

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.12
第40卷 第12期

目次(卷终)

研究报告

京津冀秋冬季 PM_{2.5} 污染概况和预报结果评估 朱媛媛,高愈霄,刘冰,王晓彦,朱莉莉,许荣,汪巍,丁俊男,李健军,段小丽(5191)

2016~2017年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析 张逸琴,王杰,高健,徐仲均,车飞,马彤,杨艳,刘素,闫璐璐(5202)

霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 王振彬,刘安康,卢文,杨晓旻,王红磊,陈魁,夏丽(5213)

上海郊区家庭妇女 PM_{2.5} 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 罗燃燃,戴海夏,张蕴晖,乔利平,马英歌,周敏,夏斌,朱清扬,赵迎亚,黄成(5224)

固定污染源可凝结颗粒物测量方法 蒋靖坤,邓建国,王刚,张莹,李妍菁,段雷,郝吉明(5234)

家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 张嘉妮,曾春玲,刘锐源,姚懿娟,柯云婷,范丽雅,叶代启(5240)

抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 竹涛,吕怡蓉,边文璟,牛文凤,袁前程,段二红,于洋,林军(5250)

新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 李琦路,吴锦涛,张颖,孙玉静,乔泓钦,张子伟,裴梦园,张孟琼,任明浩(5258)

成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 方淑红,朱和祥,叶芝祥,印红玲,孙静(5265)

祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 张百娟,李宗省,王昱,李永格,吕越敏,袁瑞丰,桂娟(5272)

长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 封梦娟,张芹,宋宁慧,卜元卿,杨正标,刘艳华,郭瑞昕,陈建秋,张圣虎(5286)

夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 程丽杰,黄廷林,程亚,张莎莎,阮昭意,卢磊(5294)

浙江省 H 市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 刘俊萍,于建全,李青松,马晓雁,杨玉龙,贾佳(5302)

三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 陈昭宇,李思悦(5309)

川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 刘堰杨,孙辉,刘琛,王小沁(5318)

三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 曹瑞霞,刘京,邓开开,先宇,王伟,方芳,欧阳文娟,郭劲松(5330)

九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 黄亚玲,唐莉,黄金良,肖才荣(5340)

不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 方娜,刘玲玲,游清徽,田娜,吴燕平,阳文静(5348)

太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 耿雪,文帅龙,孙培荣,徐楚天,李大鹏,黄勇(5358)

太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 方家琪,祁闯,张新厚,韩睿明,黄和笑,王卓森,王国祥(5367)

降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 李晓虹,雷秋良,周脚根,张亦涛,李影,胡万里,武淑霞,翟丽梅,王洪媛,刘宏斌(5375)

外源 Ca²⁺ 和 K⁺ 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 吴丹,孙萍,陈广琳,陈友媛,彭昌盛(5384)

泽泻(*Alisma orientale*) 对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 王团团,李贝贝,王赛,华佩,陈军,应光国(5394)

复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 刘冰,郑煜铭,李清飞,赵承美,魏巍,张凯(5401)

锆、镧和镧锆改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 刘婷,赵钰颖,林建伟,詹艳慧,秦琴(5411)

生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响 陈梅,王芳,张德俐,易维明(5421)

溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 王嗣禹,刘灵婕,王芬,季民(5430)

间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 李冬,刘志成,徐贵达,李帅,张杰(5438)

共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 王茹,刘梦瑜,刘冰茵,赵治国,袁林江(5446)

阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 李冬,魏子清,劳会妹,李帅,张杰(5456)

酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 俞心怡,向金豪,刘英,龚天翼,张彬辉,吕文洲(5465)

基于 GEE 的 1998~2018 年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 娄佩卿,付波霖,林星辰,闭璐,马瑞雪,唐廷元(5473)

基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 解雪峰,濮励杰,朱明,吴涛,许艳(5484)

淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO₂ 和 CH₄ 排放通量的影响 李敬,黄佳芳,罗敏,刘育秀,谭季,朱爱菊,王声钰,仝川(5493)

养殖塘 CH₄ 排放特征及其影响因素 王娇,肖薇,张秀芳,张弥,张文庆,刘强,陈争,董保华,李旭辉(5503)

施肥对高粱地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 严俊霞,张媛,焦晓燕(5515)

高硒高镉区土地安全区划方法 王锐,侯宛苓,李雨潼,余涛,陈娟(5524)

不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 陈树兰,许晨阳,耿增超,王强,祝乐,龚园,拓卫卫(5531)

水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 吴秋梅,刘刚,王慧峰,胡文友,黄标(5540)

狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 黄健,朱旭炎,陆金,孙雨,赵兴青(5550)

林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 王蕊,吴宪,李刚,修伟明,王丽丽,张贵龙(5561)

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 常春英,董敏刚,邓一荣,肖荣波,刘丽丽(5570)

粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 张宁,张盛,杨海超,张建通(5581)

城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响:以粤港澳大湾区为例 马仕君,周传斌,杨光,赵志岚,刘懿颀(5593)

粤港澳大湾区丘陵区带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 侯文隽,龚星,詹泽波,刘锋,黄子航,杨立宏,林晓琛(5604)

粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 邓一荣,陆海建,董敏刚,程洲,庄长伟,肖荣波,钟音,彭平安(5615)

针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 刘千钧,李想,周阳媚,唐杰鹏,林亲铁,姚琨(5623)

广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 陈洁宜,刘广波,崔金立,肖唐付(5629)

Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 林挺,罗飞,朱艳,杨坤,郝秀平(5640)

《环境科学》第 40 卷(2019 年)总目录 (5649)

《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征

王茹¹, 刘梦瑜¹, 刘冰茵¹, 赵治国², 袁林江^{1*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境重点实验室, 西北水资源环境与生态教育部重点实验室, 西安 710055; 2. 陕西冶金设计研究院有限公司, 西安 710032)

摘要: 铁盐作为自养反硝化电子供体时, 被氧化产生的高价铁易于沉淀, 使得反硝化微生物表面产生“铁壳”, 其抑制微生物的活性, 甚至导致微生物死亡。为解决自养铁盐脱氮反应器因“铁壳”包被而导致的反应器效能下降问题, 本文采用共基质模式培养铁盐脱氮反应器, 即在反应器进水中适量添加少量乙酸钠, 作为有机电子供体, 以期实现铁盐脱氮反应器的高效、稳定运行。结果表明, 添加适量有机物可使得铁盐脱氮反应器高效稳定运行, 效能(以 N 计)达 $0.51 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 稳定运行约 30 d。共基质模式下, 反应器运行期间始终可以检测到异养菌。结合污泥的 TEM 检测结果, 发现在铁盐脱氮反应器稳定运行期间, 异养菌是铁盐脱氮主力军, 其独特的铁盐代谢方式可有效避免铁壳形成。本研究有效解决了铁盐脱氮过程中微生物“铁壳”包被难题, 将助力于自养脱氮技术的研发及应用。

关键词: 铁盐脱氮; 共基质; 脱氮效能; 微生物学特征; 反应机制

中图分类号: X703.1; X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)12-5446-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201905237

Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode

WANG Ru¹, LIU Meng-yu¹, LIU Bing-yin¹, ZHAO Zhi-guo², YUAN Lin-jiang^{1*}

(1. Key Laboratory of Environmental Engineering, Shaanxi Province, Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Metallurgical Design & Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710032, China)

Abstract: When iron salt is used as an autotrophic denitrification electron donor, the high iron yield generated by oxidation is easy to precipitate, resulting in “iron encrustation” on the surface of denitrifying microorganisms, which inhibits their activity and even leads to their death. In order to solve the degradation of the efficiency of the autotrophic ferric denitrification reactor caused by the “iron encrustation” coating, this paper adopted the co-substrate mode to cultivate the ferric denitrification reactor; that is, a small amount of sodium acetate was added into the water of the reactor as an organic electron donor, to realize the efficient and stable operation of the ferric denitrification reactor. The results showed that adding an appropriate amount of organic matter could make the iron salt denitrification reactor run efficiently and stably, with an efficiency of up to $0.51 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, for more than 30 days. Heterotrophic bacteria could always be detected during the operation of the reactor in the co-substrate mode. Combined with the transmission electron microscopy (TEM) test results of the sludge, it was found that during the stable operation of the iron-salt denitrification reactor, heterotrophic bacteria were the main cause of iron-salt denitrification, and their unique iron-salt metabolism mode could effectively avoid the formation of iron encrustation. This study effectively solved the problem of microbial “iron encrustation” coating in the process of iron-salt denitrification, and will contribute to the development and application of autotrophic denitrification technology.

