

聚己内酯与陶粒系统强化反硝化研究

朱潇伟, 缪恒锋*, 阮文权

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以聚己内酯(PCL)和陶粒分别为固体碳源与生物膜载体,首先研究了PCL在湖水微生物与非生物作用下的释碳效果,并分析了其对反硝化脱氮的作用;其次考察了PCL与陶粒共混条件下的基于微生物固定化作用的反硝化增强效果。结果表明:在非生物条件下,PCL在前24 h内静态水解释碳速率($0.656 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$)较快,之后进入稳定释碳阶段,其后期稳定释碳速率为 $0.095 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$ 。在湖水微生物作用下,PCL的稳定释碳速率($0.286 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$)远高于非生物条件下静态实验平均释碳速率($0.123 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$),为后者的2.33倍,说明生物过程能够显著提高PCL中溶解性有机碳(DOC)的释放。在PCL作为固体碳源的反硝化系统中分别加入20%、50%和100%陶粒可以实现其稳定反硝化速率由原来的 $0.813 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ (空白组,不添加陶粒)上升为 $0.894 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 、 $1.015 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $1.056 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,表明陶粒的添加可以进一步强化系统的反硝化效果。对反应过程指标进行考察表明,系统不存在 NO_2^--N 的累积,但是可溶性微生物产物(SMP)具有上升趋势。

关键词:聚己内酯;固体碳源;反硝化;陶粒

中图分类号:X 703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1689(2018)02-0195-07

Enhanced Denitrification Performance by Addition of Polycaprolactone and Ceramsite

ZHU Xiaowei, MIAO Hengfeng*, RUAN Wenquan

(School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Polycaprolactone (PCL) and ceramsite were used as the solid denitrification carbon source and biofilm carrier respectively for the efficiency enhancement of denitrification. The performance of dissolved organic carbon (DOC) releasing of PCL as well as its roles in the denitrification process was investigated under microbial and amicrobic condition. Further research about the effect of ceramsite addition on denitrification efficiency was carried out by blending PCL with different dosages of ceramsite. Results showed that the DOC releasing rate was fast in the initial period (24 h) with the value of $0.656 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$, then became slow and stable ($0.095 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$), under amicrobic condition. However, the DOC releasing rate under microbial condition ($0.286 \text{ mg}/$

收稿日期: 2015-09-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07101-013, 2011ZX07301-002)。

* 通信作者: 缪恒锋(1980—),男,江苏江阴人,工学博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事环境生物技术、环境化学研究。

E-mail: hfmiao@jiangnan.edu.cn

引用本文: 朱潇伟, 缪恒锋, 阮文权. 聚己内酯与陶粒系统强化反硝化研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(2): 195-201.

(g·d)) was much faster than those under amicrobic condition (0.123 mg/(g·d)), manifesting a 1.33 times of enhancements. This indicated that biological processes could significantly increase the efficiency of DOC release from PCL. Moreover, addition of ceramsite to PCL could improve the denitrification performance. The addition of 20, 50 g and 100 g ceramsite to 100 g PCL led to the increase of denitrification rates from 0.813 mg/(L·h) (no addition) to 0.894 mg/(L·h), 1.015 mg/(L·h) and 1.056 mg/(L·h), respectively. In addition, no NO_2^- -N accumulation was observed during these processes, while a bit of soluble microbial products (SMP) accumulation was identified by Fluorescence EEM spectra.

