



ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- ■出版科学出版社



2019

Vol.40 No.4 第40卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第40卷 第4期 2019年4月15日

目 次

```
高爽、白霉、白岩、雷团团、土刚、李时海、陆朝阳、七娜、郝明亮、黄同峰(1575) 2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烃及其污染排放遥感测算 起文意、李令军、鹿海峰、姜磊、张立坤、王新辉、邱昀(1594) 基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性 齐冰、车慧正、徐婷婷、杜荣光、胡德云、梁卓然、马千里、姚杰(1604) 四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 周子航、邓也、谭钦文、吴柯颖、宋丹林、黄凤霞、周小玲(1613) 餐饮源挥发性有机物组成及排放特征 高雅琴、王红丽、许睿哲、景盛翱、刘跃辉、彭亚荣(1627) 广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O3 分析 邹宇、邓雪娇、李菲、殷长秦(1634) 北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化 胡月琪、李萌、颜起、张超(1645) 南昌市扬尘 PM、中多环芳烃的来源解析及健康风险评价 于瑞莲、郑权、刘贤荣、王珊珊、敖旭、张超(1646) 现实工况下挖掘机尾气排放特征分析 马帅、张凯山、王帆、庞凯莉、朱怡静、李臻、毛红梅、胡宝梅、杨锦锦、王斌(1670) 雾。罐天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性 杨唐、韩云平、李珠、《敬(1688) 支持向量机回归在臭氧预报中的应用 苏筱倩、安俊琳、张玉欣、梁静舒、刘静达、王鑫(1697) 基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析 郝旭、王贺武、李伟峰、欧阳明高(1705) 岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应:以重庆龙风槽谷地下河系统为例 标准,生工工建、吴韦、彭学义、刘九维(1715) 股州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险 刘成、孙翠竹、张哿、唐缭、邹亚丹、徐擎擎、李锋民(1726) 湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估 张哿、唐缭、邹亚丹、徐擎擎、李锋民(1726) 湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估 张哿、唐缭、邹亚丹、徐擎擎、李锋民(1726) 港位系化系统中,DOM 米偿特性及影响用表位任意、以为该准系表光,视镜明、陈法锦、于赤灵、李嘉诚、梁字钊、宋建中(1734)
内蒙古河套濯区不同盐碱程度土壤 CH。收収现律 物义柱,焦燕,物铭德,温息片(1950)水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应 王莹莹,肖谋良,张昀,袁红朝,祝贞科,葛体达,吴金水,张广才,高晓丹(1957)土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响 徐学池,黄媛,何寻阳,王桂红,苏以荣(1965)黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素 覃乾,朱世硕,夏彬,赵允格,许明祥(1973)农用地土壤抗生素组成特征与积累规律 孔泉 是,张世文,爰起甲,胡青贵(1981)
  生物发酵制药 VOCs 与嗅味治理技术研究与发展 ··· 王东升,朱新梦,杨晓芳,焦茹媛,赵珊,宋荣娜,吕明晗,杨敏(1990)《环境科学》征订启事(1612) 《环境科学》征稿简则(1787) 信息(1663,1796,1833)
```

微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性

马航1,李之鹏1,柳峰1,徐仲1,尤宏1,2*,王芳1,陈其伟3

(1. 哈尔滨工业大学(威海),海洋科学与技术学院,威海 264200; 2. 哈尔滨工业大学环境学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090; 3. 泛华建设集团有限公司湖南分公司,长沙 410000)

摘要:以海水养殖废水为研究对象,探究了微藻膜反应器的脱氮除磷效能及膜污染特性.采用青岛大扁藻(Platymonas helgolandica tsingtaoensis)作为生物源,经过60 d 的运行,微藻膜反应器的 TN 和 TP 去除率分别为73.6%和77.9%,TN 和 TP 去除速率达到15 g·($(m^3 \cdot d)^{-1}$ 和2.8 g·($(m^3 \cdot d)^{-1}$.反应器中的微藻能够较快富集,最大生长速率可达53.3 mg·($(L \cdot d)^{-1}$,最大生物量可达1.4 g· $(L \cdot d)^{-1}$.第 18d 和 38d 分别对反应器中的微藻进行采收,未影响反应器的脱氮除磷效能,且可以在一定程度上缓解膜污染现象.微藻生物量的增加会显著提高膜污染物质的含量,三维荧光光谱结果表明,色氨酸类蛋白质和芳香类蛋白质是造成膜污染的重要因素.