Key words: ferrous iron-dependent denitrification; co-substrate; denitrifying efficiency; microbiological characteristics; mechanism

传统的生物反硝化需要有机物作为电子供体, 被称为异养反硝化。异养反硝化脱氮彻底但成本略高, 且产生温室气体, 同时污泥产量高^[1-3]。1996年, 德国学者 Straub 首次在城市下水道管网中分离获得 3 株可利用亚铁盐作为电子供体的反硝化菌株, 从此开启铁型自氧反硝化的系列研究^[4-6]。

基于铁盐的反硝化技术逐步引起人们的青睐。亚铁盐价廉易得, 且基于亚铁盐的自养反硝化产物多为氮气, 反硝化过程无亚硝氮积累, 污泥产量低^[7-9]。基于亚铁盐的自养反硝化产物高铁盐还可用于废水除磷和重金属吸附去除^[10-12]。此外, 亚铁

盐和硝酸盐作为污染物共存于地下水时, 硝酸盐得以还原, 产生的三价铁可用于吸附水体中的重金属汞^[13,14], 在笔者先前的工作中通过种泥流加技术实现了基于铁盐的单基质模式下高效、稳定废水自养脱氮, 脱氮最高效能(以 N 计)为 $0.7 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 稳定效能达(以 N 计) $0.22 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 高于报道的其他铁盐脱氮反应器脱氮效能, 较之硫型、氢型

收稿日期: 2019-05-30; 修订日期: 2019-06-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(5180080448); 国家自然科学基金项目(51878538)

作者简介: 王茹(1989~), 女, 博士, 主要研究方向为污水脱氮除磷, E-mail: R. Wang@xauat.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yuanlinjiang@xauat.edu.cn

自养反硝化,铁型自养反硝化具有安全性高、无受害和价格低廉等优势. 在自养反硝化过程中亚铁盐失去电子成为高铁盐,高铁盐会在细胞周围沉淀(偏中性 pH 环境所致),产生大量铁质结壳. 铁质结壳包裹微生物细胞,阻碍细胞与外界的传质,导致细胞失活甚至死亡,从而降低铁盐脱氮的效能^[15,16]. 如何避免“铁壳”形成,或如何“破壳”,成为铁盐脱氮技术发展的瓶颈.

2009 年 Weber 等^[17]提出了“共基质”的概念,他们认为在有机电子供体和无机电子供体共存的反硝化体系中,有机电子供体作为“第一基质”为反硝化菌生长提供碳源及能源,亚铁盐作为“第二基质”为反硝化菌生长提供能源. 多数研究表明,添加有机物可促进铁盐脱氮微生物的活性. Straub 等^[4]发现添加乙酸盐($\leq 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)可使 *Acidovorax* sp. strain BrG1 的亚铁转化速率提升 4 倍;添加 $0.5 \sim 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸盐可使 *Acidovorax* sp. strain 2AN 长效、连续进行铁盐反硝化,且其表面的铁壳包被状况明显减弱^[18]. 也有研究表明,异养反硝化混培物可同时进行 Fe(II) 氧化^[13]. 截止目前,已分离获得多株基于亚铁盐的反硝化菌,它们中的大多数是混合营养型细菌,需要有机物(例如乙酸盐等)作为共基质实现连续的铁盐反硝化^[19,20]. 本文拟在共基质模式下(即添加少量乙酸盐为有机电子供体的铁盐脱氮体系)考察铁盐脱氮反应器的运行效能和反应器中颗粒污泥的组成特性、结构特性和生物活性,揭示共基质模式维持铁盐脱氮高效能的机制,以期铁盐脱氮技术的发展提供理论依据,并为城市污水处理方法提供新思路.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 接种污泥

接种污泥采用反硝化优势菌源 HDS,该菌源由异养反硝化菌(80%),自养反硝化菌和混合营养型反硝化菌以及不具备反硝化功能的杂菌组成^[15]. 污泥的 SS 为 $27.82 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,VSS 为 $16.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.1.2 模拟废水

本实验采用模拟含氮废水,根据微生物生长代谢所需,将实验废水成分分为大量营养素和微量营养素,其中大量营养素: NaNO_3 , $0.425 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3.475 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; NaHCO_3 , $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; KH_2PO_4 , $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; CH_3COONa , $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0.28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 微量元素:EDTA, $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.024 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$0.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; H_3BO_3 , $0.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.036 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ZnCl_2 , $0.070 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 其中, NaNO_3 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3COONa 以及 NaHCO_3 分别作为氮源(电子受体),能源(电子供体)和有机碳源(有机电子供体)和无机碳源按需添加,其中(总碳)C/N 值为 6.07, NaNO_3 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及 CH_3COONa 的摩尔比例为 8:12:1. 采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节实验废水 pH,使其最终稳定在 6.6 ± 0.1 .

1.1.3 反应装置

采用上流式厌氧污泥床(Up-flow anaerobic sludge blanket, UASB)装置作为共培养模式铁盐脱氮反应器,反应器内径 65 mm,总高 700 mm,总体积 3 L,有效体积 1.2 L. 污泥接种量为 800 mL. 反应器每日进水量为 12 L,水力停留时间(HRT)为 6 h,进水 pH 设定在 6.6 ± 0.1 . 进水硝氮浓度设定为 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水亚铁浓度设定为 $700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于微生物半抑制亚铁浓度 $229.387 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16],硝氮容积负荷(以 N 计)为 $0.7 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,亚铁容积负荷(以 Fe 计)为 $7.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$.

1.2 方法

1.2.1 污泥形貌

采用透射电镜(TEM)对污泥形貌进行观察. 样品制备过程如下:用 2.5% 的戊二醛溶液将样品固定,于 4°C 冰箱中放置过夜;倒掉固定液,经 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液漂洗 3 次后,用 1% 的锇酸固定样品 2 h;取出锇酸废液,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 7.0 的磷酸盐缓冲液漂洗 3 次;用梯度体积分数(30%、50%、70%、80%、90% 和 95%)乙醇溶液对样品进行脱水处理,每次 15 min;使用 100% 乙醇处理 1 次,20 min;用纯丙酮处理 1 次,20 min;用包埋剂处理样品, 70°C 加热过夜;样品于 LEICAEMUC7 超薄切片机中切片,获得 $70 \sim 90 \text{ nm}$ 超薄切片,经柠檬酸铅溶液和醋酸双氧钼 50% 乙醇饱和溶液各染色 10 min,即可在透射电镜(Gtontorn, USA)下观察.