Keywords: polycaprolactone, solid carbon source, denitrification, ceramsite

随着工农业的飞速发展以及人民生活水平的提高,地表水中硝酸盐氮(NO_3^- -N)污染日益严重,其对人体危害主要是通过转化为亚硝酸盐和亚硝胺而造成^[1-2]。目前去除地表水中硝酸盐氮通常采用生物法^[3],即在碳源充足情况下通过反硝化作用将 NO_3^- -N 最终还原为氮气(N_2)而彻底将氮素从水中去除^[4]。然而我国城市中地表水通常表现为低溶解性有机碳(DOC)、高营养盐的特点,所以碳源缺失就成为生物法处理地表水脱氮的主要矛盾。传统异养反硝化工艺常添加易被微生物利用的甲醇、乙酸钠、葡萄糖等可溶性碳源来提供电子供体强化该生物过程。但其存在不少缺点,比如当进水硝酸盐氮浓度波动时,精确控制液体碳源投加量而不造成溢出风险是一大难题。为了避免上述风险,以固体有机物同时作为反硝化碳源和微生物生长载体的方法近年来逐步得到认可,被称为“固相反硝化”^[5]。可生物降解聚合物(BDPs)如聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[6-8]常被作为固体碳源,但其较高的价格阻碍了实际的推广。随着社会对环境友好型材料的日益关注,BDPs 类物质将通过大量生产和技术革新,从而降低其使用成本。

聚己内酯(PCL)是以 ϵ -己内酯为原料合成的开环聚合物,是一种良好的固体碳源。多数以 PCL 作为固体碳源的研究都采用污泥作为接种物,如封羽涛等^[9]采用污水处理厂生物曝气池活性污泥作为接种物研究 PCL 填充床反应器,获得了良好的反硝化效果。活性污泥的优点是生物量大,接种时间短。但是作为实际处理地表水,引入额外的微生物菌群会引起出水质量的不稳定以及有危害接纳水体土

著微生物的风险^[10]。另外,为提高反硝化系统中的生物量,有研究者采用添加惰性载体的方法,如刘佳等^[11]在 PCL 与淀粉共混物中添加砾石,结果显示添加砾石能提高系统生物量并略微加快反硝化速率。相比较砾石,陶粒由于其内部有大量细密蜂窝状微孔,更易于附着微生物,而被广泛应用于地表水处理中^[12]。

本研究中以天然湖水作为接种物,比较性地研究固体碳源 PCL 在非生物与湖水微生物作用下的释碳性能,并通过在 PCL 中添加惰性载体陶粒,探究其对湖水反硝化脱氮效果的促进作用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用 PCL 为白色圆柱形颗粒,直径 1.0 mm,高约 2.5~3.0 mm,购自深圳光华伟业实业有限公司。所用陶粒粒径为 5.0 mm,密度为 2 200 kg/m³,比表面积为 6.0 cm²/g,孔隙率为 40%,使用前用去离子水冲洗 3 遍。反硝化接种物来自江南大学校内小蠡湖湖水。实验用湖水初始指标为: NO_3^- -N 1.20 mg/L,亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)0.14 mg/L,氨氮(NH_4^+ -N)0.81 mg/L,总磷(TP)0.05 mg/L,DOC 2.20 mg/L。反硝化所用实验配水在上述湖水基础上,添加 30.00 mg/L 或 50.00 mg/L 硝酸钾(KNO_3 ,以 NO_3^- -N 计)以及一定量的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,以 PO_4^{3-} -P 计)保证 N/P=5:1(质量比)。因试验方式为非动态批次实验,故本研究需添加高质量浓度 NO_3^- -N 以维持反应持续进行。

DELTA320 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品;TOC-VWP 测定仪,岛津企业管

理(中国)有限公司产品;F-7000型荧光分光光度计,日立高新技术公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 PCL 释碳性能研究 非生物作用碳源释放实验:将 20.00 g PCL 加入经 0.1 MPa、121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min 的 1 000 mL 去离子水中,于 25 °C 培养箱中密闭保存。定期取水样分析样品 DOC 值,并补回去离子水以维持 1 000 mL 容量。

生物作用碳源释放实验:将 20.00 g PCL 和 1 000 mL 湖水加入经 0.1 MPa、121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min 的锥形瓶中,并补充 30.00 mg/L NO_3^- -N,于 25 °C 培养箱中密闭反应,定期取水样分析样品的 DOC 与 NO_3^- -N 值。为保持实验体系中氮源充足,若测得 NO_3^- -N 低于 3.00 mg/L,再次添加 KNO_3 溶液使 NO_3^- -N 质量浓度为 30.00 mg/L,整个实验过程维持 1 000 mL 的容量。