关键词:微藻; 膜反应器; 脱氮除磷; 膜污染; 海水养殖废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1865-06 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201808121

Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor

MA Hang¹, LI Zhi-peng¹, LIU Feng¹, XU Zhong¹, YOU Hong^{1,2*}, WANG Fang¹, CHEN Qi-wei³ (1. School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264200, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. PAN-CHINA Construction Group Co., Ltd., Hunan Branch, Changsha 410000, China)

Abstract: In order to treat mariculture wastewater, the pollutant removal performance and membrane fouling characteristics of a microalgae membrane reactor were investigated using *Platymonas helgolandica tsingtaoensis*. After 60 days of operation, the total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) removal efficiency of the reactor were 73.6% and 77.9%, respectively, and the removal rates of TN and TP reached 15 $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$ and 2.8 $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$. The microalgae in the reactor could be enriched rapidly, with a maximum growth rate of 53.3 $mg \cdot (L \cdot d)^{-1}$ and a maximum biomass of 1.4 $g \cdot L^{-1}$. The microalgae in the reactor were harvested on day 18 and day 36; harvesting did not affect the nitrogen and phosphorus removal efficiency of the reactor. To some extent, the membrane fouling phenomenon was alleviated. The increase in the microalgae biomass would significantly increase the pollutant content of the membrane. The three-dimensional excitation-emission matrix (EEM) spectra results confirmed that tryptophan-like substances and aromatic proteins had a significant effect on membrane fouling.

Key words: microalgae; membrane reactor; nitrogen and phosphorus removal; membrane fouling; aquaculture wastewater

海水养殖业的迅速发展,给人们的生活带来了便利,但也导致了海水养殖废水的大量排放.海水养殖废水中含有大量的NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³-P等营养物质,直接排入水体会破坏水生生态平衡^[1,2],困扰着海水养殖业的可持续发展.针对废水中营养盐的去除,生物化学方法因其处理成本低受到研究者的青睐.目前报道了多种海水养殖废水的处理工艺,但会存在污泥产量大^[3,4]、曝气能耗高、除磷效果差^[5]的问题.

微藻作为一种生物能源,在生长过程中能有效吸收环境中的氮磷^[6],利用光能合成碳水化合物,通过进一步生化反应生成蛋白质、油脂等物质^[7],广泛应用于水产养殖、食品、生物柴油等领域^[8,9].目前关于微藻去除废水中氮磷的研究较多,但多以序批式实验为主^[10~12],研究对象多为低盐度废水,脱氮除磷效能较差,且微藻沉降性能较差,难以和

水分离,长时间处理废水导致代谢产物无法排出^[13],严重制约了微藻的脱氮除磷效能. 膜生物反应器(MBR)技术在高效降解污染物的同时,能够起到截留生物量的作用^[14,15],已经广泛应用于水处理领域. 但膜污染的产生显著增加了废水处理成本,成为 MBR 的发展瓶颈^[16].

为此,本文以海水养殖废水为研究对象,基于 微藻对废水中氮、磷的吸收作用,搭建微藻膜反应 器,高效降解污染物的同时富集微藻,实现废水的 资源化利用;同时对系统的膜污染行为进行探究, 降低处理成本,以期为海水养殖废水的处理及微藻 的资源化利用提供参考.

收稿日期: 2018-08-15; 修订日期: 2018-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408158); 山东省自然科学基 金项目(ZR2017MEE020)

作者简介: 马航(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail; mhllvmhh@ gq. com

* 通信作者,E-mail:youhong@hit.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验装置

反应装置为柱状,有机玻璃制成,有效容积3 L,通过底部曝气使反应器内液体混合均匀(图1). 曝气区放置膜组件,膜孔径为0.03 μm,总膜面积为0.04 m². 反应器内液面由液位控制器保持,通过蠕动泵的抽吸作用将膜组件过滤后的出水抽出,利用时间继电器实现间歇式出水(8 min 抽、2 min停),通过精密真空压力表记录跨膜压差(TMP),光照度为2000 lx,光照周期为12 h:12 h.

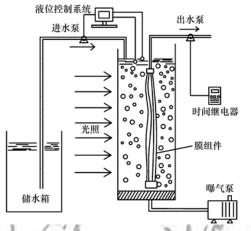


图1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor

1.2 微藻藻种来源及培养

本实验采用青岛大扁藻(Platymonas helgolandica tsingtaoensis)为生物源,购自中国科学院海洋研究所.于光照培养箱中,采用f/2培养基进行培养,光照度为2000 lx,光照周期为12 h:12 h,每日定时摇3次以防沉淀.

