

黄铁矿/缓释碳源复合填料的脱氮效能及微生物机制

吴 培¹, 刘吉明², 王朝旭¹, 陈启斌^{2*}

(1. 太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600;

2. 太原理工大学土木工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 基于黄铁矿、聚己内酯与玉米芯独特的电子供体释放组合效应, 制备出 5 组不同配比下的三元复合填料; 在进水 C/N 比分别为 5、3、0 的条件下, 采用静态实验考察其脱氮性能及微生物机制。结果表明, 黄铁矿占比为 40% 的 Py40 组脱氮效能最佳。在 C/N=0 实验阶段, 其总氮 (TN) 的去除率稳定在 87% 左右, 出水化学需氧量 (COD) 与 SO_4^{2-} 浓度保持在 15 mg/L 和 80 mg/L 以下。微生物群落分析表明, 该复合填料生物膜富集了 Comamonadaceae、Ferruginibacter、SM1A02 等关键功能菌属, 并且周质硝酸盐还原酶 A/B (napA/B)、醌氧化还原酶 (sqr) 等氮硫代谢功能基因相对丰度较高, 有利于构建并驱动混合营养反硝化脱氮过程。

关键词: 低 C/N 比废水; 复合填料; 混合营养反硝化; 脱氮效能; 配比

中图分类号: X703; TQ085

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0130-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.023

Denitrification performance and microbial mechanism of pyrite/slow-release carbon source composite filler

WU Pei¹, LIU Ji-ming², WANG Chao-xu¹, CHEN Qi-bin^{2*}

(1. College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Based on the synergistic electron-donating effect of pyrite, polycaprolactone (PCL), and corncob as slow-release carbon sources, five groups of ternary composite fillers with different ratios were prepared. Batch experiments were conducted to investigate the denitrification performance and microbial mechanism under influent C/N ratios of 5, 3, and 0. The results show that the Py40 group with 40% pyrite exhibits the best denitrification efficiency. At a C/N ratio of 0, the total nitrogen (TN) removal efficiency remains stable at approximately 87%, and the effluent COD and SO_4^{2-} concentrations are below 15 mg/L and 80 mg/L, respectively. Microbial community analysis indicates that the biofilm of the composite filler is enriched with key functional genera such as Comamonadaceae, Ferruginibacter, and SM1A02. Meanwhile, the high relative abundances of nitrogen and sulfur metabolism genes, including napA/B and sqr facilitate the establishment and driving of mixotrophic denitrification.

Key words: low C/N ratio wastewater; composite fillers; mixotrophic denitrification; denitrification efficiency; ratio

近年来,人工湿地技术常被应用于城镇污水厂尾水的深度处理领域。通过在人工湿地填料层中分层填充有机和无机电子供体,或采用复合电子供体填料构建混合营养反硝化系统强化脱氮效能,已成为该研究领域的重要方向之一^[1]。其中,采用硫与可生物降解碳源制备的复合填料开展人工湿地的强化脱氮研究取得了积极成果。相关研究表明,基于单质硫(S^0)与聚己内酯(PCL)热熔复合制备的 S^0 -PCL复合填料构建出的异养与硫自养反硝化耦合系统能够有效提升低 C/N 比废水的脱氮效果,并能平

衡系统的碱度以及减少亚硝酸盐的积累^[2];将黄铁矿与羟基丁酸-戊酸共聚酯(PHBV)通过高温熔融制备的新型复合材料,同样能通过混合营养反硝化系统的构建,显著提升低 C/N 比废水的氮磷同步去除效果,还能通过硫酸盐还原等过程有效降低硫酸盐的积累^[3];亦有研究基于单质硫、菱铁矿与石蜡制备的一体化复合填料,可高效实现硫自养反硝化同步脱氮除磷,兼具良好机械稳定性与长期运行性能,为污水处理厂二级出水的深度处理提供了新型功能材料支撑^[4]。

收稿日期:2026-04-27;修回日期:2026-06-12

基金项目:山西省重点研发计划项目(202402090301022)

