下降 36.23%、53.62%、50.22% 和 47.13%, 第 10 d 时趋于稳定. 16 d 时, MCHBs-FB (1~2、2.5~3.5 和 4~5 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率较游离细菌分别提高了 17.39%、13.99% 和 10.90%, 这说明 MCHBs-FB 能提高  $\text{NH}_4^+$ -N 的去除效果,  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率平均提升约 14.09%. 相对应地, 图 5(b) 中 Fe(II) 浓度随着

培养时间延长而上升. 由 DO 监测指标可知体系为厌氧环境 ( $\text{DO} < 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 这证实此反应体系中的  $\text{NH}_4^+$  氧化是由 Fe(III) 还原来实现的.

由图 6 可知, 各实验组  $\text{NH}_4^+$  氧化速率与 Fe(II) 产生速率呈现相同趋势. 游离细菌的  $\text{NH}_4^+$  氧化速率和 Fe(II) 产生速率最低, 分别为  $(1.35 \pm 0.06) \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  和  $(10.52 \pm 0.22) \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ; 相反, MCHBs-FB 相比于游离细菌均显著提高 ( $P < 0.05$ ), 平均增幅为 42.96% 和 20.75%, 其中 1~2 mm MCHBs-FB 的  $\text{NH}_4^+$  氧化速率和 Fe(II) 产生速率最高, 分别为  $(2.05 \pm 0.03) \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  和  $(13.02 \pm 0.39) \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ . 与 Manju 等<sup>[30]</sup> 和 Lertsutthiwong 等<sup>[31]</sup> 的研究结果一致, 硝化细菌固定在小尺寸的载体上具有最高的亚硝酸盐去除效率. 对比各 MCHBs-FB 速率发现, 1~2 mm 与 2.5~3.5 mm MCHBs-FB 之间差异不显著 ( $P > 0.05$ ),

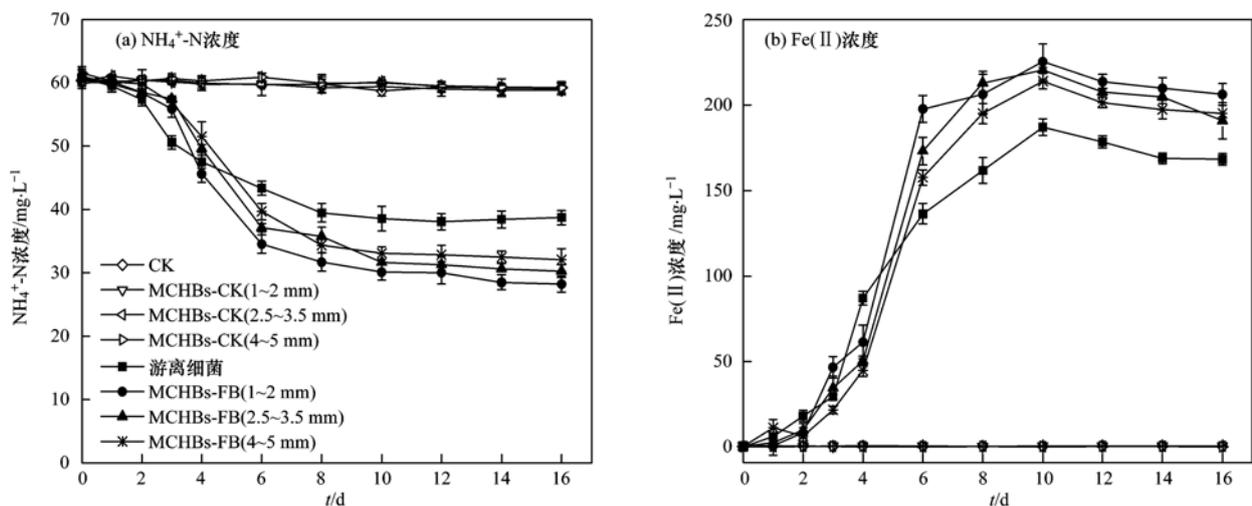
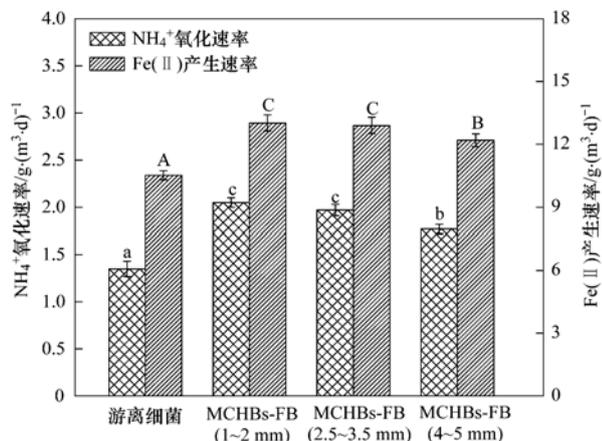
图 5 游离细菌与 MCHBs-FB 对  $\text{NH}_4^+$ -N 和 Fe(II) 浓度的影响

Fig. 5 Effects of free and MCHBs-FB on ammonium and iron (II) content

均与 4 ~ 5 mm MCHBs-FB 具有显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 表明 1 ~ 2 mm MCHBs-FB 去除  $\text{NH}_4^+$ -N 效果较好, 这可能与较小尺寸载体具有较大比表面积, 能提供细菌更大代谢空间且传质阻力较小有关。