1.3 废水水质

本研究所用废水采用模拟对虾养殖废水 $^{[17]}$,废水主要污染物含量如下 $_{:}18.2~\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}~\text{NaNO}_{3}$,50 mg $_{:}\text{L}^{-1}~\text{NH}_{4}\text{Cl}$,13. 2 mg $_{:}\text{L}^{-1}~\text{KH}_{2}\text{PO}_{4}$,未投加诸如碳酸氢盐的缓冲剂,所用海水取自山东省威海市环翠区小石岛.

1.4 实验方法

微藻膜反应器的搭建及处理海水养殖废水效能:以海水养殖废水为研究对象,搭建微藻膜反应器,采用连续流进水方式,采用分光光度法对进出水 NH_4^+ - $N_NO_2^-$ - $N_NO_3^-$ - $N_NO_4^-$ -P进行持续监测,考察微藻生物量的变化;同时记录反应器内温度及进出水 pH 值,考察环境因素对微藻膜反应器的影响.

微藻膜反应器膜污染行为探究:对反应器运行时 TMP 的变化进行持续记录,定期提取反应器过

滤前后的溶解性微生物产物(SMP)和胞外聚合物(EPS),测定其含量变化,利用分子光谱(红外光谱、三维荧光光谱)考察进出水 SMP 和反应器内 EPS 的特性,并结合微藻生物量、TMP 及膜污染物质含量的变化阐述反应器的膜污染特性.

1.5 分析项目与方法

每日定时取反应器进、出水,经过 $0.45~\mu m$ 醋酸纤维膜过滤后,对主要污染物进行测定. NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、 $PO_4^{3^-}-P$ 的测定参照海洋监测规范 $[^{18}]$ (GB 12763.4-91). SMP 和 EPS 蛋白质测定采用福林酚分光光度法,多糖测定采用苯酚-硫酸法,将微藻离心、烘干、称量后得到生物量(干重).

TMP 直接由精密真空压力表示数读出,将提取的 SMP、EPS 放置于广口瓶中,于50℃下干燥 48 h以上,采用傅里叶红外光谱仪进行测定,对未干燥的样品进行三维荧光光谱分析,激发光和发射光波长范围分别为 220~450 nm 和 220~600 nm,步长均为 10 nm,扫描速度为1500 nm·min⁻¹,采用Origin 9.0 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 微藻膜反应器处理海水养殖废水性能

以海水养殖废水为研究对象,进水 NO_3^- -N浓度 3.3 $mg \cdot L^{-1}$, NH_4^+ -N浓度为 12 $mg \cdot L^{-1}$, PO_4^{3-} -P浓度为 3 $mg \cdot L^{-1}$,出水流量为 2.6 $mL \cdot min^{-1}$,HRT 为 1 d,室温下运行.

2.1.1 氮磷去除效果

反应器运行初期,出水 NH_4^+ -N浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$,出水水质较差,如图 2(a) 所示. 运行至第 6 d,出水 NH_4^+ -N浓度下降至 7 $mg \cdot L^{-1}$,之后 NH_4^+ -N浓度维持在 $5 \sim 7$ $mg \cdot L^{-1}$,第 18 d 由于生物量稳定在 1.15 $g \cdot L^{-1}$,为了更好地实现微藻的资源化利用,并且不因反应器内生物量过低影响脱氮除磷效能,将反应器内 1.2 L藻液采收. 排藻后,微藻生物量为 0.6 $g \cdot L^{-1}$ 左右,出水 NH_4^+ -N浓度略有上升. 第 20 \sim 38 d(阶段 2),随着生物量的不断升高,出水 NH_4^+ -N浓度稳定在 1.5 $mg \cdot L^{-1}$ 左右. 第 38 d 第二次排藻,使得反应器内微藻生物量与第二阶段初始生物量(0.6 $g \cdot L^{-1}$) 保持一致,微藻采收量约为 1.7 L,进入阶段 3.排藻后出水 NH_4^+ -N浓度由 1.7 $mg \cdot L^{-1}$ 上升至 3.4 $mg \cdot L^{-1}$,第 48 \sim 60 d,出水 NH_4^+ -N浓度维持在 1.5 $mg \cdot L^{-1}$ 以下.