1.2.2 PCL 脱氮研究 在 4 个 1 000 mL 的锥形瓶中分别加入 100 g PCL 颗粒,并分别加入 PCL 颗粒质量的 0%、20%、50%、100% 陶粒共混,以此分为 4 组,分别记为实验组 1(PCL)、实验组 2(PCL+20%陶粒)、实验组 3(PCL+50%陶粒)和实验组 4(PCL+100%陶粒)。并加入配有 30.00 mg/L NO_3^- -N 和 6.00 mg/L PO_4^{3-} -P 的 1 000 mL 湖水。密封后放入 25 °C 恒温培养箱中反应。鉴于陶粒对于 NO_3^- -N 吸附作用的惰性,以及实验条件设置的针对性(模拟实际原位处理情况,不设置震荡,同时不对 pH 和溶解氧(DO)加以控制),本实验未设置单独陶粒吸附对照组。实验中每当 NO_3^- -N 质量浓度低于 3.00 mg/L 时,换入 250 mL 湖水以去除悬浮颗粒,并补充 30.00 mg/L NO_3^- -N 维持驯化进行^[11]。

反应体系稳定后,为进一步研究反硝化性能,4 组实验体系中分别添加含有 50.00 mg/L NO_3^- -N、10.00 mg/L PO_4^{3-} -P 的反应液,定时取样测定稳定体系反硝化过程中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、DOC、pH 等指标。

1.3 分析方法

样品在测定前均经 0.45 μm 滤膜过滤, NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 分别使用酚二磺酸光度法(GB 7480-87)、N-(1-萘基)-乙二胺光度法(GB 7493-87)、纳氏试剂分光光度法(GB 7479-87)测定^[13],pH 使用 pH 计测定,DOC 使用 TOC 测定仪测定,三维荧光光谱使用荧光分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 PCL 释碳性能

PCL 在非生物与湖水微生物作用下的释碳对比情况如图 1 所示。

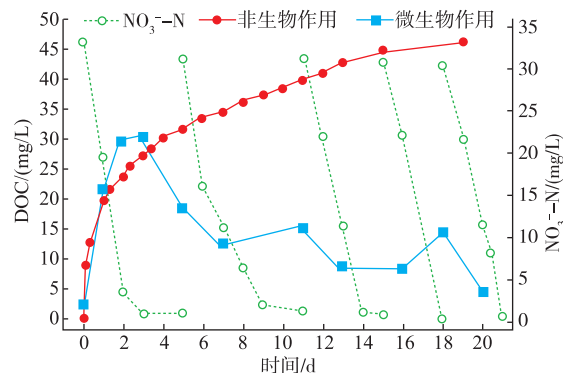
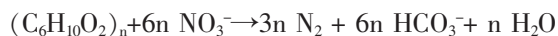


图 1 PCL 在湖水微生物与非生物作用下释碳效果

Fig. 1 DOC releasing performance of PCL under microbial and amicrobic conditions

PCL 在去离子水中非生物作用的静态释放实验显示,PCL 颗粒在 24 h 内迅速释碳,释碳速率达 $0.656 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$,之后进入稳定释碳阶段,整个释碳过程的平均释碳速率为 $0.123 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 。PCL 在实验初期释碳速率较快,这可能是因为 PCL 颗粒上无定形区和结晶区的边缘首先发生水解而释放出小分子物质^[14],使初始释碳量增加。24 h 后释碳速率放缓,并逐渐达到稳定缓释状态($0.095 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$)。与非生物作用不同,本研究中湖水微生物作用下的 DOC 变化过程分为释碳与耗碳 2 部分。释碳过程主要包括水解释碳与微生物分解 PCL 后释出;而耗碳过程主要通过湖水微生物的反硝化反应消耗,溶液中的 DO 氧化消耗。根据 DOC 质量平衡的计算方法^[15],以 PCL 为碳源的反硝化计量方程如下:



因实验相对密闭,换水而带入的 DO 影响很小,故计算中忽略 DO 对碳源的消耗。以 3 d 内稳定反硝化 30.00 mg/L NO_3^- -N 所需 DOC 量与反应结束后残留 DOC 量的加和计算可得,PCL 在湖水微生物反硝化反应中稳定释碳速率为 $0.286 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$,是静态实验总平均释碳速率的 2.33 倍,说明在存在湖水微生物情况下,有机物溶出主要来自微生物作用下固体碳源的降解。PCL 作为一种可生物降解聚合物,是良好的固体碳源,水中微生物会产生脂肪酶和水解酶作用于 PCL 而加速降解^[16]。反应第 3 天

后,DOC 值随着时间迅速下降,表明此时微生物利用碳源的速率大于碳源释放速率。之后系统的 DOC 值基本稳定在 4.5~15.0 mg/L 范围内。反应周期中第 11 天、18 天出现 DOC 质量浓度的略微上升,主要由于 NO_3^- -N 被消耗完,反硝化微生物因缺乏氮源无法进一步利用碳源,造成 DOC 质量浓度短暂上升。重新添加氮源后 DOC 值再次下降(第 13 天和 20 天),说明当氮源充足时,微生物能够通过持续反硝化过程消耗溶液中的 DOC,因此微生物作用实验组中仅在反应初期因固体碳源快速释放而导致 DOC 质量浓度较高,后续阶段中不存在 DOC 的明显累积,检测到最低 DOC 质量浓度仅为 4.5 mg/L。另一方面,基于微生物作用的碳源缓释过程,能够自身调节 DOC 的释放和利用,保证 DOC 质量浓度的平衡。且 PCL 作为良好的可生物降解聚合物,本身属于环境友好材料^[17],释放进入湖体中会被迅速消耗。因此在本实验中 PCL 展现出缓释碳源的特性,同时湖水微生物作用下能提供适量碳源而不造成二次污染。

2.2 PCL 与陶粒共混反硝化研究

对 PCL、PCL+20%陶粒、PCL+50%陶粒和 PCL+100%陶粒 4 组实验组分别进行驯化,当监测到体系最低反硝化速率保证维持在 30.00 mg/(L·d) 以上,即认为反应体系稳定。4 组实验经过 22 d 驯化过程达到稳定后,进行 PCL 与陶粒共混的反硝化效果研究。

2.2.1 NO_3^- -N 变化 4 组实验 NO_3^- -N 的反硝化效果如图 2 所示。过程呈现 2 个阶段,第一阶段为反应初始 5 h,此阶段反硝化速率较快;第二阶段为反应 5 h 后,此阶段反硝化速率逐渐变慢并且稳定。一般认为在碳源充足的情况下,反硝化反应为零级反

应,此时 NO_3^- -N 和 DOC 浓度不对反应速率造成影响。然而考虑到微生物利用碳源的有效性,Barnard^[18]提出反硝化反应速率与碳源物质的类别有关,反硝化细菌会优先利用挥发性脂肪酸与醇类等易生物降解物质,此时反硝化速率较快;其次再利用不溶性与难以利用的可溶性碳源,此时反硝化速率较低。在本实验中,初期存在快速反硝化阶段主要由于溶液中存在已溶出碳源;而随着可溶性碳源被逐渐利用完毕,此时微生物碳源主要来自于 PCL 以及 PCL 自身水解产生的部分易利用碳源,受到碳源释放速率和可利用性的限制,造成反硝化速率降低。