不同实验组中不同字母表示有显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图 6 游离细菌与 MCHBs-FB 对  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化和 Fe(II) 产生速率的影响

Fig. 6 Effect of free and MCHBs-FB on ammonium oxidation and iron (II) production rate

### 2.2.2 初始 $\text{NH}_4^+$ -N 浓度对氨氮去除的影响

由图 7 可知, 培养 14 d 后游离细菌和 MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率随着初始  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度升高均呈现先增加后递减的趋势。当  $\text{NH}_4^+$ -N 初始浓度为 30、60、120、240 和 300  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 18.33%、52.65%、15.82%、4.38% 和 0.56%, 去除量分别为 5.59、32.15、19.22、10.51 和 1.69  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 而游离细菌  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 14.5%、36.71%、6.75%、1.02% 和 0.12%, 去除量分别为 4.48、22.30、8.12、2.45 和 0.36  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。MCHBs-FB (1 ~ 2 mm)  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率明显高于游离细菌, 增幅为 0.44% ~ 15.94%。其中反应的最佳初始  $\text{NH}_4^+$ -N 浓

度为 60.00  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表明细菌经固定后能有效地去除  $\text{NH}_4^+$ -N, 并在最适  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度下达到较高的去除率。

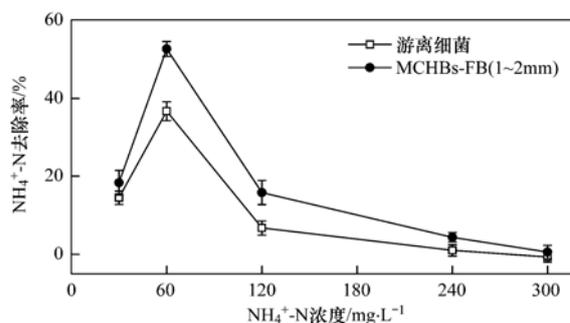


图 7 初始  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度对游离细菌和 MCHBs-FB 氨氮去除的影响

Fig. 7 Effect of initial concentrations of  $\text{NH}_4^+$ -N on ammonium removal by free and MCHBs-FB bacteria

### 2.2.3 pH 和温度对氨氮去除的影响

由图 8 (a) 可得, 不同初始 pH (3.00、4.50、5.00、6.00、7.00、8.00) 条件下培养 14 d 后, MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 18.16%、58.30%、48.32%、45.16%、25.79% 和 11.04%, 去除量分别为 10.99、35.23、29.17、27.33、15.45 和 6.68  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最终 pH 分别是 5.24、5.68、5.75、5.77、5.94 和 6.19; 游离细菌  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 2.58%、34.23%、32.56%、19.50%、9.15% 和 0.51%, 去除量分别为 1.56、20.88、19.70、11.74、5.48 和 0.31  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最终 pH 分别是 5.22、6.35、6.48、6.57、7.25 和 8.24。其中, 对于游离细菌和 MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 而言, 最佳 pH 均为 4.50, 但 MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率相比于游离细菌有较大的提高。此外, MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 最终 pH 值波动较小, 为 5.24 ~ 6.19, 而游离细菌则相反, 波动范围为 5.22 ~ 8.24。

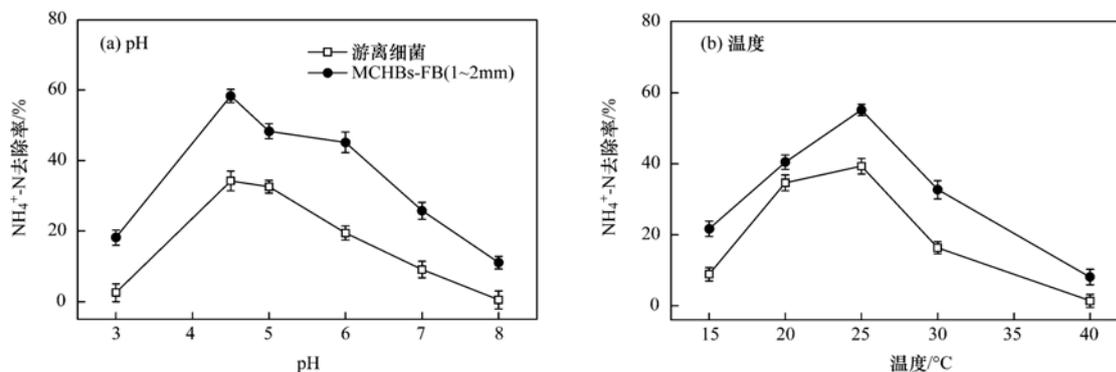


图 8 pH 和温度分别对游离细菌和 MCHBs-FB 氨氮去除影响

Fig. 8 Effect of pH and temperature on ammonium removal by free and MCHBs-FB bacteria, respectively