在反应器运行的60 d 内,可以看出微藻膜反应器对NO₃-N的去除效果较差, 雷国元^[19]报道当

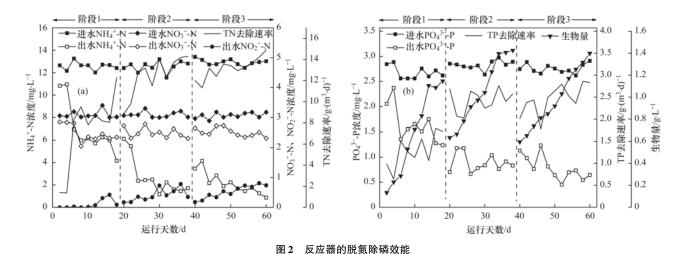


Fig. 2 Nitrogen and phosphorus removal efficiency of the reactor

 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 同 时 存 在 时,微 藻 优 先 利 用 NH_4^+ -N,王伟伟等^[20]在筛选微藻过程中表明,某些 微藻会优先利用 NH_4^+ -N,且 NH_4^+ -N的存在会抑制藻 细胞对 NO_3^- -N的吸收. 本实验中, NH_4^+ -N的去除效果较好,可能影响了微藻对 NO_3^- -N的去除效果.

NO, -N是微生物许多生化反应的中间产物, 但 NO, -N的过多积累会对微生物产生毒性作用[21] 对生化反应产生抑制,不利于反应器的稳定运行. 如图 2 所示, 在反应器运行的 1~10 d 内, 出水 NO, -N浓度几乎为0, 没有明显的积累. 第10 d 后,随着反应器内NH⁺-N去除效果的提升,出水 NO, -N浓度逐渐升高, 最高可达 1 mg·L-1. 第-次排藻后, 出水NO2-N浓度略有下降, 但在第2 阶段,随着生物量和NH,+N去除的升高,出水 NO₂-N浓度逐渐上升至 0.7 mg·L⁻¹左右. 第 3 阶 段, 出水NO₂-N浓度从初始的 0.18 mg·L⁻¹逐渐 上升至 0.78 mg·L⁻¹. 宋明明^[22]的研究表明, NO, -N和NO, -N在藻细胞内先后被硝酸盐还原 酶、亚硝酸盐还原酶还原生成NH4+N,最后以 NH₄+N的形式被同化为氨基酸, 因此出水中 NO₂-N可能是由于NO₃-N的转化;此外,相比于 光照培养箱无菌环境中培养微藻,由于膜的截留 作用也可以增加系统中硝化细菌的量,反应器内 不可避免会存在硝化反应,导致了NO₂-N的生成. Praveen 等^[23]搭建了微藻光生物反应器处理三级 出水,在HRT为4d的条件下无NO,-N的积累. 因此,本实验后期NO5-N浓度升高可能是由于 HRT 过短导致.

反应器运行第 $1 \sim 4 \text{ d}$,出水 PO_4^{3-} -P浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 左右,运行至第 6 d,出水 PO_4^{3-} -P浓度下降至 $1.3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$,与 NH_4^+ -N浓度的下降类似,如图 2

(b) 所示. 第 18 d 采收微藻后, 出水 PO_4^{3-} -P浓度可稳定在 1 mg·L⁻¹左右, 此后, 反应器的出水 PO_4^{3-} -P浓度稳定在 1 mg·L⁻¹以下. 第 38 d 第二次排藻后, 出水 PO_4^{3-} -P略有上升, 第 48 ~ 60 d, 出水 PO_4^{3-} -P维持在 0.7 mg·L⁻¹以下, 出水水质较好.

Guo 等[24]利用亚心形扁藻对海水养殖废水进 行处理, 采用序批式实验, TN 和 TP 去除速率分别 为 0.51 g·(m³·d) -1 和 3.35 g·(m³·d) -1; Praveen 等[23]利用连续流微藻-膜生物反应器处理三级出 水, TN 和 TP 去除速率分别为 3.6 g·(m³·d)⁻¹和 0.8 g·(m³·d)⁻¹; Gao 等^[25]采用连续流光-膜生物 反应器, 微藻生长速率可达 42.6 mg·(L·d) -1, TN 和 TP 去除速率分别为 5.85 g·(m³·d) -1 和 0.42 $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$. 通过对进出水水质的持续监测, 考察 了反应器的 TN 和 TP 去除速率, 由图 2 可以看出, 随着微藻生物量的不断增加, TN和TP去除率可达 到 73.6% 和 77.9%, TN 和 TP 去除速率分别可达 15 g·(m³·d)⁻¹和 2.8 g·(m³·d)⁻¹, 氮磷去除效果 高于上述报道. 微藻生物量最大为1.4 g·L-1,3 个 阶段的微藻平均生长速率分别为 53.3 mg·(L·d)⁻¹ 和 39.5 mg·(L·d)⁻¹、40 mg·(L·d)⁻¹,与上述报道 相近. 本实验设置的 N/P 约为 5.1, 在此条件下, 反应器的脱氮除磷效能和微藻生长能够达到较高的 水平. 林忠洲等报道[26], 当 N/P 值由 4.04 逐渐提 高至14.81时,青岛大扁藻藻密度也随之增加,因 此后期可考虑通过优化 N/P 来强化反应器的脱氮 除磷效能和微藻生长情况.