由于本研究主要分析 PCL 作为电子供体对于反硝化的作用,因此在实验过程中主要考察其第二阶段(利用 PCL 释放 DOC 进行反硝化阶段)。拟合第二阶段反硝化动力学方程如表 1 所示,其中 y 表示 NO_3^- -N 降解速率, t 表示反应时间。表 1 结果显示,4 组实验反应均为零级动力学反应, R^2 在 0.985~0.996 之间,拟合度好。通过反应动力学指数前系数比较各实验组反硝化速率,可以发现加入陶粒的实验组 2、3、4 的反硝化速率均高于空白组 1。实验所用 PCL 颗粒大多表面光滑,不易附着微生物,而添加的陶粒多微孔结构,易于附着微生物并形成生物膜。因此,添加陶粒可以实现系统内微生物量的提高。另外,发现随着陶粒添加量的提高,组 3 (+50%陶粒)和组 4 (+100%陶粒)间的反硝化速率差别很小,说明添加过量陶粒并不会明显提高反硝化效率,这可能是因为附着于陶粒表面微生物需要利用水中溶解性碳源生长,而固相反硝化体系中碳源为缓释碳源,释放到水中的碳源有限,所以无法再进一步提高反硝化速率。刘佳等^[19]在 PBS 与砾石混合的体系中发现过多添加砾石会使反硝化效率下降明显。本实验中未发现反作用,原因可能是与使用污泥的实验体系相比,本实验使用了湖水原位微生物,相对生物量较低,微生物合成细胞物质消耗有机质量不会过高,所以不会造成碳源明显缺乏而降低反硝化速率。

2.2.2 DOC 的变化 实验中 DOC 的变化如图 3 所示,在反应初期 4 组实验的 DOC 质量浓度由反应前残存的 15.32~18.92 mg/L 开始快速下降,说明此时反硝化反应的 DOC 消耗速率高于释碳速率。随着反应的进行,观察到 DOC 质量浓度略微上升,但是反硝化速率与初期快速反硝化相比却下降。由于

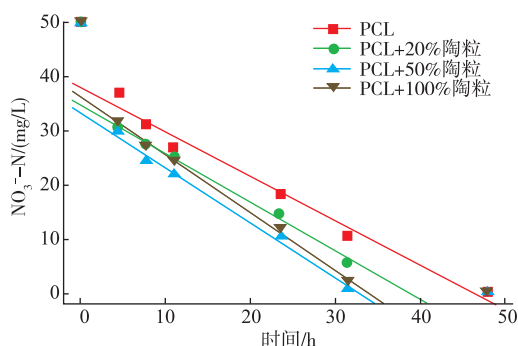


图 2 不同陶粒添加条件下的 PCL 反硝化性能

Fig. 2 Denitrification performance of PCL with different ceramsite additions

表 1 不同陶粒添加条件下的反硝化动力学方程

Table 1 Denitrification kinetic equations by different ceramsite additions

组别	反硝化动力学方程	R^2
1 (PCL)	$y = -0.813t + 37.706$	0.985
2 (PCL+20%陶粒)	$y = -0.894t + 34.435$	0.996
3 (PCL+50%陶粒)	$y = -1.015t + 33.091$	0.993
4 (PCL+100%陶粒)	$y = -1.056t + 35.845$	0.996

PCL作为一种高聚物,附着于其表面的微生物不是常规地从末端开始分解,而是随机断裂任意酯键产生溶解性单体或是二至五聚物^[16],与直接利用产生的可溶性多聚物相比,微生物更倾向于继续分解PCL产生单体作为碳源。而且微生物分解利用PCL的速率低于反应开始阶段微生物对溶出脂肪酸与醇类碳源的利用速率,导致反硝化速率降低。到了反应末期,反应液中 NO_3^- -N质量浓度降低,PCL被微生物利用的量减少,PCL的水解释碳导致DOC质量浓度稳定上升。释碳实验中未发现明显的DOC累积,这主要是因为本实验中氮源相对充足,微生物能够调节PCL的水解速率从而平衡体系的DOC质量浓度。尽管过程中会产生PCL水解产生的部分二至五聚物,但是也会在系统中不断进一步水解为单体而被迅速利用。