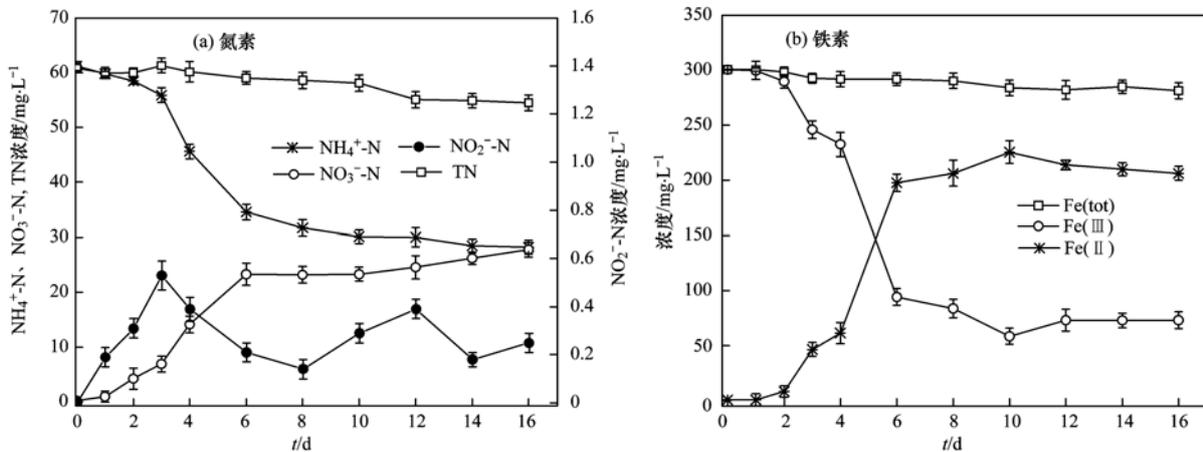
由图 8(b) 可得, 不同温度 (15、20、25、30 和 40℃) 条件下培养 14 d 后, MCHBs-FB (1~2 mm) 的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 21.69%、40.48%、55.14%、32.70% 和 8.09%, 去除量分别为 13.01、24.47、33.13、20.06 和 4.95  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 而游离细菌  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别达 8.89%、34.65%、39.34%、16.35% 和 1.41%, 去除量分别为 5.39、20.91、23.66、9.93 和 0.85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 两者比较可知, MCHBs-FB (1~2 mm) 比游离细菌  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率均明显增加, 平均增幅为 11.49%, 且于 25℃ 时达最高. 由此可见, 细菌经固定后其反应最佳温度不变, 且较大提高  $\text{NH}_4^+$ -N 的去除效果.

### 2.3 MCHBs-FB (1~2 mm) 氨氮去除过程中氮素和铁素变化

由图 9(a) 可知, 0~16 d,  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度不断下降, 由初始的 60.85  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至约 28.22  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最终  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化率为 53.62%. 同时  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度随时间递增而呈稳定上升趋势, 高达 27.78  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并且伴随 Fe(II) 生成. 由 DO 监测指标可知体系为厌氧环境 ( $\text{DO} < 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 可排除好氧氨氧化反应产生  $\text{NO}_3^-$ -N 的可能, 同时伴随 Fe(III) 还原现象

发生, 因此认为  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化主要产物  $\text{NO}_3^-$ -N 是由  $\text{NH}_4^+$  氧化与 Fe(III) 还原反应生成, 即厌氧铁氨氧化反应的发生. 反应过程中还有少量  $\text{NO}_2^-$ -N 积累, 范围是 0~0.53  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分别于第 0~3 d 和第 8~12 d 时上升至阶段高点后缓慢下降, 相反  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度则一直增加, 这与 Park 等<sup>[32]</sup> 的研究结果相似. 本研究还发现, 16 d 内 TN 稍有降低, 根据元素守恒定律, 推测损失的部分氮有可能被氧化成  $\text{N}_2$ <sup>[33]</sup>, 转化量约 4.60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

由图 9(b) 可得, 溶液中 Fe(II) 浓度随反应时间增加而快速升高, Fe(III) 浓度与 Fe(II) 浓度变化呈相反趋势, 而 Fe(tot) 浓度则稍有降低. 0~10 d, 溶液中 Fe(III) 浓度从初始的 300.48  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至 58.56  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Fe(II) 浓度从初始的 0.58  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  升至 225.41  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 同时伴随  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度持续下降和  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度不断上升, 说明厌氧铁氨氧化反应生成了 Fe(II) 和  $\text{NO}_3^-$ -N. 10~16 d, Fe(II) 浓度呈缓慢下降趋势, Fe(III) 浓度则相反, 这可能是 Fe(II) 和 Fe(III) 相互转化而引起的. 此外, 体系 pH 随反应时间延长而缓慢升高, 16 d 时 pH 为  $5.76 \pm 0.18$ .