2.1.2 温度和 pH 值的影响

在微藻的培养过程中,影响微藻生长的因素众多,其中温度和 pH 是两个重要的环境因子^[27].在反应器运行期间,对反应器内温度、进出水 pH 进行了持续监测(图3).反应器运行温度变化范围为

20~25℃,反应器的脱氮除磷效能未受到温度波动的影响. pH 值是微藻培养中最重要的环境条件之一,因为它决定了二氧化碳和基质的溶解度和传质效率,对微藻的新陈代谢有重大影响^[28]. 本实验中,当进水 pH 稳定在 7.6 ~ 7.8 之间时,出水 pH 为 8.2 ~ 8.8,且随着反应器氮磷去除效能的提升,出水 pH 有升高的趋势.

苟彬等[29] 报道微藻在利用溶解性无机碳(DIC)的同时,会导致碳酸盐体系平衡的移动和pH的升高;里士曼[30]也曾指出 CO₂ 的固定会导致 pH逐渐上升,在无额外的 CO₂ 供给时,高密度藻类生产系统中pH可高达 11,但过高的 pH会影响藻细胞的生长.本实验使用曝气(空气)设备,无额外CO₂ 供给,且在无缓冲剂投加的条件下,出水 pH可以控制在 8.2~8.8,说明微藻膜反应器能够为微藻的生长创造良好的环境.如前所述,由于硝化细菌的富集,反应器内存在硝化反应,硝化过程会导致反应体系 pH下降.相比于进水 pH,反应器出水pH有明显的升高,因此微藻在去除废水污染物的过程中发挥主要作用.

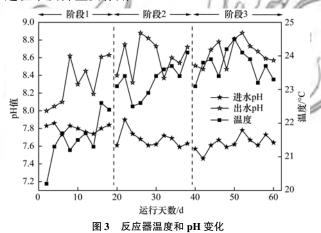


Fig. 3 Variations of temperature and pH in the reactor

2.2 微藻膜反应器膜污染特性研究

2.2.1 膜污染趋势

TMP 可以直观地反映反应器内的膜污染情况,通过定期记录 TMP,可以看出第 1~18 d, TMP 缓慢增长,由 0.5 kPa 逐渐上升至 3.7 kPa,如图 4 所示.第 18 d 排藻后,TMP 下降至 3.1 kPa,说明在其余条件不变时,反应器内藻密度的下降可以在一定程度上缓解膜污染现象.随后,TMP 逐渐增长,第 38 d 上升为 6.9 kPa.第二次采收微藻后,TMP下降至 6 kPa,在接下来的 20 d 内,TMP 缓慢增加至 14.3 kPa.整体来看,在反应器运行过程中,未观察到 TMP 的跃迁,膜污染程度较轻.

2. 2. 2 SMP 和 EPS 的含量变化

在反应器运行期间,同步考察了反应器内

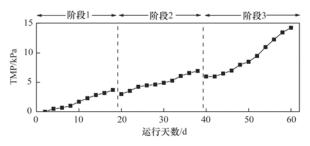


图 4 反应器 TMP 的变化

Fig. 4 Variations of TMP in the reactor

SMP、EPS 和出水上清液中 SMP 浓度的变化. 由图 5 可以看出,反应器内 SMP 和 EPS 的含量随着生物量的增加而升高. 因此,在排藻后,反应器内 SMP 与 EPS 的浓度也随之降低,导致了 TMP 有所下降. 通过对比反应器内(过滤前) SMP、EPS 和出水(过滤后) SMP 的浓度,可以看出经过膜组件过滤后,蛋白质和多糖含量有明显地降低,且蛋白质浓度降低较明显.

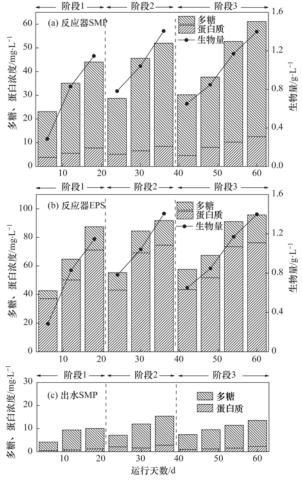
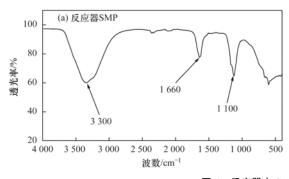