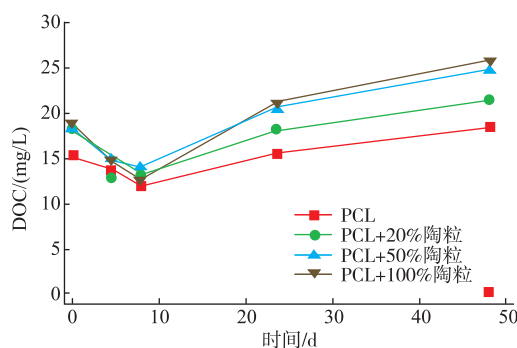
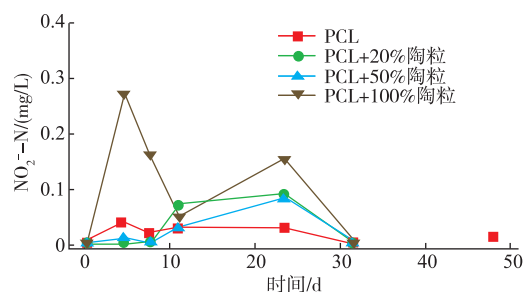


图 3 反硝化过程中 DOC 的变化

Fig. 3 Change of DOC during denitrification

2.2.3 NO_2^- -N 与 pH 的变化 NO_2^- -N 为 NO_3^- -N 反硝化的中间产物, NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 只需消耗 3 个电子,而完全还原为 N_2 则需要 5 个电子的,所以通常在碳源不足的情况下 NO_3^- -N 会被优先还原为 NO_2^- -N^[20]。在本实验中没有发现 NO_2^- -N 的明显累积,仅实验组 4 产生的 NO_2^- -N 质量浓度在实验初期(第 5 天)达到 0.28 mg/L,其他各组质量浓度在

整个反应期间都小于 0.10 mg/L。这主要是因为组 4 由于过量添加陶粒导致系统中微生物量较高,而所需的碳源供应相对不足而导致部分 NO_3^- -N 被还原为 NO_2^- -N。但从绝对数值来看,本实验中未发现明显的 NO_2^- -N 累积,且反应后期 NO_2^- -N 能够被完全去除。

图 4 反硝化过程中 NO_2^- -N 的变化Fig. 4 Change of NO_2^- -N during denitrification

反应开始前用 K_2HPO_4 溶液调整各组实验 pH 值为 7.5,如图 5 所示,随着反应进行,pH 值先上升后下降,最终各组 pH 值维持在 7.3~7.7 之间。相关研究表明,厌氧反硝化过程是一个产碱过程,会导致 pH 上升;然而有机质厌氧消化的第一个阶段(涉及到 PCL 的水解和酸化)会导致 pH 下降^[20]。本反应初始阶段,反硝化速率较快,释放的 DOC 被微生物作为碳源利用,故 pH 值因反硝化反应而上升;反应 24 h 后,随着 NO_3^- -N 质量浓度下降,反硝化效率的降低和水解酸化效率的提高使体系内 pH 逐渐下降,并根据系统微生物的调节趋于平衡。这与刘佳等^[11]以 PCL 与淀粉共聚物作为碳源的固相反硝化研究中发现的 pH 变化趋势吻合。