实验设置:  $\text{NH}_4^+$ -N = 60.00  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 4.50, 25℃

图 9 氨氮去除过程中氮素和铁素变化

Fig. 9 Nitrogen and iron transformation in ammonium removal

### 2.4 厌氧铁氨氧化反应各指标间的相关性分析

由表 3 可知, 恒温培养实验中各实验组的  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度与  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度呈显著负相关 ( $r = -0.989$ ,  $P < 0.01$ ), Fe(II) 浓度与  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度和 Fe(III) 浓度分别呈显著正相关 ( $r = 0.979$ ,  $P < 0.01$ ) 和显著负相关 ( $r = -0.997$ ,  $P < 0.01$ ), 即随着  $\text{NH}_4^+$ -N 和 Fe(III) 浓度不断下降,  $\text{NO}_3^-$ -N 和 Fe(II) 浓度相应地提高, 说明  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化的主要

产物为  $\text{NO}_3^-$ -N, 也证明存在厌氧铁氨氧化反应<sup>[9]</sup>; 此外,  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度与 Fe(III) 浓度呈显著正相关 ( $r = 0.982$ ,  $P < 0.01$ ), 而与 Fe(II) 浓度呈显著负相关 ( $r = -0.980$ ,  $P < 0.01$ ), 这进一步说明 Fe(III) 的存在能促进厌氧铁氨氧化反应<sup>[34]</sup>, 对  $\text{NH}_4^+$ -N 的去除有显著效果. pH 与  $\text{NH}_4^+$ -N、Fe(III) 浓度均呈极显著负相关 ( $P < 0.01$ ), 反应前后 pH 的升高说明该反应过程为消耗  $\text{H}^+$  的过程.

表3 厌氧铁氨氧化反应中各指标间相关性分析<sup>1)</sup>  
Table 3 Correlation analyses of each index in Feammox reaction

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)	pH
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	1	—	—	—	—	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	-0.989 **	1	—	—	—	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.016	0.036	1	—	—	—
Fe(Ⅱ)	-0.980 **	0.979 **	0.026	1	—	—
Fe(Ⅲ)	0.982 **	-0.981 **	0.015	-0.997 **	1	—
pH	-0.979 **	0.971 **	0.077	0.953 **	-0.958 **	1

1) \* 表示在 0.05 水平上显著相关, \*\* 表示在 0.01 水平上显著相关

### 3 讨论

厌氧铁氨氧化的研究尚在起步阶段. 大量研究指出<sup>[16,17,25]</sup>, 厌氧铁氨氧化为厌氧型细菌, 生长缓慢, 其氧化NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的效率不高. 如何有效提高厌氧铁氨氧化的反应效率, 是本研究以及未来研究的方向和重点.

大量研究表明<sup>[35,36]</sup>, 将细菌固定于天然或合成材料并应用于废水处理, 会使其反应过程快速启动并提高目标物的去除率. 本研究中, 与游离细菌相比, MCHBs-FB 处理氨氮废水能显著提高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氧化速率, 分别提高 14.09% 和(0.70 ± 0.03) g·(m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup>, 与 Wang 等<sup>[37]</sup>的研究结果一致, 将 *Klebsiella* sp. FD-3 固定于磁性多孔微球中, 用于处理 NO<sub>x</sub> 洗涤液, Fe(Ⅲ)EDTA 还原率大幅度提高. 同样, Lertsutthiwong 等<sup>[31]</sup>的研究将亚硝酸盐细菌固定在壳聚糖表面处理水产养殖废水, 表明固定细菌对过量亚硝酸盐具有高去除潜力. 相似地, 有研究表明<sup>[38]</sup>将固定化小球(海藻酸钠固定 *Klebsiella* sp. FC61)用于固定化异养铵去除(IHAR)系统, 可大幅度提高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率与Fe(Ⅲ)还原率, 分别达 73.93% 和 44.61%. 因此, MCHBs-FB 对废水氨氮去除效果比游离细菌要好, 这可能是在相同生物量水平条件下, 固定在载体中的细菌密度较高而导致的结果<sup>[39]</sup>, 同时细菌吸附固定在 MCHBs 表面具有较低的传质阻力, 而且壳聚糖在细菌固定和代谢活动过程中可提供良好的存活环境<sup>[24]</sup>.

废水氨氮去除过程中, 微生物活动与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度紧密相关, 中低NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度有利于厌氧铁氨氧化反应的进行<sup>[5]</sup>. 本研究 MCHBs-FB(1~2 mm)与游离细菌NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率随初始NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度增大呈先上升后下降趋势, 且在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度为 60.00 mg·L<sup>-1</sup>时达最大去除率, 这可能是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度影响细菌活

性进而影响厌氧铁氨氧化效率<sup>[18]</sup>. Su 等<sup>[38]</sup>进一步研究发现, 适当提高进水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度可提高脱NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和还原Fe(Ⅲ)的能力, 增加微生物丰度. 相反, 高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度(>240.00 mg·L<sup>-1</sup>)下, MCHBs-FB(1~2 mm)与游离细菌的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率较低, 可能是细菌生长代谢活动受废水中高游离氨的抑制<sup>[40]</sup>, 也可能与起始底物浓度较大而导致反应速率降低有关. 本研究在高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度时, MCHBs-FB(1~2 mm)代谢能力仍然稍强于游离细菌, 原因可能是细菌受到的抑制作用相对减少.