1.2.2 活/死细胞检测

取适量颗粒污泥,溶于 0.85% NaCl 溶液,用细胞超声破碎仪破碎颗粒污泥,获得悬浮菌液. 避光条件下,利用活/死细胞荧光鉴定试剂盒(Molecular Probes, USA)对菌悬液进行荧光染色 10 min,接种环挑取适量菌悬液进行涂片,于荧光显微镜下观察细胞活死状态,利用 Image-pro Plus 6.0 软件对视野中活/死细胞个数进行统计,计算得出活细胞占总细胞

个数的比例^[21].

1.2.3 生物量测定

取铁盐脱氮颗粒污泥,用滤纸吸干其表面水分,质量记为 M_1 ,105℃烘至恒重,质量记为 M_2 ;将烘干的颗粒污泥置于 600℃马弗炉中灰化,质量记为 m ,挥发性悬浮固体颗粒(volatile suspended solids, VSS, 以湿泥计)^[22]的计算公式如下:

$$\text{VSS} = (M_2 - m)/M_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 比活性测定

采用批次实验测定颗粒污泥的比反硝化、比铁氧化活性.取 10 mL 模拟废水于 40 mL 血清瓶中.加入一定质量(m)沥干颗粒污泥,氮气驱氧 10 min,加入七水硫酸亚铁,将血清瓶封口并用铝盖加固.血清瓶置于摇床上培养,120 r·min⁻¹,30℃.每组实验设置 2 个平行,定时取上清液测定硝氮、亚铁含量^[23].

比活性计算公式如下:

$$R_A = (c_t - c_0)/(m \times \text{VSS} \times t) \quad (2)$$

式中, R_A 指颗粒污泥比活性(以 N 或 Fe/VSS 计), $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{L} \cdot \text{h})^{-1}$; c_t 指 t 时刻指标浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_0 指 0 时刻指标浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); m 指添加颗粒污泥质量(g); VSS(%)指挥发性固体颗粒物占总颗粒污泥(湿基)的质量分数; t 指培养时间(h).

1.2.5 测定项目与方法

硝氮(NO_3^- -N):紫外分光光度法;亚铁:1,10-邻菲罗啉分光光度法;pH:pHS-9V 型酸度计;TS 和 VSS:重量法.

2 结果与讨论

2.1 反应器运行效能的变化

对 1.1.3 节所述的反应器进行了运行实验.整个实验为期 70 d,期间反应器内温度为 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$,进水 pH 为 6.6 ± 0.1 ,反应器容积负荷和去除负荷随时间的变化如图 1 所示.根据反应器的脱氮效能,可将运行过程分为 3 个阶段:

阶段一(0 d 之前)为反应器试运行阶段.根据电子守恒定律,设定该阶段中反应器进水硝酸钠、七水合硫酸亚铁及无水乙酸钠的摩尔比例为 8:32:1.结果表明,阶段一中平均硝氮去除率达 79%,平均硝氮去除负荷为 $0.58 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,平均亚铁去除率达 28.1%,平均亚铁去除负荷为 $2.76 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.该阶段反应器进水中的乙酸钠被亚铁盐替代,反应器效能波动较大.

阶段二(第 0~8 d)为反应器调整阶段.试运行阶段发现反应器对硝氮的去除率远远大于对亚铁的去除率,大量的亚铁未被使用就被排出反应器,说明进水中亚铁过量.同时,进水中过量的亚铁将造成模拟废水盐度的提高,高盐度通常会抑制酶的活性,还可引起细胞质溶解^[24].为降低进水盐度,节约废水处理成本,本阶段中反应器进水的硝酸钠、七水合硫酸亚铁及无水乙酸钠的摩尔比例降为 8:20:1.结果表明,阶段二中平均硝氮去除率达 98%,硝氮出水浓度低于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,满足城镇污水一级排放标准,平均硝氮去除负荷达 $0.74 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,平均亚铁去除负荷达 $2.55 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.该阶段中反应

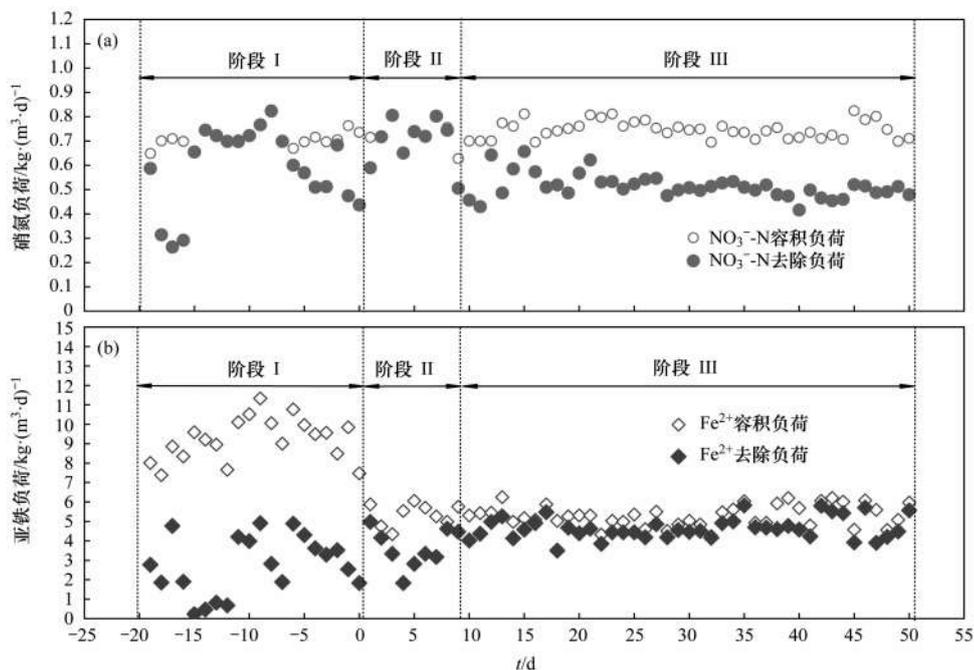


图 1 反应器运行效能

Fig. 1 Performance of the reactor

器脱氮效能达到最佳。

阶段三(第 9 ~ 50 d)为反应器稳定运行阶段。该阶段中,第 11 ~ 15 d 期间由于进水管堵塞导致反应器脱氮效能失稳,除此之外反应器运行效能平稳,平均出水硝氮浓度维持在 $22.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,硝氮去除率维持在 67% 左右,平均硝氮去除负荷维持在 $0.51 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右;平均出水亚铁浓度维持在 $66.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,平均亚铁去除率维持在 87% 左右,亚铁去除负荷维持在 $4.65 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右。该阶段中,反应器效能稳定。

整个反应器运行期间,出水 pH 均稳定在 6.5 ± 0.2 范围内,平均出水 Fe/N 比为 2.28:1。当反应器脱氮效能降低时,反应器出水中检测到亚硝酸盐。前期研究结果表明,同样运行条件下,不添加有机物时整个运行周期内并未在反应器出水中检测到亚硝酸盐。亚硝酸盐的产生一般被认为是由反硝化过程电子供体不足造成的。反硝化过程分为 4 步,依次为硝酸盐还原、亚硝酸盐还原、一氧化氮还原及一氧化二氮还原。在反硝化体系中,醌池提供的电子优先还原硝酸盐,只有在硝酸盐大部分被还原为亚硝酸盐之后,醌池提供的电子才会顺延给亚硝酸盐还原^[25-27]。