作者简介:吴培(1998-),男,硕士生,研究方向为尾水人工湿地脱氮,wpcheer@163.com;陈启斌(1972-),男,博士,副教授,研究方向为人工湿地技术、低碳污水处理技术,通讯联系人,chenqibin@tyut.edu.cn。

现有混合营养反硝化系统中的复合填料制备及应用性研究多集中于由硫源与农业废弃物(或可生物降解碳源)构成的“硫+碳”二元复合系统,其在实际工程应用中显现出明显的局限性。一方面,以天然农业废弃物作为碳源的复合填料在系统运行初期出现碳源快速释放的现象,导致人工湿地出水化学需氧量(COD)的超标,并且运行后期碳源释放能力迅速衰减,难以维持长效脱氮能力^[5-6];另一方面,可生物降解的合成高分子填料虽具备长效稳定释碳的优势,但其初期释碳迟缓,加之材料表面相对致密,不利于脱氮微生物的快速附着与生长。

黄铁矿(FeS_2)是硫自养反硝化脱氮系统中应用较广的一类电子供体^[7],基于PCL和玉米芯分别具有的长效缓释性能、高孔隙率与快速释碳特征^[8],制备“黄铁矿-玉米芯-PCL”三元复合电子供体型填料。鉴于复合填料中各类组分的配比对脱氮系统效能的直接影响^[3],拟在进水C/N比分别为5、3和0的条件下,开展不同配比下制备的5种复合填料静态实验研究,系统评估其脱氮性能及副产物演变特征并结合复合填料生物膜微生物群落与功能基因特征,确定复合填料的最佳配比,为相关研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

实验所用黄铁矿粒径为4~8 mm;聚己内酯(PCL,分子量 5×10^4)粒径为3~4 mm;玉米芯粒径10~20 mm。此外,用于配制模拟废水的 CH_3COONa 、 KNO_3 、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 、 NaHCO_3 等化学试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 实验材料预处理

黄铁矿采用5% HCl溶液浸泡酸洗,随后用去离子水冲洗至pH达到 7.0 ± 0.5 ,经风干后备用^[9];PCL则通过1:10固液比与1% NaOH溶液混合,于95℃水浴条件下处理1 h,随后用去离子水洗涤至中性,烘干并研磨成粉备用^[10]。

1.2.2 复合填料制备

按表1所示质量分数称取黄铁矿、PCL和玉米芯粉末,于120℃加热15 min至PCL完全熔融后,机械搅拌5 min使各组分混合均匀;待系统冷却至可塑状态后进行手工造粒,制得粒径为13~18 mm的球形复合填料。其中,Py35、Py40、Py45、Py50和Py55分别表示复合填料中黄铁矿的质量分数为

35%、40%、45%、50%和55%。

表1 复合填料的配比组成

填料名称	黄铁矿/%	PCL/%	玉米芯/%	粒径/mm
Py35	35	56	9	13~18
Py40	40	53	7	
Py45	45	48	7	
Py50	50	45	5	
Py55	55	40	5	

1.2.3 接种污泥及实验用水

接种污泥取自山西省晋中市某城镇污水处理厂缺氧池,其MLSS为4 500 mg/L。实验用水参照我国城镇污水处理厂二级出水低C/N比、高硝态氮的水质特征,采用上述化学试剂人工配制而成,并按比例投加微量元素^[11]。

1.2.4 反应器启动与运行

实验以250 mL锥形瓶作为反应器,并采用Parafilm封口膜密封。每瓶分别加入135 mL模拟废水、75 g复合填料及15 mL接种污泥^[3]。随后置于25℃、120 r/min的恒温摇床中培养。

实验分为挂膜阶段和稳定运行阶段。挂膜阶段为0~60 d,每3 d换水1次。待出水 NO_3^- -N稳定低于1 mg/L后,进入稳定运行阶段。稳定运行阶段共76 d,每2 d换水1次,其中C/N=5、3和0条件下分别运行20 d。各阶段切换时,为保证系统对新进水条件的适应,每进入下一个运行阶段后先培养8 d,再开始进行该阶段水质指标检测与结果统计。稳定运行阶段各阶段进水条件见表2。