已有研究指出<sup>[41]</sup>, 铁还原菌Fe(Ⅲ)还原过程中, 相关的铁还原酶(如苹果酸、异柠檬酸等脱氢酶)和酶促反应的稳定性均与反应温度和pH有关. 本研究不同温度和pH可能影响与反应相关酶的活性, 从而间接影响NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除效果. 不同温度和pH下, MCHBs-FB(1~2 mm)对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率均比游离细菌高, 且趋势一致, 可能与MCHBs载体具有一定保护作用, 增强细菌对不利环境的抗性, 从而提高酶的催化活性和稳定性有关<sup>[39]</sup>. 同样, Bayramoğlu 等<sup>[42]</sup>的研究证实被固定后的细菌可在较恶劣环境下存活, 相对游离细菌稳定性增强, 且经重复利用后活性损失较少, 这也表明固定化方法可能减少细菌直接接触有害物质, 维持细胞内环境相对稳定. 本研究还发现, 14 d后溶液pH值均上升, 而MCHBs-FB(1~2 mm)的pH值(5.24~6.19)较游离细菌(5.22~8.24)稳定, 表明细菌被载体固定后可在较宽pH范围内维持其活性<sup>[37]</sup>. 酸性环境下, 壳聚糖骨架上—NH<sub>2</sub>易与H<sup>+</sup>结合而质子化, 即从C<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>转变成C<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>[22]</sup>, 而本研究MCHBs固定厌氧铁氨氧化菌时(溶液pH为4.50~5.00), 壳聚糖骨架上的—NH<sub>2</sub>已被质子化. pH上升时, 壳聚糖—NH<sub>2</sub>质子化程度减弱, 释放出H<sup>+</sup><sup>[43]</sup>; 与此同时, Fe(Ⅲ)与—NH<sub>2</sub>和—OH可能会发生共价配位<sup>[44,45]</sup>而脱去质子, 进一步使pH上

升较慢. 因而, 可推测 MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 比游离细菌的活性要高.

有研究发现厌氧铁氨氧化反应可生成  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}_2$  或  $\text{NO}_2^-$  [13]. Luther 等 [46] 的研究发现低 pH 有利于厌氧铁氨氧化反应的进行, 且进一步研究指出当产物为  $\text{NO}_3^-$  时, 其  $\text{pH} < 6.8$ . 本研究中, MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 厌氧铁氨氧化反应  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化主要产物为  $\text{NO}_3^-$ , 并有少量  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2$  生成, 与 Li 等 [47] 的研究结果相一致, 添加 Fe(III) 厌氧驯化污泥, 结果发现有大量  $\text{NO}_3^-$  和少量  $\text{NO}_2^-$  生成, 经 FISH 和 PCR-DGGE 技术证实厌氧铁氨氧化菌的富集. 同样地, Park 等 [32] 研究柠檬酸铁驱动猪场废水厌氧污泥厌氧铁氨氧化过程中,  $\text{NO}_3^-$  含量不断累积. 相反, Clément 等 [6] 研究土壤泥浆培养时, 发现厌氧条件下还原 Fe(III) 的同时  $\text{NH}_4^+$ -N 被氧化成  $\text{NO}_2^-$ , 而 Ding 等 [34] 则用  $^{15}\text{N}$ -同位素示踪法证明厌氧铁氨氧化反应产物为  $\text{N}_2$ , 其中有一个氮元素来源于  $\text{NH}_4^+$ , qPCR 进一步分析发现细菌丰度与  $\text{N}_2$  产生量呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ). 因此, 不同研究的厌氧铁氨氧化产物不一定相同, 可能与实验条件控制的差异有关 [13].

自然界中, 铁氧化还原与氮的平衡密切相关, 其中厌氧环境下, Fe(III) 可作为电子受体耦联  $\text{NH}_4^+$  氧化进行生物反应, 从而参与氮/铁循环过程 [48]. 本研究结果显示, 0 ~ 10 d Fe(II) 浓度逐渐上升, Fe(III) 浓度却不断下降; 10 d 后, Fe(II) 浓度呈稍微下降趋势, 而 Fe(III) 浓度上升. 由氮元素 ( $\text{NH}_4^+$ -N 和 TN) 的动态变化可推测, 可能是因为厌氧铁氨氧化反应产生的  $\text{NO}_3^-$  不断积累, 从而促进  $\text{NO}_3^-$  依赖型 Fe(II) 氧化 ( $10\text{Fe}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 24\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 10\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$ ,  $\Delta rG_m = -75.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 即厌氧环境下以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体耦联 Fe(II) 氧化的生物反应 [49]. 这与 Picardal 等 [50] 和 Klueglein 等 [51] 的研究结果相似, Fe(II) 可被  $\text{NO}_3^-$  氧化成 Fe(III), 并可能导致 Fe(II) 和 Fe(III) 相互转化而形成  $\text{Fe}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{III})$  循环波动. 由反应式:  $8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 14\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ \longrightarrow 8\text{Fe}^{2+} + 21\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ ,  $\Delta rG_m = -207.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [13] 可知,  $\text{NH}_4^+$ -N 转化量与 Fe(II) 生成量的理论摩尔比值为 0.125, 而本实验  $\text{NH}_4^+$ -N/Fe(II) 的实际摩尔比值约为 0.542, 远远大于其理论值, 这表明  $\text{NH}_4^+$ -N 去除可能与 Fe 循环有关, 即  $\text{NH}_4^+$  氧化耦联 Fe(III) 还原协同  $\text{NO}_3^-$  还原耦联 Fe(II) 氧化. 已有