综上,适当添加有机物将有助于铁盐脱氮反应的进行。前期的研究结果表明,同样条件下,进水不添加有机物时,铁盐脱氮反应器效能最高达 $0.7 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,但 18 d 后反应器效能开始退化,最终反应器脱氮效能稳定在 $0.22 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。本实验中,进水添加适量有机物可使铁盐脱氮反应器的脱氮效能成功维持在 $0.51 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 达 30 d 之久。至于添加有机物能够稳定提升铁盐脱氮效能的机制,还有待进一步探究。

2.2 共培养模式下铁盐脱氮污泥特性

为揭示共基质模式下的铁盐脱氮机制,对比研究添加有机物前后铁盐脱氮污泥特性,于反应器启动后的第 1、7、19、26 和 42 d,分别从反应器底部取出适量污泥,对污泥的活性生物量、菌群组成及比活性等特性进行了研究。根据取样时间的不同,对样品依次编号为 1、2、3、4 和 5。

2.2.1 菌群组成

采用高通量测序技术对不同取样时间的样品中优势微生物菌群进行了分析。各样品中的优势菌分析如下。从物种门水平上分析,如图 2(a) 所示,5 个样品中占比最大的是 Proteobacteria(变形菌门),均占比 50% 以上,且随反应器运行时间的延长,变形菌门在污泥中的占比逐渐增大。比如,样品 1 中 Proteobacteria(变形菌门)占比仅为 54.38%,而样品

5 中 Proteobacteria(变形菌门)占比增大到 65.70%。随反应器运行时间的延长,占比同样增大的还有 Acidobacteria(酸杆菌门),样品 1 中占比几乎为零,但样品 5 中占比为 7.73%。与此相反, Firmicutes(厚壁菌门)和 Actinobacteria(放线菌门)在各样本中占比呈递减趋势,样品 1 中 Firmicutes(厚壁菌门)和 Actinobacteria(放线菌门)的占比依次为 23.35% 和 12.27%,而 Firmicutes(厚壁菌门)和 Actinobacteria(放线菌门)在样品 5 的占比依次为 16.55% 和 1.25%。

就物种属水平上而言,如图 2(b) 所示,样品 1 ~ 5 中优势属为 *Castellaniella*(卡斯特兰尼氏菌属)、*Clostridium_sensu_stricto_7*、*Comamonas*(丛毛单胞菌属)、*Clostridium_sensu_stricto_10*、*Thermomonas*(热单胞菌属)及 *Rhodanobacter*。其中 *Castellaniella*(卡斯特兰尼氏菌属)、*Comamonas*(丛毛单胞菌属)和

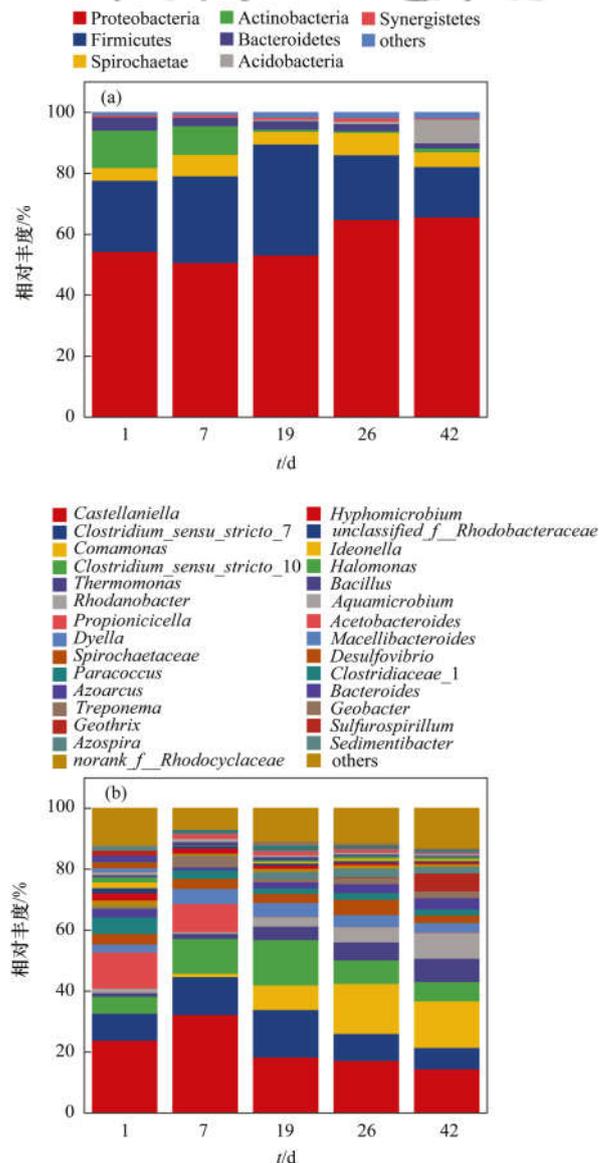


图 2 颗粒污泥菌群组成

Fig. 2 Microbial community in granular sludge

Thermomonas (热单胞菌属) 均属于 Proteobacteria (变形菌门), 且均为异养反硝化菌^[28-30]. *Clostridium_sensu_stricto_7* 和 *Clostridium_sensu_stricto_10* 均属于 Firmicutes (厚壁菌门) Clostridium (梭状菌纲), 也具有异养反硝化功能^[31-32]. 从图 2 不难发现, 随着反应器运行时间的延长, 样品中 *Comamonas* (丛毛单胞菌属)、*Thermomonas* (热单胞菌属) 和 *Rhodanobacter* 占比逐渐增加, 而 *Castellaniella* (卡斯特兰尼氏菌属)、*Clostridium_sensu_stricto_7* 和 *Clostridium_sensu_stricto_10* 的占比却逐渐减小. 研究表明 *Comamonas* (丛毛单胞菌属) 可利用无机物作为自己的碳源和能源进行生长繁殖^[29]; *Thermomonas* (热单胞菌属) 是兼性异养菌, 可在缺氧条件下以硝酸盐作为电子受体进行电子传递^[33-34]; *Rhodanobacter* 是一种可进行自养反硝化的反硝化菌^[35-36]. 而 *Castellaniella* (卡斯特兰尼氏菌属)、*Clostridium_sensu_stricto_7* 和 *Clostridium_sensu_stricto_10* 均为异养菌, 有机营养不足便导致 *Clostridium_sensu_stricto_7* 和 *Clostridium_sensu_stricto_10* 的减少, 同时兼养性微生物逐步成为优势菌, 正因为如此, Proteobacteria (变形菌门) 占比才逐渐增大.

综上所述, 共基质模式下异养菌一直作为优势属存在于铁盐脱氮反应器内, 但其占比随反应器运行时间的延续而略微减少, 同时兼养菌的占比增加. 而在单基质模式下铁盐脱氮反应器中, 仅在运行前期检测到异养菌的存在, 运行后期几乎检测不到异养菌.

2.2.2 活性生物量

活性污泥的组成主要包括水分, 微生物及微生物表面的附着物质, 其中微生物及微生物表面吸附物质可用 SS 含量表征, 微生物可用 VSS 含量表征^[22]. 采用重量法测定了 5 个样品中 SS 和 VSS 含量, 结果见表 1. 随着反应器运行时间的延长, 样品中的 SS 含量逐渐上升, VSS 含量逐渐下降, VSS/SS 值逐渐减少.

以时间为横坐标, VSS 含量为纵坐标绘图, 对数据进行线性拟合, 获得共基质模式下铁盐脱氮活性污泥 VSS 随时间的衰减系数 (为 0.001), 高于单基质模式下铁盐脱氮污泥 VSS 随时间的衰减系数 (0.0007).