表2 各阶段实验进水水质

阶段	运行时间/ d	C/N	TN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
I	60~80	5	12.17 ± 1.42	51.73 ± 0.96	7.48 ± 0.15
II	88~108	3	12.08 ± 0.34	29.41 ± 0.79	7.73 ± 0.38
III	116~136	0	11.86 ± 1.28	0	7.96 ± 0.08

1.3 检测与分析

本研究待填料挂膜完成(第60 d)后开始进行常规水质监测,具体分析方法见表3。实验结束后,选取脱氮性能最优组的填料进行扫描电子显微镜(SEM)表征;同时,采集各组填料表面的生物膜样本,委托上海美吉生物医药科技有限公司完成DNA提取、PCR扩增与Illumina高通量测序,并基于PICRUSt2软件开展微生物代谢功能预测分析。

表3 水质指标及测试方法

水质指标	测试方法
化学需氧量(COD)	快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007)
总氮(TN)	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)
硝态氮(NO_3^- -N)	紫外分光光度法(HJ/T 346—2007)
氨氮(NH_4^+ -N)	纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)
亚硝态氮(NO_2^- -N)	分光光度法(GB 7493—87)
硫酸根(SO_4^{2-})	铬酸钡分光光度法 HJ/T 342—2007
酸碱度(pH)	pH测定仪 FE28-CN
溶解氧(DO)	DO测定仪 JPBj-608

2 结果与讨论

2.1 氮的去除与转化

2.1.1 TN 的去除

各系统在不同进水 C/N 比条件下的脱氮性能如图 1 所示。随着进水 C/N 比由 5 逐步降至 0, 各组总氮(TN)去除率整体呈现先缓慢下降、后有所回升的变化趋势。碳源充足阶段, 各系统 TN 去除率均维持在较高水平, 稳定在 84% 以上; 当进水 C/N 比降至 3 时, 进水有机碳源不足促使自养反硝化菌群逐步富集, 系统内的异养微生物转而利用复合填料释放的内源碳源。然而, 受固相碳源水解速率慢、生物利用率低限制, 系统整体的反硝化反应速率较第一阶段有所减缓, 导致 TN 去除率呈现小幅下降趋势。进入第Ⅲ阶段后, 各组脱氮性能反而明显回升, 稳定运行阶段 TN 去除率均恢复至 80% 以上。尽管该阶段未额外投加碳源, 系统脱氮效果仍较第Ⅱ阶段有所提升。同步水质监测结果表明, 此阶段出水 SO_4^{2-} 浓度显著升高, 说明在低 C/N 比条件下, 系统内自养反硝化过程占比逐步提高, 微生物可依托填料内源缓释碳源与黄铁矿共同驱动混合营养型反硝化脱氮, 进而有效提升脱氮效率。

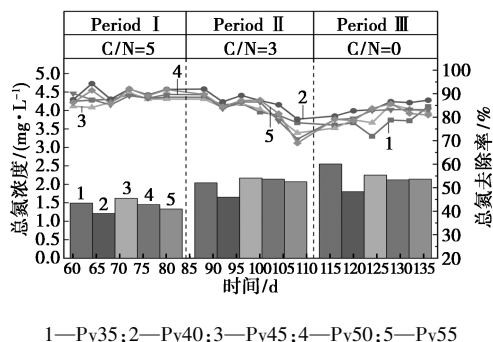
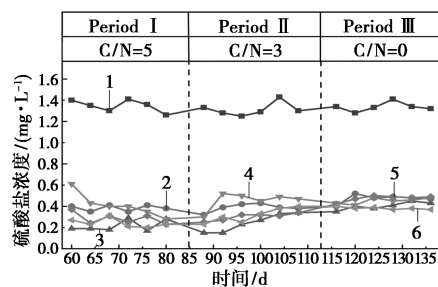


图1 各阶段 TN 出水浓度与去除率

5 组实验系统中, Py40 组呈现出最优的脱氮效能。该组 3 个阶段的 TN 平均出水浓度均处于各组最低水平, 依次为 1.50、1.80 mg/L 和 1.80 mg/L。其中, 第Ⅰ阶段 TN 最高去除率达 94.29%; 第Ⅱ阶段与第Ⅲ阶段亦始终保持 5 组中的最高去除率, 且第Ⅲ阶段稳定运行后, 最高去除率仍可达 87.24%。