研究报告 [48], 添加  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  驱动厌氧铁氨氧化反应产生  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  随后被 Fe(II) 作为电子供体所还原, 而实际测得 Fe(II) 含量远远比通过厌氧铁氨氧化反应的化学计量比得出的理论产量低, 导致  $\text{NH}_4^+$ -N/Fe(II) 实际摩尔比高于理论值. 同样, 李祥等 [14] 和 Huang 等 [25] 分别在活性污泥和湿地土壤厌氧培养的研究中也有所体现. 由此可推测, 这与体系中发生厌氧铁氨氧化反应并促进  $\text{NO}_3^-$  依赖型 Fe(II) 氧化反应消耗了部分 Fe(II) 有关; 还可能与溶液 pH 的影响有关, Fe(II) 和 Fe(III) 分别在  $\text{pH} > 5.80$  和  $\text{pH} > 4.00$  时可以形成沉淀 [52]. 本研究 16 d 时 pH 为  $5.76 \pm 0.18$ , 因此测得溶液中 Fe(II) 与 Fe(III) 的含量均会偏低, 这也可能是导致溶液中 Fe(tot) 浓度 ( $< 300.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 降低的原因.

目前, 厌氧铁氨氧化菌转化  $\text{NH}_4^+$ -N 的速率相对较低. 本研究通过微生物固定化技术提高了  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化速率, 后续研究仍需进一步优化提高其反应速率, 例如通过基因工程技术改造培养厌氧铁氨氧化工程细菌等. 此技术的能耗计算、成本优化也是下一步研究的内容之一. 另一方面, 厌氧铁氨氧化研究最终的产物为硝态氮, 而  $\text{NH}_4^+$ -N 只有转变成  $\text{N}_2$  才能达到脱氮的目的. 本文为厌氧铁氨氧化的基础研究, 为厌氧铁氨氧化的后续研究及实际应用提供数据参考. 在下一步的研究中, 可以考虑将厌氧铁氨氧化与厌氧氨氧化结合, 或者与反硝化结合, 构建全脱氮的生物反应器. 而在厌氧铁氨氧化的最终应用上, 可以考虑将其作为独立的氨氧化处理工艺, 置于传统硝化-反硝化脱氮处理工艺的前段, 成为废水处理中氨氮氧化的步骤, 作为好氧氨氧化处理工艺的补充; 还可以取代传统的硝化反应, 与反硝化结合在全厌氧条件下实现联合废水脱氮.

#### 4 结论

(1) 采用“NaOH 共沉淀-溶胶-凝胶法”制备 MCHBs 吸附固定厌氧铁氨氧化菌. 与游离厌氧铁氨氧化菌相比, 固定后的厌氧铁氨氧化菌表现出更高的厌氧铁氨氧化能力, 其中 1 ~ 2 mm 粒径固定化菌凝胶球的  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化效果较显著 ( $P < 0.05$ ).

(2) 固定后的厌氧铁氨氧化菌对  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度、温度和 pH 变化具有较好的耐受性, 反应的稳定性增强. 初始  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度  $60.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  和 pH 4.50 时, 16 d 时 MCHBs-FB (1 ~ 2 mm) 对

$\text{NH}_4^+$ -N去除率高达 53.62%.

(3) 固定厌氧铁氨氧化菌氨氮去除过程中,  $\text{NH}_4^+$ -N氧化主要产物为  $\text{NO}_3^-$ , 最大生成量为  $27.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并有少量  $\text{NO}_2^-$  与  $\text{N}_2$  生成. 由氮素与铁素变化可知, 厌氧铁氨氧化反应同时耦联  $\text{NO}_3^-$  依赖型  $\text{Fe}(\text{II})$  氧化反应, 说明氮的去除可能与铁循环有关, 且厌氧铁氨氧化反应对废水氨氮去除起关键作用.

致谢: 感谢国家环境保护城市生态环境模拟与保护重点实验室对本研究的支持, 吴胤、刘德玲、汪元南等对实验及论文修改方面提供帮助, 在此一并致谢!