图 5 反应器 SMP 和 EPS 的含量变化

Fig. 5 Variations of SMP and EPS content in the reactor

2.2.3 红外光谱和三维荧光光谱

利用红外光谱识别反应器 SMP 和 EPS 的主要官能团,如图 6 所示.通过分析可知, SMP 和 EPS 出峰位置类似,大致结果如下:在3 300 cm⁻¹处对应



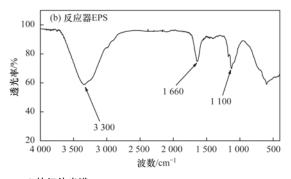


图 6 反应器内 SMP、EPS 的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of SMP and EPS in the reactor

着羟基基团 O—H 的伸缩峰;在1 660 cm $^{-1}$ 和1 550 cm $^{-1}$ 处分别对应着蛋白质的一级(C=O)和二级结构(C—N+N—H);在1 100 cm $^{-1}$ 处有较强的 C—O伸缩峰,证明了糖类的存在 $^{[31]}$,与上述结果一致,Sun 等 $^{[32]}$ 在研究藻菌共生体系 SMP 特性时也发现类似的现象.

为了进一步分析反应器内 SMP 和 EPS 特性,对进出水 SMP 和反应器内 EPS 进行了三维荧光光谱分析.通过测定可知,反应器内 SMP 存在 4 个特征峰,如表 1 所示. A 峰代表色氨酸类蛋白质, B

峰代表芳香性蛋白质, C 峰代表腐殖酸类物质, D 峰代表类富里酸类物质. 而反应器内 EPS 存在明显的色氨酸类蛋白质类和芳香类蛋白质特征峰, 且相比于反应器内 SMP 和 EPS, 出水 SMP 的 C、D 峰荧光强度略有减弱, A、B 峰荧光强度下降较明显, 几乎检测不到 B 峰, 说明膜组件对色氨酸类蛋白质和芳香类蛋白质的截留率较高, 而腐殖酸类和类富里酸类物质分子较小, 易通过薄膜[33], 因此出水 SMP中 C、D 峰强度无明显衰减. 综上可知, 色氨酸类蛋白质和芳香类蛋白质是造成膜污染的重要因素.

表 1 SMP 和 EPS 的荧光波谱参数

Table 1	Fluorescence spectral	parameters of	SMP	and	EPS	samples
---------	-----------------------	---------------	-----	-----	-----	---------

16 H	A 峰		B峰		C峰		D峰	
项目 /	$E_{\rm x}/E_{\rm m}/{\rm nm}$	荧光强度						
反应器 SMP	280/310	354.1	230/330	119.8	340/410	118.6	270/430	131.2
反应器 EPS	280/310	200.6	230/330	143.9	_		_	_
出水 SMP	280/310	148.7	-	_	340/380	92.9	270/430	109.8
SMP(ASB-MBR ^[32])	280/328	507.2	_		360/442	561.6	270/450	458.8
SMP(S-MBR[33])	280/326	251.6	235/340	184.3	_	_	_	_
EPS(ASB-MBR ^[32])	275/344	536.9	230/340	292.4	_	_	_	_
EPS(S-MBR ^[33])	280/346	486.4	225/338	431.3	_	_	_	_

Sun 等^[32]探究了藻菌共生膜反应器中的 SMP、EPS 特性,在 SMP 样品中检测到了 A 峰 (280/328)、C 峰 (360/442)、D 峰 (270/450), EPS 样品中检测到了 A 峰 (275/344).相比于其他报道^[32,33],如表1所示,本实验中荧光峰的位置出现蓝移,蓝移与大分子的破碎相关^[31],这可能是反应器膜污染周期较长的重要原因.

3 结论

- (1)室温下,微藻膜反应器对海水养殖废水中 NH_4^+ -N和 $PO_4^{3^-}$ -P的去除效果较好,在 HRT 为 1d 的条件下,TN 和 TP 去除率分别为 73.6% 和 77.9%,TN 和 TP 去除速率达到 15 $g\cdot (m^3\cdot d)^{-1}$ 和 2.8 $g\cdot (m^3\cdot d)^{-1}$.
- (2)经过 60 d 的运行, 微藻生物量最大为 1.4 $g \cdot L^{-1}$, 最大生长速率为 53.3 $mg \cdot (L \cdot d)^{-1}$, 且微藻

的采收未影响反应器的脱氮除磷效能.

(3)随着反应器内微藻生物量的上升, SMP 和EPS 的浓度显著增加, 微藻的采收可以在一定程度上减轻膜污染现象. 微藻膜反应器的膜污染程度较轻, 色氨酸类蛋白质和芳香类蛋白质是造成膜污染的重要因素.