2.1.2 氮素转化特征

NO_3^- -N 作为进水 TN 的主要形态, 其去除趋势与 TN 基本一致, 表明 NO_3^- -N 还原是系统脱氮的主要途径^[12]。随着进水 C/N 比降低, 出水氨氮(NH_4^+ -N) 浓度略有升高, 但始终低于 0.5 mg/L (图 2), 可能与硫自养反硝化产生的弱酸性环境对硝化作用的抑制以及生物膜致密化对溶解氧(DO)扩散的限制有关^[13]。试验过程中未观察到亚硝酸盐氮(NO_2^- -N) 的明显积累, 说明系统内反硝化过程较为顺畅, 氮素转化路径保持稳定, 进一步表明三元复合填料在低碳条件下仍具有良好的脱氮稳定性和应用潜力^[14]。

图2 各阶段 NH_4^+ -N 出水浓度变化

2.2 副产物分析

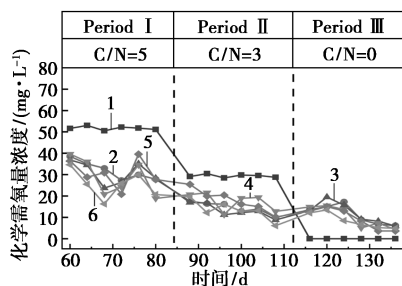
2.2.1 出水 COD 变化特征

在整个运行周期内, 各反应器出水 COD 浓度均显著低于进水, 并随进水 C/N 比降低呈整体下降趋势[图 3(a)]。运行初期, 出水 COD 稳定在 20~40 mg/L 范围内, 表明复合填料释放的有机物未在系统内明显积累。随着外加碳源逐步减少, 出水 COD 仍维持在较低水平。进入无外加碳源阶段后, 出水 COD 进一步降至 15 mg/L 以下, 系统处于低碳环境, 既避免出水 COD 超标, 也为黄铁矿自养反硝化提供了适宜条件。

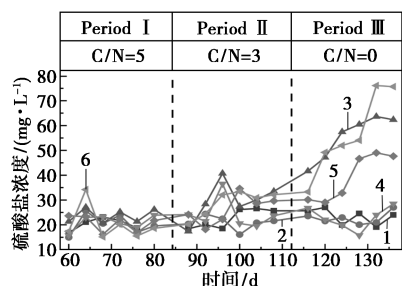
2.2.2 出水 SO_4^{2-} 变化特征

各系统出水 SO_4^{2-} 浓度随运行阶段的推进呈逐步升高趋势[图 3(b)]。在第Ⅰ阶段, 各组 SO_4^{2-} 浓度均维持在 10~30 mg/L 的较低水平; 进入第Ⅱ、Ⅲ阶段后开始显著上升, 其中 Py40 和 Py55 组的增幅

最为明显,第 136 d 时,其浓度分别为 62.34 mg/L 和 75.67 mg/L。这一变化趋势表明,出水 SO_4^{2-} 浓度随进水 C/N 比降低显著升高,表明黄铁矿驱动硫自养反硝化逐步增强^[2];结合 TN 去除率回升结果,证实系统在无外加碳源条件下形成自养异养协同的混合营养反硝化模式。尽管 SO_4^{2-} 的生成量有所增加,但各组的出水浓度均被控制在 80 mg/L 以下,表明副产物释放可控。