表 1 颗粒污泥的组成成分

样品	SS/g·g ⁻¹	VSS/g·g ⁻¹	(VSS/SS)/%
1	0.3285	0.1248	37.99
2	0.4863	0.1204	24.75
3	0.5135	0.1114	21.69
4	0.5653	0.1006	17.79
5	0.8087	0.0822	10.16

采用 Live/Dead Baclight 试剂盒, 对样品 1~5 的活细胞和死细胞进行了染色, 并于荧光显微镜下进行了观察, 视野中绿色荧光为活细胞, 红色荧光为死细胞, 结果如图 3 所示. 随反应器运行时间的延长, 样品 1~5 中的活细胞比例逐渐降低, 死细胞比例逐渐增加. 采用 Image-Pro plus 6.0 对图中的活细胞和死细胞进行个数统计, 结果见表 2. 反应器正式运行的污泥 (即样品 1) 中的活细胞比例最高, 为 78.2%, 此后, 颗粒污泥中的活细胞比例逐渐下降到 40.3%.

同上, 对随时间变化的活细胞比例值进行线性拟合, 获得共基质模式下铁盐脱氮活性污泥中活细胞比例随时间的衰减系数, 为 0.8627, 低于单基质模式下铁盐脱氮污泥中活细胞比例随时间的衰减系数 (1.0949).

表 2 颗粒污泥中活/死细胞比例

样品	活细胞百分数/%	死细胞百分数/%
1	78.2	21.8
2	60.4	39.6
3	56.0	44.0
4	43.3	56.7
5	40.3	59.7

2.2.3 污泥比活性

采用批次实验, 测定了颗粒污泥的比 FeNiR 活性, 结果如图 4 所示. 随反应器运行时间的延续, 样品 1~5 的比 FeNiR 活性呈先下降后平稳的趋势. 接种污泥 (即样品 1) 的比反硝化活性为 1.71 mg·(g·L·h)⁻¹, 比铁氧化活性为 6.19 mg·(g·L·h)⁻¹; 反应器运行后期污泥 (即样品 5) 的比反硝化活性为 0.73 mg·(g·L·h)⁻¹, 同比下降 88.2%, 比铁氧化活性为 6.37 mg·(g·L·h)⁻¹, 基本没有变化.

从图 4 中可知铁盐脱氮污泥的比反硝化活性并非随时间变化呈现线性下降趋势, 即污泥的比反硝化活性并非为零级衰减. 故而不能简单地对数据进行线性拟合求衰减系数. 但通过后 3 次数据对比发现, 污泥的比反硝化活性趋于稳定与反应器层面脱氮效能趋于稳定呈现出相关性.

2.3 共基质模式对铁盐脱氮效能的提升机制

共基质模式下, 反应器的铁盐脱氮效能显著提升. 与笔者先前不添加有机物的单基质模式相比, 共基质模式下的最佳铁盐脱氮活性提升了 4 倍, 效能稳定的铁盐脱氮活性提升了 7.3 倍, 说明共基质模式可实现铁盐脱氮的高效性. 整个运行期间, 共基质模式下铁盐脱氮反应器的铁氧化活性维持在