#### 参考文献:

- [ 1 ] Yang X Y, Liu Q, Fu G T, *et al.* Spatiotemporal patterns and source attribution of nitrogen load in a river basin with complex pollution sources[J]. *Water Research*, 2016, **94**: 187-199.
- [ 2 ] Seitzinger S. Nitrogen cycle: Out of reach[J]. *Nature*, 2008, **452**(7184): 162-163.
- [ 3 ] Yin G Y, Hou L J, Liu M, *et al.* A novel membrane inlet mass spectrometer method to measure  $^{15}\text{NH}_4^+$  for isotope-enrichment experiments in aquatic ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9555-9562.
- [ 4 ] Wallace S, Austin D. Emerging models for nitrogen removal in treatment wetlands[J]. *Journal of Environmental Health*, 2008, **71**(4): 10-16.
- [ 5 ] 吴胤, 陈琛, 毛小云, 等. 基于 Feammox 的生物膜反应器性能研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(9): 3353-3362.  
Wu Y, Chen C, Mao X Y, *et al.* Study on performance of the Feammox biofilm-reactor [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(9): 3353-3362.
- [ 6 ] Clément J C, Shrestha J, Ehrenfeld J G, *et al.* Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**(12): 2323-2328.
- [ 7 ] Huang S, Chen C, Peng X C, *et al.* Environmental factors affecting the presence of *Acidimicrobiaceae* and ammonium removal under iron-reducing conditions in soil environments[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, **98**: 148-158.
- [ 8 ] Ding L J, Su J Q, Xu H J, *et al.* Long-term nitrogen fertilization of paddy soil shifts iron-reducing microbial community revealed by RNA- $^{13}\text{C}$ -acetate probing coupled with pyrosequencing[J]. *The ISME Journal*, 2015, **9**(3): 721-734.
- [ 9 ] Zhou G W, Yang X R, Li H, *et al.* Electron shuttles enhance anaerobic ammonium oxidation coupled to iron (III) reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 9298-9307.
- [ 10 ] Somenahally A C, Hollister E B, Yan W G, *et al.* Water management impacts on arsenic speciation and iron-reducing bacteria in contrasting rice-rhizosphere compartments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8328-8335.
- [ 11 ] Gilson E R, Huang S, Jaffé P R. Biological reduction of uranium coupled with oxidation of ammonium by *Acidimicrobiaceae* bacterium A6 under iron reducing conditions [J]. *Biodegradation*, 2015, **26**(6): 475-482.
- [ 12 ] Ding B J, Li Z K, Qin Y B. Nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron (III) reduction in a riparian zone[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 379-386.
- [ 13 ] Yang W H, Weber K A, Silver W L. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction [J]. *Nature Geoscience*, 2012, **5**(8): 538-541.
- [ 14 ] 李祥, 林兴, 杨朋兵, 等. 活性污泥厌氧  $\text{Fe}(\text{III})$  还原氨氧化现象初探[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3114-3119.  
Li X, Lin X, Yang P B, *et al.* Simultaneous ferric reduction with ammonia oxidation phenomena in activated sludge in anaerobic environment. [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3114-3119.
- [ 15 ] Melton E D, Stief P, Behrens S, *et al.* High spatial resolution of distribution and interconnections between Fe-and N-redox processes in profundal lake sediments [J]. *Environmental Microbiology*, 2014, **16**(10): 3287-3303.
- [ 16 ] Li X F, Hou L J, Liu M, *et al.* Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(19): 11560-11568.
- [ 17 ] Sawayama S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, **101**(1): 70-72.
- [ 18 ] 李海晖, 陈琛, 吴胤, 等. 厌氧铁氨氧化在三类污水中对氨去除的探索[J]. *净水技术*, 2017, **36**(9): 14-22.  
Li H H, Chen C, Wu Y, *et al.* Ammonium oxidation under iron-reducing condition in three different wastewater treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2017, **36**(9): 14-22.
- [ 19 ] Liu C Z, Wang F, Ou-Yang F. Ethanol fermentation in a magnetically fluidized bed reactor with immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in magnetic particles [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(2): 878-882.
- [ 20 ] Lin T M, Zhou Z M, Liu Y X, *et al.* Evaluation of  $\text{Fe}(\text{III})$  EDTA and  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA-NO reduction in a  $\text{NO}_x$  scrubber solution by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan microspheres immobilized microorganisms[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2014, **19**(1): 175-182.
- [ 21 ] Wen Y Z, Liang Y, Shen C S, *et al.* Synergistic removal of dyes by *Myrothecium verrucaria* immobilization on a chitosan-Fe membrane [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(83): 68200-68208.
- [ 22 ] Helander I M, Nurmiaho-Lassila E L, Ahvenainen R, *et al.* Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2001, **71**(2-3): 235-244.
- [ 23 ] Ariyavongvivat E, Suraraksa B, Chairasert P. Physicochemical and biological characteristics of enhanced anaerobic microbial granulation by synthetic and natural cationic polymers [J]. *Energy Procedia*, 2015, **79**: 851-858.
- [ 24 ] Jing G H, Zhou J, Zhou Z M, *et al.* Reduction of  $\text{Fe}(\text{III})$  EDTA $^-$  in a  $\text{NO}_x$  scrubbing solution by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan microspheres immobilized mixed culture of iron-reducing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **108**: 169-175.
- [ 25 ] Huang S, Jaffé P R. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions [J]. *Biogeosciences*,