(a) COD 浓度变化

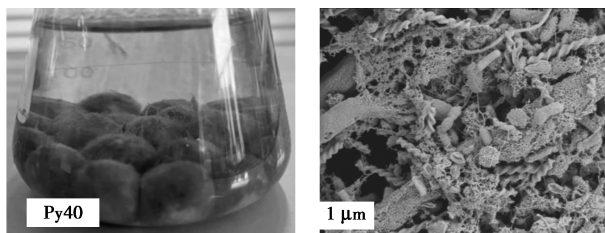
(b) SO_4^{2-} 浓度变化

1—进水;2—Py35;3—Py40;4—Py45;5—Py50;6—Py55

图 3 各阶段副产物浓度变化

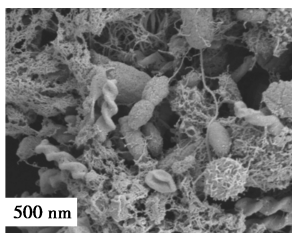
2.3 Py40 生物膜的表面形貌特征

选取脱氮效能最优的 Py40 组填料进行生物膜表面形貌表征(图 4)。观察发现,Py40 组填料表面



(a) 表观形态

(b) 1 μm 扫描电镜图



(c) 500 nm 扫描电镜图

图 4 Py40 表观形态与表面扫描电镜

形成了均匀致密的棕褐色生物膜,表明该复合填料具有优异的微生物附着与富集能力。这主要归因于玉米芯组分提供的多孔粗糙结构,为微生物的初期附着与生长繁殖提供了良好生境。SEM 结果显示,填料表面生物膜结构致密,包含螺旋状、杆状、球状及丝状等多种形态的微生物,说明其表面已形成结构稳定、物种多样的微生物群落。结合相关研究推测,部分杆状、螺旋状及丝状菌体可能涉及氮素转化、有机物降解及生物膜骨架维持,为系统高效脱氮提供了生物学基础^[15]。

2.4 微生物群落分析

2.4.1 微生物群落多样性

微生物多样性是反映群落稳定性与功能潜力的核心指标。测序结果显示,各组样品的 Shannon 指数依次为 Py40(4.91) > Py55(4.78) > Py35(4.64) > Py50(4.35) > Py45(4.21), Simpson 指数呈相反趋势,表明 Py40 复合填料表面生物膜的微生物多样性最高、群落结构最稳定。这与该组最优的脱氮效能高度契合。高多样性群落可通过功能互补提升系统对 C/N 比波动的适应性,而 Py40 的最优配比恰好为微生物提供了适宜的碳硫源和微环境,有效促进了各类功能菌的协同富集。

2.4.2 微生物群落结构

在门水平上,各系统微生物群落均以 Pseudomonadota、Bacteroidota、Acidobacteriota、Chloroflexota、Armatimonadota 和 Planctomycetota 等为主要优势菌门,这些核心菌门被证实广泛参与了系统内的有机物降解及氮、硫元素循环过程。其中,Pseudomonadota(29.3%~40.6%)在各组中均处于核心主导地位,且在 Py40 组中相对丰度最高(40.6%)。该菌门下富集了大量具有反硝化潜能的微生物,是驱动系统脱氮的关键菌群^[16]。同时,Acidobacteriota(9.9%~28.6%)在复杂有机质转化及系统稳定性维持中发挥重要作用^[17]。Bacteroidota(9.4%~20.6%)具有降解高分子化合物为简单有机物的能力,参与玉米芯及 PCL 降解转化,从而为异养反硝化过程持续提供可利用碳源;Chloroflexota(7.4%~12.2%)则与碳、硫循环及生物膜结构维持密切相关^[18]。与此同时,Armatimonadota(1.0%~14.7%)和 Planctomycetota(1.2%~5.5%)虽然相对丰度较低,但它们在多元循环中的潜在作用,有效增强了微生物群落的功能多样性与生态稳定性^[19-20]。

微生物群落在属水平上分析结果见图 5。各系统优势菌属分布较为分散,未形成绝对占优的单一

菌属,表明系统内微生物群落具有较高的多样性和功能复杂性。在各系统中,Bradyrhizobium、Fimbrimonadaceae、Blastocatellaceae、A4b、OLB12、Chitinophagaceae 和 Ferruginibacter 为主要优势菌属。已有研究表明,Bradyrhizobium 可参与系统内无机氮转化,其部分菌株具有反硝化潜力,在氮素循环过程中发挥重要作用^[21];Fimbrimonadaceae 和 Ferruginibacter 具备分解复杂有机质的能力,能够促进玉米芯和 PCL 等固体碳源逐步降解,转化为小分子有机物,为异养反硝化过程持续提供电子供体和碳源^[22-23];OLB12 和 Chitinophagaceae 则在低 C/N 比条件下表现出较强的环境适应性,并可参与氮素转化过程,对维持系统脱氮功能的稳定运行具有积极作用^[24-25]。