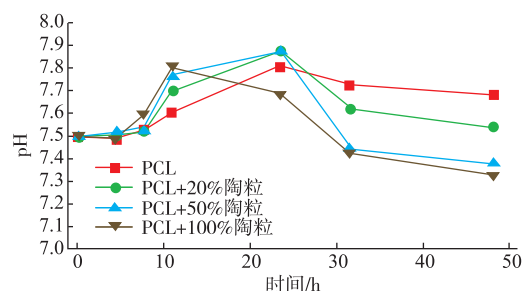


图 5 反硝化过程中 pH 的变化

Fig. 5 Change of pH during denitrification

2.2.4 三维荧光光谱分析 三维荧光光谱能够表征水中各种溶解性有机物的存在形式与含量,比如

城市污水中常见腐植酸类与类蛋白类^[22]。因 4 组实验仅反硝化速率不同,反应产物相似,故选取实验组 4 实验结束后的溶液作为出水以及湖水作为进水进行三维荧光分析比较。分析结果如图 6 所示,湖水进水(左图)存在一个 $E_x=345\text{ nm}$, $E_m=430\text{ nm}$ 的荧光峰,表现为腐殖酸类物质(大分子有机物);而反硝化出水(右图)该峰明显加强,另外在 $E_x=280\sim 290\text{ nm}$, $E_m=330\sim 360\text{ nm}$ 处出现一个较弱的荧光峰,表现为类蛋白类物质。这说明了反硝化过程会产生额外的有机物,除了 PCL 释放的大分子有机物外,还会富集部分由于微生物代谢产生的可溶性微生物产物(SMP)。张雪宁^[23]通过对序批式活性污泥法(SBR)系统研究发现 SMP 在碳源缺失时可被作为反硝化碳源,所以释放到环境中易于被微生物降解,不会对环境造成影响。

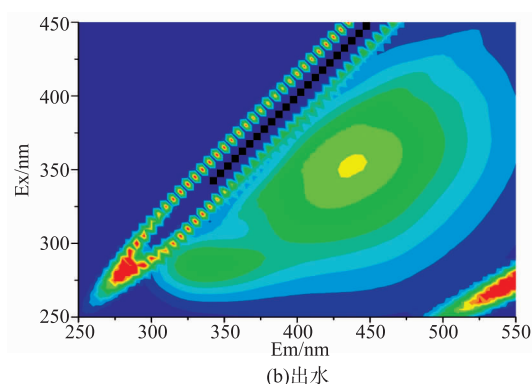
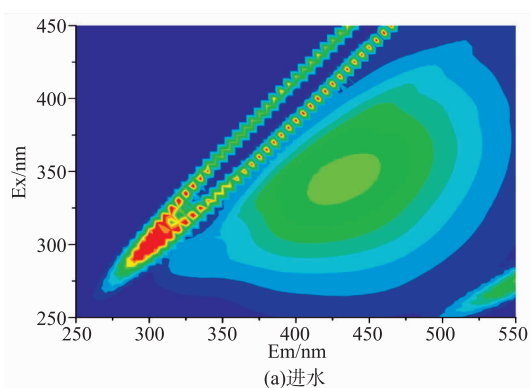


图 6 进出水三维荧光图

Fig. 6 Fluorescence EEM spectra of influent and effluent

3 结语

对 PCL 作为湖水反硝化碳源的释放性能和其与陶粒共混条件下的强化脱氮效果研究结果显示:PCL 稳定释碳主要依靠微生物作用下的水解反应,其稳定释碳速率($0.286\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$)为非生物条件下静态实验平均释碳速率($0.123\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{d})$)的 2.33 倍。微生物可以通过对于水解和反硝化作用的自身调节,保证体系 DOC 质量浓度的平衡。系统中添加适量陶粒可以增加体系内微生物量,进而增强反硝化速率。进一步对反硝化过程其他关键指标的分析发现,体系 pH 保证在合理范围内,不存在 NO_2^--N 的累积,尽管有部分 SMP 富集,但是能够实现系统的稳定运行。

参考文献:

- [1] ASLAN S, CAKICI H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1-2): 253-258.
- [2] KARANASIOS K A, VASILIADOU I A, PAVLOV S, et al. Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 20-37.
- [3] RIVETT M O, BUSS S R, MORGAN P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes[J]. *Water Research*, 2008, 42(16): 4215-4232.
- [4] HUANG H K, TSENG S K. Nitrate reduction by *Citrobacter diversus* under aerobic environment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 55(1): 90-94.
- [5] WANG Yun, ZHANG Xu, ZHANG Dayi, et al. Performance of slow-release organic carbon-source (SOC) materials for in-situ biological denitrification in groundwater[J]. *Environment Science*, 2008, 29(8): 2183-2188. (in Chinese)
- [6] WU C, TANG D, WANG Q, et al. Comparison of denitrification performances using PLA/starch with different mass ratios as carbon source[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 71(7): 1019-1025.
- [7] WU W, YANG L, WANG J. Denitrification using PBS as carbon source and biofilm support in a packed-bed bioreactor[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1): 333-339.
- [8] WU W, YANG F, YANG L. Biological denitrification with a novel biodegradable polymer as carbon source and biofilm carrier