- 2015, **12**(3): 769-779.
- [26] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1996, **142**(8): 2187-2196.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258-282.
- [28] Viollier E, Inglett P W, Hunter K, *et al.* The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(6): 785-790.
- [29] Donadel K, Felisberto M D V, Fávere V T, *et al.* Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2008, **28**(4): 509-514.
- [30] Manju N J, Deepesh V, Achuthan C, *et al.* Immobilization of nitrifying bacterial consortia on wood particles for bioaugmenting nitrification in shrimp culture systems[J]. *Aquaculture*, 2009, **294**(1-2): 65-75.
- [31] Lertsutthiwong P, Boonpuak D, Pungrasmi W, *et al.* Immobilization of nitrite oxidizing bacteria using biopolymeric chitosan media[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(2): 262-267.
- [32] Park W, Nam Y K, Lee M J, *et al.* Anaerobic ammonia-oxidation coupled with Fe<sup>3+</sup> reduction by an anaerobic culture from a piggery wastewater acclimated to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup> medium[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2009, **14**(5): 680-685.
- [33] 王欢, 李旭东, 曾抗美. 猪场废水厌氧氨氧化脱氮的短程硝化反硝化预处理研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 114-119.  
Wang H, Li X D, Zeng K M. Nitritation-denitrification process as a pretreatment of ANAMMOX to remove nitrogen from piggery wastewater[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(1): 114-119.
- [34] Ding L J, An X L, Li S, *et al.* Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(18): 10641-10647.
- [35] Boon N, De Gelder L, Lievens H, *et al.* Bioaugmenting bioreactors for the continuous removal of 3-chloroaniline by a slow release approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(21): 4698-4704.
- [36] Mulla S I, Talwar M P, Bagewadi Z K, *et al.* Enhanced degradation of 2-nitrotoluene by immobilized cells of *Micrococcus* sp. strain SMN-1[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(6): 1920-1924.
- [37] Wang X Y, Zhou Z M, Jing G H. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poly(styrene-glycidyl methacrylate) magnetic porous microspheres and application in the immobilization of *Klebsiella* sp. FD-3 to reduce Fe(III) EDTA in a NO<sub>x</sub> scrubbing solution[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**(2): 750-756.
- [38] Su J F, Lian T T, Huang T L, *et al.* Microbial community analysis of simultaneous ammonium removal and Fe<sup>3+</sup> reduction at different influent ammonium concentrations[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2017, **40**(10): 1555-1563.
- [39] Onwosi C O, Odibo F J C. Rhamnolipid biosurfactant production by *Pseudomonas nitroreducens* immobilized on Ca<sup>2+</sup> alginate beads and under resting cell condition[J]. *Annals of Microbiology*, 2013, **63**(1): 161-165.
- [40] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(10): 4044-4064.
- [41] Champine J E, Underhill B, Johnston J M, *et al.* Electron transfer in the dissimilatory iron-reducing bacterium *Geobacter metallireducens*[J]. *Anaerobe*, 2000, **6**(3): 187-196.
- [42] Bayramoğlu G, Kiralp S, Yilmaz M, *et al.* Covalent immobilization of chloroperoxidase onto magnetic beads: Catalytic properties and stability[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, **38**(2): 180-188.
- [43] 张艺钟, 刘珊, 刘志文, 等. 壳聚糖凝胶球对 Cu(II) 和 Cr(VI) 吸附行为的对比[J]. *化工进展*, 2017, **36**(2): 712-719.  
Zhang Y Z, Liu S, Liu Z W, *et al.* Comparison for Cu(II) and Cr(VI) adsorption behavior onto chitosan hydrogel beads[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(2): 712-719.
- [44] Bhatia S C, Ravi N. A magnetic study of an Fe-chitosan complex and its relevance to other biomolecules[J]. *Biomacromolecules*, 2000, **1**(3): 413-417.
- [45] Giacalone G, Hillaireau H, Capiou P, *et al.* Stabilization and cellular delivery of chitosan-polyphosphate nanoparticles by incorporation of iron[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, **194**: 211-219.
- [46] Luther III G W, Shellenbarger P A, Brendel P J. Dissolved organic Fe(III) and Fe(II) complexes in salt marsh porewaters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**(6): 951-960.
- [47] Li X, Huang Y, Liu H W, *et al.* Simultaneous Fe(III) reduction and ammonia oxidation process in anammox sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **64**: 42-50.
- [48] Yang Y F, Zhang Y B, Li Y, *et al.* Nitrogen removal during anaerobic digestion of wasted activated sludge under supplementing Fe(III) compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **332**: 711-716.
- [49] Melton E D, Swanner E D, Behrens S, *et al.* The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, **12**(12): 797-808.
- [50] Picardal F. Abiotic and microbial interactions during anaerobic transformations of Fe(II) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>[J]. *Frontiers In Microbiology*, 2012, **3**(3): 112.
- [51] Klueglein N, Kappler A. Abiotic oxidation of Fe(II) by reactive nitrogen species in cultures of the nitrate-reducing Fe(II) oxidizer *Acidovorax* sp. BoFeN1-questioning the existence of enzymatic Fe(II) oxidation[J]. *Geobiology*, 2013, **11**(2): 180-190.
- [52] Wilfert P, Kumar P S, Korving L, *et al.* The Relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(16): 9400-9414.

## CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China .....	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015 .....	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing .....	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement .....	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016 .....	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> and Their Carbonaceous Components in Beijing .....	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM <sub>2.5</sub> in the Northern Suburb of Nanjing in Spring .....	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM <sub>2.5</sub> by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS .....	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou .....	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO <sub>x</sub> Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology .....	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology .....	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City .....	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve .....	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River .....	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland .....	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects .....	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water .....	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River .....	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells .....	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using <sup>15</sup> N and <sup>18</sup> O Isotope Technique .....	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater .....	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment .....	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis .....	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments .....	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants .....	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater .....	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater .....	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A <sup>2</sup> /O-BAF at Low Temperatures .....	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O <sub>3</sub> -BAC and Analysis of Consortium Structure .....	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges .....	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes .....	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge .....	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis .....	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China .....	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas .....	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field .....	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers .....	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil .....	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria( <i>Comammox Nitrospira</i> ) in a Neutral Paddy Soil .....	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis .....	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil .....	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters .....	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization .....	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water .....	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria .....	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China; Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition .....	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307 .....	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915 .....	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland .....	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure .....	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms .....	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash .....	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)