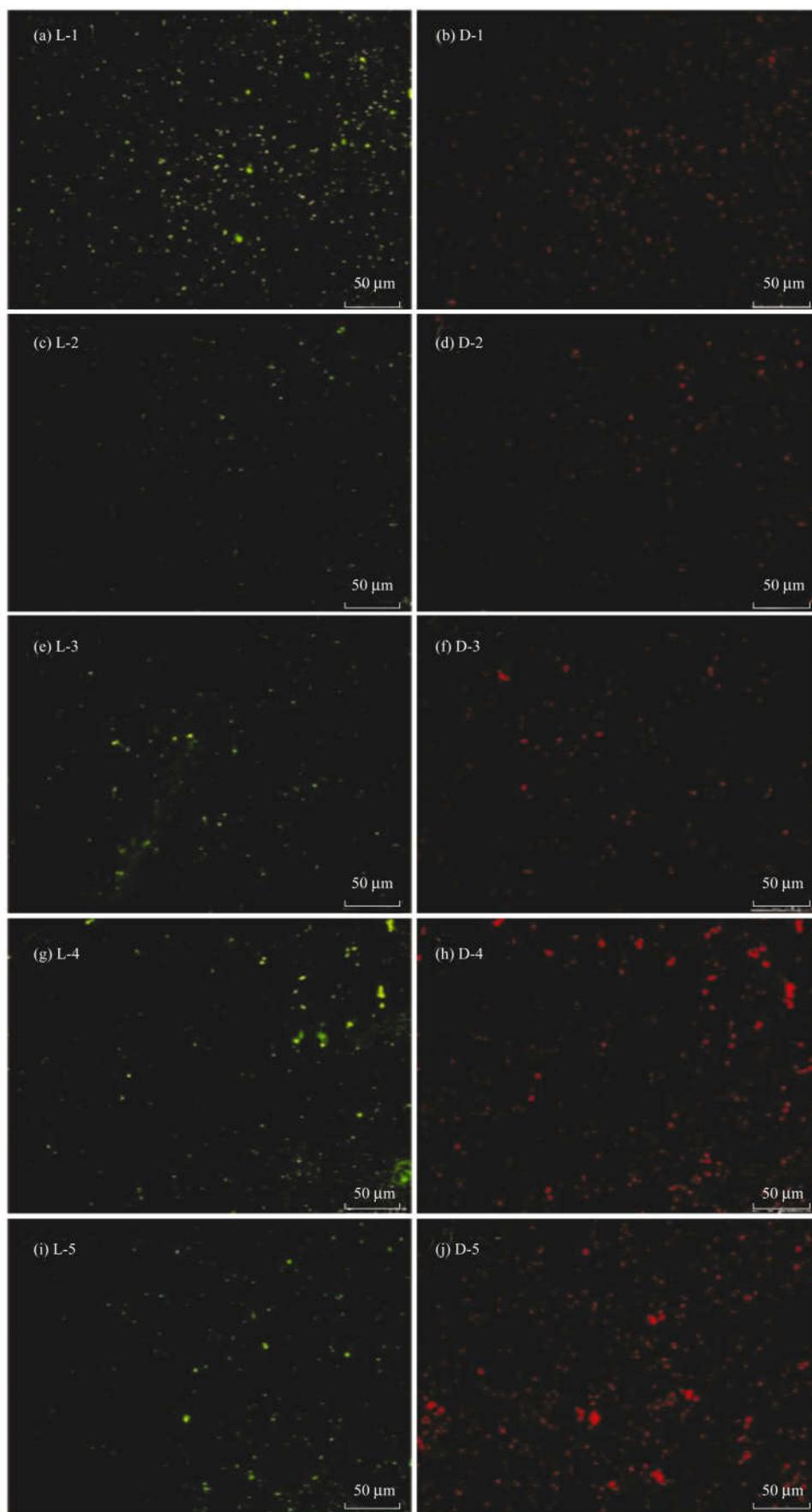


图3 颗粒污泥中活/死细胞荧光显微图

Fig. 3 Micrographs of live and dead bacteria in granular sludge

较高水平,而单基质模式下铁盐脱氮反应器的铁氧化活性呈持续下降趋势,说明共基质模式下 $\text{Fe}(\text{II})$

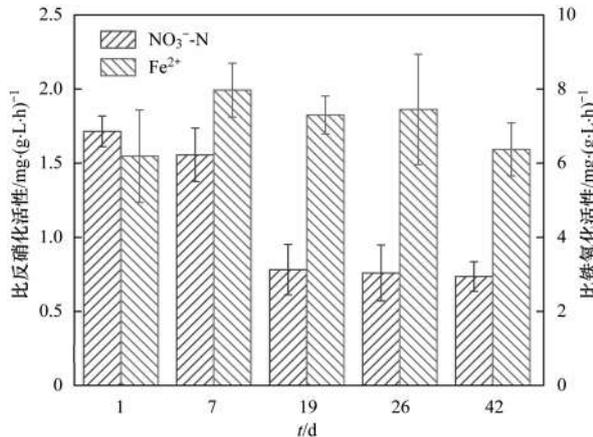


图 4 颗粒污泥相对比活性

Fig. 4 Relative specific activity of granular sludge

的氧化机制不同于单基质模式下 Fe(II) 的氧化机制,这一点将在后续作进一步分析。

共基质模式下反应器的铁盐脱氮效能最终稳定在 $0.51 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,污泥的比 FeNiR 活性稳定在 $0.73 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 左右. 单基质模式下铁盐脱氮反应器中细胞的衰亡系数为 1.0949,而共基质模式下铁盐脱氮细胞的衰亡系数为 0.8629,说明共基质模式能够降低铁盐脱氮微生物的衰亡率,进而维持铁盐脱氮的高效能. 有研究^[4-17]发现,在贫有

机物环境中一些有机营养型微生物可利用 Fe(II) 作为能源进行混合营养代谢,有限的有机碳源被用于微生物的生长. 从上文中微生物菌群分析结果来看,即便在运行后期,反应器中仍旧存在异养菌. 共基质模式下,兼养菌与异养菌共存,增加了反硝化途径的多样性,从而维持了脱氮高效能.

采用透射电镜 (TEM) 观察了样品 1~5 中微生物细胞的内部结构,结果如图 5 所示. 在共基质模式下部分铁盐脱氮微生物表面仍旧形成“铁壳”,这与单基质模式下观察到的微生物形貌一致,说明添加少量有机物后并不能完全阻止所有铁盐脱氮微生物表面生成“铁壳”. 在反应器运行初期,发现未结壳活细胞成堆聚集,且其周围可观察到一层“屏障”如图 5(a)和 5(b)内白色虚线所示,该“屏障”将结壳细胞与未结壳细胞明显分区. 微生物细胞可分泌多糖、蛋白等物质至胞外,形成胞外聚合物 (EPS),且能够形成大量 EPS 的细胞多为营养充足的异养微生物细胞^[37]. 故而笔者推测该“屏障”是异养反硝化菌分泌的 EPS. 当体系中存在有机物时,异养反硝化菌大量摄食,产生 EPS 分泌至胞外. EPS 具有黏性,对 Fe(II) 具有强吸附性^[38],溶液中的溶解性 Fe(II) 无法穿透 EPS 进入细胞参与反硝化反应,

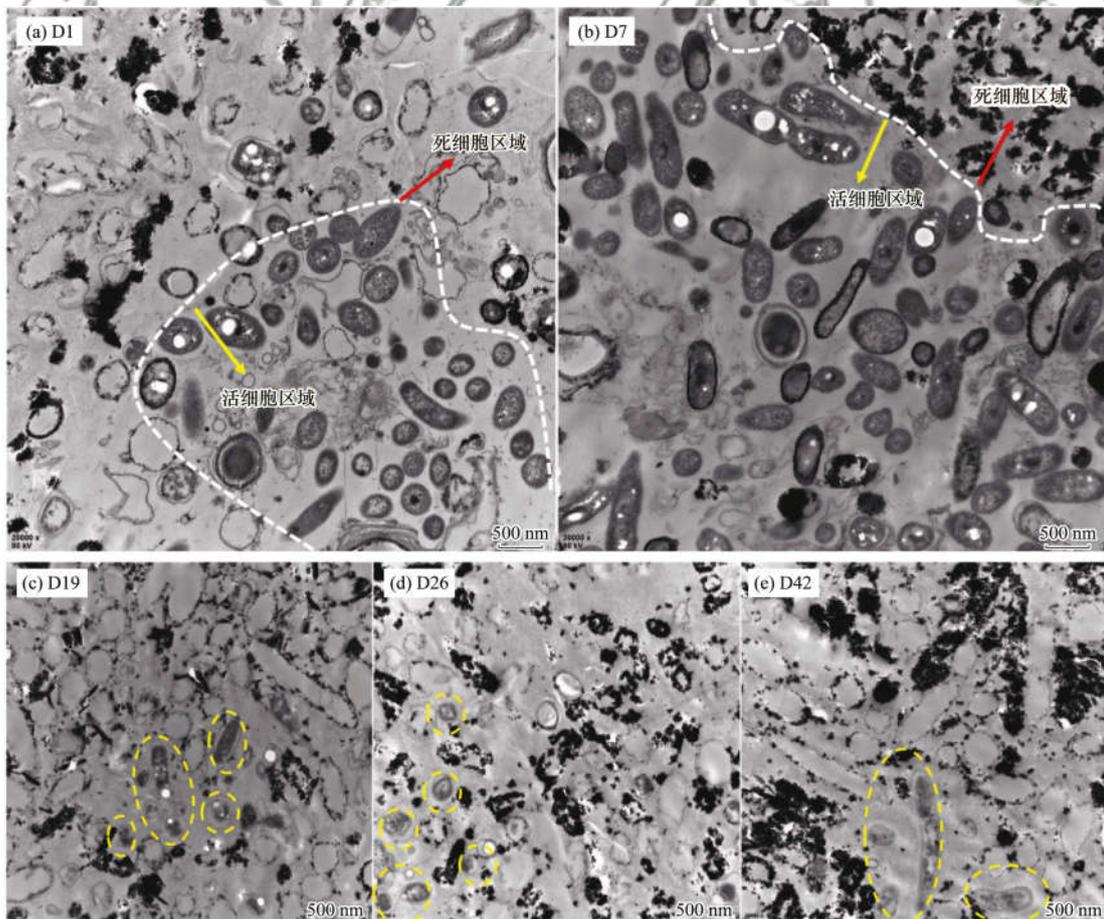


图 5 TEM 下颗粒污泥中细胞形貌特征

Fig. 5 Morphologies of cells by TEM

故而图 5(a) 和 5(b) 中聚集的异养反硝化菌周围不形成铁壳. 但随着反应时间的延长, 异养菌大量增殖, 而所提供的有机物有限, 异养菌的反硝化过程受限, 有限的有机电子供体只能够提供硝酸盐还原成亚硝酸盐, 致使反应器出水中检出亚硝酸盐. 有限的有机物供给也致使异养微生物的摄食不足, 异养微生物无法产生 EPS 供细胞黏合使用, 聚集的异养微生物群解散, 从图 5(c) ~ 5(e) 可知, 反应器运行后期大量结壳细胞内部已为空腔, 基本判断其为死细胞, 但视野中仍见少量周围未附着“铁壳”的活细胞, 根据反应器稳定时 Fe(II) 和硝酸盐的去除效能判断这类细胞应兼具铁氧化和反硝化功能, 结合高通量测序结果 (图 3) 未形成“铁壳”的铁盐脱氮微生物是异养菌, 且是反应器稳定运行期间保持较高效能的“主力军”.