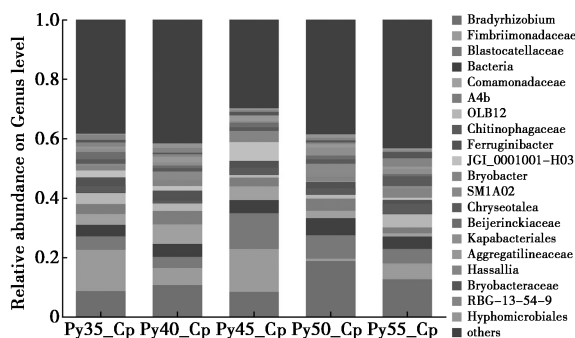


图 5 各样本微生物群落属水平相对丰度

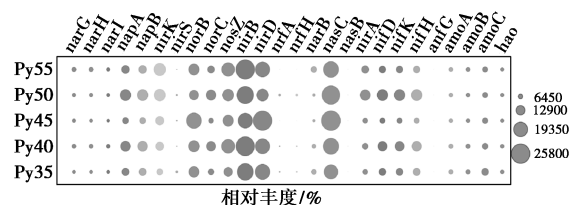
与其他系统相比,Py40 组中多个关键功能菌属呈现出更明显的富集特征。其中,Comamonadaceae 的相对丰度最高,为 6.5%;同时,Ferruginibacter 和 SM1A02 在该组中的相对丰度也分别达到 3.25% 和 3.15%。这些分别与碳源降解、氮素转化及生物膜维持相关的功能菌群在 Py40 系统中实现了协同富集,为系统稳定高效脱氮提供了微生物学基础,从而在微生物群落结构层面,解释了该系统在不同 C/N 比条件下均表现出最优脱氮效能的原因^[26]。

2.4.3 微生物功能基因预测

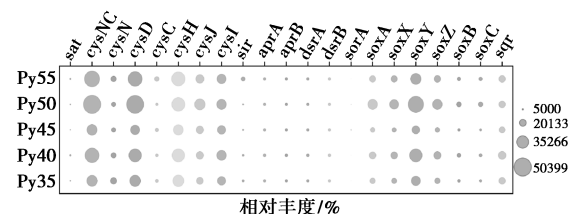
各系统内,编码反硝化功能酶的基因在相对丰度与多样性上均显著高于硝化相关基因[图 6 (a)]。虽然编码硝酸盐还原酶的 narG、narH、narI 在各组中丰度相近,但均显著低于周质硝酸盐还原酶基因 napA 和 napB。其主要原因在于,各系统 DO 浓度大于 1 mg/L,呈微氧状态,从而促进 napA 和 napB 差异化的富集,使其成为主导硝酸盐还原的关键功能基因,为系统中 NO_3^- -N 的高效还原提供了分子基础^[27]。对比不同填料系统发现,Py40 组与 Py50 组的 napA 和 napB 丰度在 5 组中最高,然而,

Py50 组的整体脱氮效能低于 Py40 组,这表明功能基因的高丰度并不一定意味着其在转录及翻译水平的高表达。编码亚硝酸盐还原酶的 nirK 等基因相对丰度较高,可有效避免 NO_2^- -N 过度积累;同时,黄铁矿的投加可显著提升该基因的相对丰度,进一步强化亚硝酸盐转化过程。此外,norB、norC 和 norZ 均呈高丰度表达,其编码酶可催化氮氧化物向气态氮转化,是系统实现最终脱氮的关键基因。