参考文献:

- [1] Jin Y C, Fu J L, Chen R Y, et al. Ammonium and phosphorus recovery and electricity generation from mariculture wastewater by the seawater battery [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 160: 396-402.
- [2] Li S, Zhang S H, Ye C S, et al. Biofilm processes in treating mariculture wastewater may be a reservoir of antibiotic resistance genes[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 118 (1-2): 289-296
- [3] 何品晶,王颖,胡洁,等.应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥[J].环境科学,2016,37(11):4317-4325.
 - He J J, Wang Y, Hu J, et al. Biological pre-treatment of surplus sludge using the protease-secreting bacteria [J]. Environmental

- Science, 2016, 37(11): 4317-4325.
- [4] Duan J M, Fang H D, Su B, et al. Characterization of a halophilic heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium and its application on treatment of saline wastewater [J]. Bioresource Technology, 2015, 179(3): 421-428.
- [5] Song W L, Li Z P, Ding Y, et al. Performance of a novel hybrid membrane bioreactor for treating saline wastewater from mariculture: Assessment of pollutants removal and membrane filtration performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 695-703.
- [6] Suresh Kumar K, Dahms H U, Won E J, et al. Microalgae-A promising tool for heavy metal remediation [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 113: 329-352.
- [7] Milano J, Ong H C, Masjuki H H, et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 180-197.
- [8] Barros A I, Gonçalves A L, Simões M, et al. Harvesting techniques applied to microalgae; a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 1489-1500.
- [9] Kunjapur A M, Eldridge R B. Photobioreactor design for commercial biofuel production from microalgae [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3516–3526.
- [10] Yang S, Xu J, Wang Z M, et al. Cultivation of oleaginous microalgae for removal of nutrients and heavy metals from biogas digestates [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 793-803.
- [11] Da Fontoura J Γ, Rolim G S, Farenzena M, et al. Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae Scenedesmus sp. [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 111: 355-362.
- [12] Tan F, Wang Z, Zhouyang S Y, et al. Nitrogen and phosphorus removal coupled with carbohydrate production by five microalgae cultures cultivated in biogas slurry [J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 385-393.
- [13] Liu J Z, Wu Y H, Wu C X, et al. Advanced nutrient removal from surface water by a consortium of attached microalgae and bacteria: a review [J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 1127-1137
- [14] 王芳, 李之鹏, 徐仲, 等. AF-MBR 处理海水养殖废水性能及膜污染特性[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(5): 1760-1766.
 - Wang F, Li Z P, Xu Z, *et al.* Studies on the nitrogen removal performance and membrane fouling characteristics of AF-MBR for mariculture wastewater treatment [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(5): 1760-1766.
- [15] 董秉直,高吴旸,胡孟柳. 臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制[J]. 环境科学,2018,**39**(6):2732-2739.
 - Dong B Z, Gao H Y, Hu M L. Effects and mechanism of the combination of ozone-PAC as a pretreatment for the reduction of membrane fouling [J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2732-2739.
- [16] 吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 等. ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5154-5161.

 Lv L, Zhao S H, Wei J M, et al. Realization of shortcut nitrification in the ABR-MBR process treating domestic wastewater[J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5154-5161.
- [17] 国家海洋局.海洋监测规范[M].北京:海洋出版社,1991.
- [18] 郭迪. 电化学技术去除海水养殖废水中氨氮的研究[D]. 杭

- 州: 浙江大学, 2016. 18-19.
- [19] 雷国元. 大型丝状绿藻去除氮磷和抑制微藻的特性及其作用 机制[D]. 哈尔滨;哈尔滨工业大学,2009. 42-44.
- [20] 王伟伟,陈书秀,钱瑞,等. 海水养殖废水预处理方法与微藻藻种筛选[J]. 水产科学,2014,33(3):181-185. Wang W W, Chen S X, Qian R, et al. Mariculture effluent pretreatment methods and screening of microalgae[J]. Fisheries Science, 2014,33(3):181-185.
- [21] 马航,朱强,朱亮,等. 硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3094-3100.