Moraghan 等^[39] 几十年前发现了亚硝酸盐对 Fe(II) 的化学氧化作用, 并且从动力学角度证实亚硝酸盐和 Fe(II) 的化学反应非常快. 近年来, 有研究表明由微生物介导的硝酸盐型铁氧化是由生物反

应和化学反应耦合而成的^[40,41]. 亚硝氮与 Fe(II) 的化学反应发生在周质空间, 该反应只从反硝化过程的上游获取质子, 并不获取电子, 这就使得流向硝酸盐还原酶的电子结余, 从而更多的硝酸盐在硝酸盐还原酶上被还原, 同时产生大量的亚硝酸盐^[42]. 如果此时周质空间存在 Fe(II), 那么亚硝酸盐将与 Fe(II) 反应, 生成的 Fe(III) 将以沉积物的形式堆积在细胞周质空间, 形成铁壳. 但在本研究中, 由于进水添加有机物, 反应器里的异养菌会产生 EPS, 将亚铁阻挡在细胞之外, 因有机电子供体不足导致异养反硝化产生的亚硝酸盐积累^[43], 积累的亚硝酸盐与 Fe(II) 相遇, 发生化学反应, 生成气态氮化物, 实现废水脱氮, 异养反硝化菌对硝酸盐还原与 Fe(II) 氧化的概念代谢途径如图 6 所示. 综上所述, 共基质模式下的未结壳细胞是以少量有机物作为电子供体进行硝酸盐还原的, 产生的亚硝酸盐外排至胞外, 并与可溶性 Fe(II) 发生化学反应, 进而实现水体脱氮的目的. 共基质模式为高效铁盐脱氮工艺的研发提供了一种新的思路及可能.

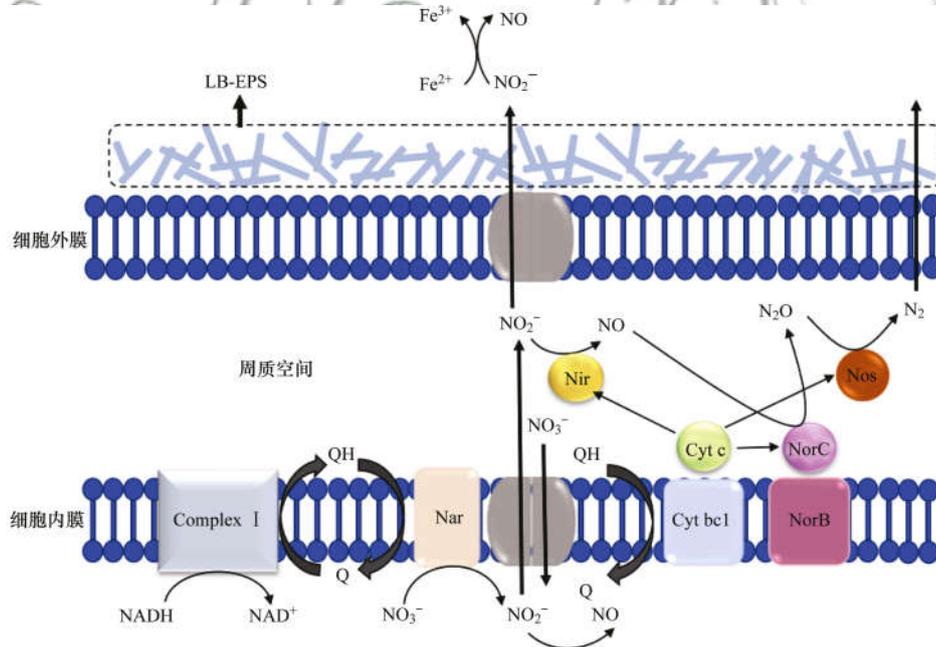


图 6 未结壳细胞的硝酸盐还原和铁氧化机制模型

Fig. 6 Mechanism model of nitrate reduction and iron oxidation in uncrusted cells

3 结论

(1) 共基质模式培养可实现铁盐脱氮技术的高效、稳定. 本实验条件下, 铁盐脱氮反应器的脱氮效能可维持在 $0.51 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 达 30 d 之久.

(2) 与单基质模式相比, 共基质模式下的颗粒污泥中活性生物量、细胞存活率以及比 FeNiR 活性都显著提高, 这与异养菌的高效存活能力息息相关.

(3) 异养反硝化菌是共基质模式下铁盐脱氮反

应器中脱氮主力军. 异养反硝化菌以其独特的铁盐代谢机制导致不生成铁壳是维持铁盐脱氮高效能的关键. 在有限有机物供给下, 电子优先提供给硝酸盐还原为亚硝酸盐, 产生的亚硝酸盐被微生物排出体外, 亚硝酸盐与环境中的亚铁反应, 实现水体中硝氮的去除, 同时避免微生物表面产生铁壳.

参考文献:

- [1] 李祥, 马航, 黄勇, 等. 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2646-2651.
Li X, Ma H, Huang Y, et al. Characteristics of a combined

- heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of high nitrate in water [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2646-2651.
- [2] 李文龙, 杨碧印, 陈益清, 等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. *水处理技术*, 2015, **41**(11): 82-85. Li W L, Yang B Y, Chen Y Q, *et al.* Study on denitrification biological filter depth processing characteristics with different external carbon source [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, **41**(11): 82-85.
- [3] Reyes-Avila J, Razo-Flores E, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification [J]. *Water Research*, 2004, **38**(14-15): 3313-3321.
- [4] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**(4): 1458-1460.
- [5] Straub K L, Buchholz-Cleven B E E. Enumeration and detection of anaerobic ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria from diverse European sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(12): 4846-4856.
- [6] Straub K L, Schönhuber W A, Buchholz-Cleven B E E, *et al.* Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, **21**(6): 371-378.
- [7] Karanasios K A, Vasiliadou I A, Pavlou S, *et al.* Hydrogenotrophic denitrification of potable water: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3): 20-37.
- [8] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Water Research*, 2007, **41**(6): 1253-1262.
- [9] Shao M F, Zhang T, Fang H H P. Sulfur-driven autotrophic denitrification: diversity, biochemistry, and engineering applications [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, **88**(5): 1027-1042.
- [10] Hemond H F, Lin K. Nitrate suppresses internal phosphorus loading in an eutrophic lake [J]. *Water Research*, 2010, **44**(12): 3645-3650.
- [11] Zhang M, Zheng P, Abbas G, *et al.* Partitionable-space enhanced coagulation (PEC) reactor and its working mechanism: a new prospective chemical technology for phosphorus pollution control [J]. *Water Research*, 2014, **49**: 426-433.
- [12] Li Y F, Long X X, Chong Y X, *et al.* Characterization of the cell-Fe mineral aggregate from nitrogen removal employing ferrous and its adsorption features to heavy metal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156**: 538-548.
- [13] Liu Y, Feng C P, Sheng Y Z, *et al.* Effect of Fe(II) on reactivity of heterotrophic denitrifiers in the remediation of nitrate- and Fe(II)-contaminated groundwater [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **166**: 437-445.
- [14] Liu Y, Feng C P, Chen N, Sheng Y, *et al.* Bioremediation of nitrate and Fe(II) combined contamination in groundwater by heterotrophic denitrifying bacteria and microbial community analysis [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(110): 108375-108383.
- [15] Wang R, Zheng P, Zhang M, *et al.* Bioaugmentation of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation by heterotrophic denitrifying sludge addition: a promising way for promotion of chemoautotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **197**: 410-415.
- [16] Wang R, Yang C, Zhang M, *et al.* Chemoautotrophic denitrification based on ferrous iron oxidation: reactor performance and sludge characteristics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 693-701.
- [17] Weber K A, Hedrick D B, Peacock A D, *et al.* Physiological and taxonomic description of the novel autotrophic, metal oxidizing bacterium, *Pseudogulbenkiania* sp. strain 2002 [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, **83**(3): 555-565.
- [18] Chakraborty A, Roden E E, Schieber J, *et al.* Enhanced growth of *Acidovorax* sp. strain 2AN during nitrate-dependent Fe(II) oxidation in batch and continuous-flow systems [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, **77**(24): 8548-8556.
- [19] Chakraborty A, Picardal F. Neutrophilic, nitrate-dependent, Fe(II) oxidation by a *Dechloromonas* species [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2013, **29**(4): 617-623.
- [20] Klueglein N, Picardal F, Zedda M, *et al.* Oxidation of Fe(II)-EDTA by nitrite and by two nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing *Acidovorax* strains [J]. *Geobiology*, 2015, **13**(2): 198-207.
- [21] Boulos L, Prévost M, Barbeau B, *et al.* LIVE/DEAD® BacLight™: application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 1999, **37**(1): 77-86.
- [22] Yao Y L, Guan J, Tang P, *et al.* Assessment of toxicity of tetrahydrofuran on the microbial community in activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5213-5221.
- [23] Wang R, Zheng P, Xing Y J, *et al.* Anaerobic ferrous oxidation by heterotrophic denitrifying enriched culture [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2014, **41**(5): 803-809.
- [24] 叶芳凝, 石先阳. 盐度对 MBR 处理高氨氮废水的运行及微生物群落影响研究 [J]. *膜科学与技术*, 2018, **38**(5): 77-83. Ye F N, Shi X Y. Effect of salinity on operation and microbial community of MBR for treatment of high ammonia nitrogen wastewater [J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, **38**(5): 77-83.
- [25] 周晨, 潘玉婷, 刘敏, 等. 反硝化过程中氧化亚氮释放机理研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, **36**(8): 3074-3084. Zhou C, Pan Y T, Liu M, *et al.* Advance of mechanism on N₂O emissions from biological denitrification [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(8): 3074-3084.
- [26] Betlach M R, Tiedje J M. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981, **42**(6): 1074-1084.
- [27] Xu B, Enfors S O. Modeling of nitrite accumulation by the denitrifying bacterium *Pseudomonas stutzeri* [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1996, **82**(1): 56-60.
- [28] Yasuda T, Waki M, Fukumoto Y, *et al.* Community structure of denitrifying and total bacteria during nitrogen accumulation in an ammonia-loaded biofilter [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2017, **123**(6): 1498-1511.
- [29] Gumaelius L, Magnusson G, Pettersson B, *et al.* *Comamonas denitrificans* sp. nov., an efficient denitrifying bacterium isolated from activated sludge [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2001, **51**(3): 999-1006.
- [30] McIlroy S J, Starnawska A, Starnawski P, *et al.* Identification of active denitrifiers in full-scale nutrient removal wastewater treatment systems [J]. *Environmental Microbiology*, 2016, **18**(1): 50-64.
- [31] Lee S H, Kondaveeti S, Min B, *et al.* Enrichment of *Clostridia* during the operation of an external-powered bio-electrochemical denitrification system [J]. *Process Biochemistry*, 2013, **48**(2):

- 306-311.
- [32] Fernández N, Sierra-Alvarez R, Field J A, *et al.* Microbial community dynamics in a chemolithotrophic denitrification reactor inoculated with methanogenic granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(3): 462-474.
- [33] Dolinšek J, Lagkouravdos I, Wanek W, *et al.* Interactions of nitrifying bacteria and heterotrophs; identification of a *Micavibrio*-like putative predator of *Nitrospira* spp. [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, **79**(6): 2027-2037.
- [34] Xing W, Li J L, Li P, *et al.* Effects of residual organics in municipal wastewater on hydrogenotrophic denitrifying microbial communities[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **65**: 262-270.
- [35] Lee C S, Kim K K, Aslam Z, *et al.* *Rhodanobacter thiooxydans* sp. nov., isolated from a biofilm on sulfur particles used in an autotrophic denitrification process[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2007, **57**(8): 1775-1779.
- [36] Green S J, Prakash O, Jasrotia P, *et al.* Denitrifying bacteria from the genus *Rhodanobacter* dominate bacterial communities in the highly contaminated subsurface of a nuclear legacy waste site [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, **78**(4): 1039-1047.
- [37] Yan L L, Zhang X L, Hao G X, *et al.* Insight into the roles of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances on a granular sludge in ammonium nitrogen removal[J]. *Bioresour* Technology, 2016, **222**: 408-412.
- [38] Tapia J M, Muñoz J, González F, *et al.* Sorption of ferrous and ferric iron by extracellular polymeric substances (EPS) from acidophilic bacteria [J]. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 2013, **43**(8): 815-827.
- [39] Moraghan J T, Buresh R J. Chemical reduction of nitrite and nitrous oxide by ferrous iron[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, **41**(1): 47-50.
- [40] 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.
- [41] Chen D D, Liu T X, Li X M, *et al.* Biological and chemical processes of microbially mediated nitrate-reducing Fe(II) oxidation by *Pseudogulbenkiania* sp. strain 2002 [J]. *Chemical Geology*, 2018, **476**: 59-69.
- [42] Carlson H K, Clark I C, Melnyk R A, *et al.* Toward a mechanistic understanding of anaerobic nitrate-dependent iron oxidation: balancing electron uptake and detoxification [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, **3**: 57.
- [43] 董晓莹, 彭党聪. 不同碳氮比下污水反硝化过程中亚硝氮积累的特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(9): 3349-3355.
- Dong X Y, Peng D C. Nitrite accumulation in denitrification with different C/N ratios [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(9): 3349-3355.

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of PM _{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, <i>et al.</i> (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain	ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, <i>et al.</i> (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze	WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, <i>et al.</i> (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of PM _{2.5} in Housewives in Rural Shanghai	LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, <i>et al.</i> (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment	ZHANG Jia-mi, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises	ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, <i>et al.</i> (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang	LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengde	FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains	ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, <i>et al.</i> (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River	FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, <i>et al.</i> (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn	CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, <i>et al.</i> (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province	LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, <i>et al.</i> (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau	LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, <i>et al.</i> (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, <i>et al.</i> (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland	FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, <i>et al.</i> (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake	GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, <i>et al.</i> (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake	FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, <i>et al.</i> (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed	LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, <i>et al.</i> (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of <i>Suaeda salsa</i> in the Estuary Area	WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i> (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant <i>Alisma orientale</i>	WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, <i>et al.</i> (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, <i>et al.</i> (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments	LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen	CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, <i>et al.</i> (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems	WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, <i>et al.</i> (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode	WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, <i>et al.</i> (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances	YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, <i>et al.</i> (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018	LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, <i>et al.</i> (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model	XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, <i>et al.</i> (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO ₂ and CH ₄ Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China	LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, <i>et al.</i> (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds	WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field	YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas	WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, <i>et al.</i> (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil	CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils	WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, <i>et al.</i> (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area	HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, <i>et al.</i> (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the <i>cblL</i> -Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China	WANG Rui, WU Xian, LI Gang, <i>et al.</i> (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, <i>et al.</i> (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, <i>et al.</i> (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, <i>et al.</i> (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, China	HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, <i>et al.</i> (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, <i>et al.</i> (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil	LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, <i>et al.</i> (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China	CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, <i>et al.</i> (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection	LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, <i>et al.</i> (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40	(5659)