- [J]. **Bioresource Technology**, 2012, 118(4): 136-140.
- [9] FENG Yutan, WU Weizhong. The comparison of nitrogen removal effect between biodegradable polymers of PCL and PBS in the low organic pollution water[J]. **Ecology and Environmental Sciences**, 2011, 20(6-7): 1127-1132. (in Chinese)
- [10] WANG X M, WANG J L. Nitrate removal from groundwater using solid-phase denitrification process without inoculating with external microorganisms[J]. **International Journal of Environmental Science & Technology**, 2013, 10(5): 955-960.
- [11] LIU Jia, SHEN Zhiqiang, ZHOU Yuexi, et al. Denitrification performance of PCL starch blends and gravel supported system[J]. **Research of Environmental Sciences**, 2014, 27(4): 441-446. (in Chinese)
- [12] ZHANG Huiping, CHEN Chang, HOU Wenhua, et al. Utilizing denitrifying bacteria immobilized with ceramsite to remove NO_3^- -N from landscape water[J]. **Research of Environmental Sciences**, 2013, 26(6): 684-688. (in Chinese)
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [14] CHEN Hongli, BEI Jianzhong, WANG Shenguo. Study on biodegradation behavior of PCL/PEO/PLA tri-component copolymer [J]. **Acta Polymerica Sinica**, 2000, 1(5): 626-235. (in Chinese)
- [15] TANG Lei, LI Peng, ZUO Jiane, et al. Advanced nitrogen removal using innovative denitrification biofilter with sustained-release carbon source material[J]. **Environment Science**, 2013, 34(9): 3526-3531. (in Chinese)
- [16] HONDA Y, OSAWA Z. Microbial denitrification of wastewater using biodegradable Polycaprolactone[J]. **Polymer Degradation & Stability**, 2002, 76(2): 321-327.
- [17] 董琪. 高直链淀粉醋酸酯合成及其与聚己内酯共混纤维的结构与性能[D]. 上海: 东华大学, 2004.
- [18] 汪大猷, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 223-230.
- [19] LIU Jia, SHEN Zhiqiang, Zhou Yuexi, et al. Denitrification performance of PBS as solid carbon source of denitrification [J]. **Environment Science**, 2014, 35(7): 2639-2644. (in Chinese)
- [20] YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Huiping, et al. Effect of C/N ratio on nitrite accumulation during denitrification process[J]. **Environment Science**, 2013, 34(4): 1416-1420. (in Chinese)
- [21] WAN Y, WU H, CAO X, et al. Compressive mechanical properties and biodegradability of porous poly (caprolactone)/chitosan scaffolds[J]. **Polymer Degradation & Stability**, 2008, 93(10): 1736-1741.
- [22] 刘小静. 地表饮用水源污染物的三维荧光特性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.
- [23] 张雪宁. 可溶性微生物产物的产生及其对反硝化的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

科技信息

欧盟修订冷冻肉串中磷酸盐类物质的使用条件

欧盟官方公报 2018 年 1 月 18 日消息, 1 月 17 日, 欧盟委员会发布法规(EU) 2018/74, 对欧盟议会和理事会 (EC) No 1333/2008 附件 II 中冷冻肉串中磷酸-磷酸盐-二, 三和多聚磷酸盐 (Phosphoric acid — phosphates — di-, tri- and polyphosphates) 使用条件进行修改, 允许在用早餐香肠或芬兰灰盐腌圣诞火腿等制成的冷冻肉串中使用磷酸-磷酸盐-二, 三和多聚磷酸盐 (E 338-452), 最大使用限量为 5000mg/kg, 该法规自官方公报发布后 20 日生效。

[信息来源] 国家质量监督检验检疫总局. 欧盟修订冷冻肉串中磷酸盐类物质的使用条件

[EB/OL]. (2018-1-20). <http://www.aqsiq.gov.cn/>