 Ma H, Zhu Q, Zhu L, *et al.* Feasibility of sulfur-based autotrophic denitrification of photovoltaic wastewater containing high fluorine[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3094-3100.
- [22] 宋明明. 高产油脂能源微藻筛选及其脱氮除磷与油脂积累的 优化研究[D]. 济南: 山东大学, 2016. 11-12.
- [23] Praveen P, Loh K C. Nitrogen and phosphorus removal from tertiary wastewater in an osmotic membrane photobioreactor[J]. Bioresource Technology, 2016, 206: 180-187.
- [24] Guo Z, Liu Y, Guo H Y, et al. Microalgae cultivation using an aquaculture wastewater as growth medium for biomass and biofuel production [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25 (S1): S85-S88.
- [25] Gao F, Li C, Yang Z H, et al. Continuous microalgae cultivation in aquaculture wastewater by a membrane photobioreactor for biomass production and nutrients removal [J]. Ecological Engineering, 2016, 92: 55-61.
- [26] 林忠洲,徐善良,邵波,等.不同氮磷质量浓度下青岛大扁藻和牟氏角毛藻的种间竞争关系[J].宁波大学学报(理工版),2013,26(1):12-17.
 Lin Z Z, Xu S L, Shao B, et al. The competitive relationship of Platymonas helgolandica var. tsingtaoensis and Chaetoceros muelleri Lemmerman in different mass concentrations of nitrogen and phosphorus [J]. Journal of Ningbo University (Natural Science & Engineering Edition), 2013, 26(1): 12-17.
- [27] Singh N K, Dhar D W. Microalgae as second generation biofuel. A review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2011, 31 (4): 605-629.
- [28] Qiu R H, Gao S, Lopez P A, et al. Effects of pH on cell growth, lipid production and CO₂ addition of microalgae Chlorella sorokiniana [J]. Algal Research, 2017, 28: 192-199.
- [29] 苟彬, 高永利, 殷克东, 等. 不同无机氮浓度下中肋骨条藻和三角褐指藻生长对生长环境 pH 的影响[J]. 热带海洋学报, 2011, 30(3): 82-87.

 Gou B, Gao Y L, Yin K D, et al. Effects of growth of Skeletonema costatum and Phaeodactylum tricornutum on me-dium pH in different initial inorganic nitrogen concentrations [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2011, 30(3): 82-87.
- [30] 里士曼 A. 微藻培养指南: 生物技术与应用藻类学[M]. 黄和,高振,宋萍,译. 北京: 科学出版社,2014. 74-75.
- [31] Ding Y, Tian Y, Li Z P, et al. A comprehensive study into fouling properties of extracellular polymeric substance (EPS) extracted from bulk sludge and cake sludge in a mesophilic anaerobic membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 105-114.
- [32] Sun L, Tian Y, Zhang J, et al. A novel membrane bioreactor inoculated with symbiotic sludge bacteria and algae: performance and microbial community analysis [J]. Bioresource Technology, 2018, 251: 311-319.
- [33] 李之鹏. 膜生物反应器-蠕虫床耦合系统中 EPS 的膜污染行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013. 36-38.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 4 Apr. 15, 2019

CONTENTS

CONTENIO	
Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Tu-qin, et al. (1529)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	VAN Guang-yuan ZHANG ling-wen LEI Hao-jie et al. (1557)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2,5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation	
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, et al. (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	······ GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, et al. (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition	
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	
$Sources\ Analysis\ and\ Health\ Risk\ Assessment\ of\ Polycyclic\ Aromatic\ Hydrocarbons\ in\ the\ PM_{2.5}\ Fraction\ of\ Fugitive\ Dust\ in\ Nancharbons\ in\ PM_{2.5}\ Fraction\ of\ Fugitive\ Dust\ in\ PM_{2.5}\ Fraction\ of\ PM_{2.5}\ Fr$	ang City ·····
2.5	······· YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, et al. (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River Sys	MIAN Shi hui HANG Yong inn ZHANG Yuan ghu at al. (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System; A Case Study of Yanlong Lake	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluore	• •
manysis of the rectationship between bissorted organic states (1904) and watersteet candidate based on inter-uniconstituting	IJ Yun WEI Hong-jie WANG Kan et al. (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin · · ·	
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the	he RZWOM Model
	··· ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, et al. (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving	Rivers
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Management and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Management (1998).	aterials of Erhai Lake
	···· GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, et al. (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	····· CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, et al. (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenes	sis of Sulfate Wastewater
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae	Memorane neactor MA Hang, I.I. 7bi nong, I.II. Fong, et al. (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium Pseudomonas putida YH and Its Kinetic Characteristics	
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	
Contents and Forms of Phosphorous in the Municipal Sewage Sludge of China	
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perflurorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzh-	ои
7	····· WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, et al. (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (NoO) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headw	vater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River
	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, et al. (1939)
CH4 Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia ····	······ YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, et al. (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southw	vestern China ·····
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess	Plateau Region
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	ANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, et al. (1990)