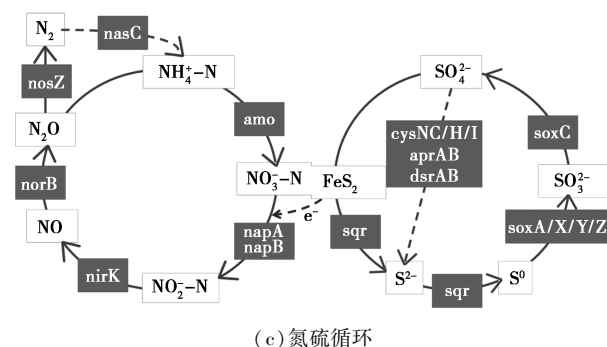
系统内硫循环相关功能基因的丰度分布如图 6 (b)所示。其中,硫脲还原酶基因(sqr)在各组中均表现出较高的相对丰度,且在 Py40 组中最高,表明该系统具有更强的硫化物氧化潜力,从而为硫自养反硝化过程保障了充足的初始电子。同时,硫氧化酶(Sox)基因簇(soxA、soxX、soxY、soxZ)的显著富集证实,系统内微生物群落具备将单质硫进一步深度氧化为硫酸盐的能力,成功驱动了硫素的级联转化^[28]。值得注意的是,腺苷酰硫酸激酶(cysNC)、磷酸腺苷磷酸硫酸还原酶基因(cysH)、亚硫酸盐还原酶 α 亚基基因(cysJ)及(cysI)等硫酸盐同化还原关键基因同样呈现高丰度态势,这揭示了微生物可通过同化途径将部分硫酸盐转化为细胞生物合成所



(a) 氮功能基因



(b) 硫功能基因



(c) 氮硫循环

图 6 氮硫代谢基因的相对丰度分布及其循环

必需的硫源。该代谢机制不仅支撑了微生物的生长繁衍,更对维持体系内硫元素的动态代谢平衡发挥了关键的缓冲作用[图 6(c)]。

3 结论

(1)“黄铁矿+玉米芯+PCL”三元复合电子供体型填料均可实现低 C/N 比废水的有效脱氮。其中,Py40 组复合填料的综合效能最优。在 C/N=0 条件下,系统成功构建了自养-异养协同的混合营养反硝化模式,TN 最高去除率达 87.24%,脱氮效能稳定。同时,出水 COD(<15 mg/L)与 SO_4^{2-} 浓度(<80 mg/L)均维持在较低水平,在强化脱氮的同时实现了副产物的有效控制,有效规避了二次污染风险。

(2)Py40 组复合填料表面形成了均匀致密的生物膜,且表现出最高的微生物群落多样性。该混合营养反硝化系统实现了优势功能菌属 Comamonadaceae(6.50%)、Ferruginibacter(3.25%)和 SM1A02(3.15%)的显著富集,同时 napA、napB 和 sqr 等氮硫代谢关键功能基因保持了较高的相对丰度,有利于构建并驱动混合营养反硝化脱氮过程。

(3)黄铁矿/玉米芯/PCL 三元复合填料在低 C/N 比废水深度脱氮领域具有广阔的应用前景。后续研究应将优选出的复合填料应用于尾水人工湿地处理系统,通过考察填料物理结构的稳定性、抗冲击负荷能力、脱氮效能和微生物机制,综合评估其工程化应用的可行性。

参考文献

- [1] Chu Y, Liu W, Tan Q, *et al.* Vertical-flow constructed wetland based on pyrite intensification: Mixotrophic denitrification performance and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126710.
- [2] Tang L, Li J, Li Y, *et al.* Mixotrophic denitrification processes based on composite filler for low carbon/nitrogen wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131781.
- [3] Zhou Q, Jia L, Li Y, *et al.* Strengthening in microbiota dynamics and C, N, S transformation induced by novel synthesized pyrite/PHBV composites for advanced nitrogen and phosphate removal: Overlooked sulfate reduction process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142315.
- [4] Pei C, Li B, Li X, *et al.* Preparation and optimization of sulfur ferrous inorganic carbon composite filler for autotrophic denitrification nitrogen and phosphorus removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 371: 123181.
- [5] Ling Y, Yan G, Wang H, *et al.* Release mechanism, secondary pollutants and denitrification performance comparison of six kinds of agricultural wastes as solid carbon sources for nitrate removal[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(10): 5257.
- [6] Torrentó C, Urmeneta J, Otero N, *et al.* Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate-contaminated aquifer after addition of pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1/2): 90-101.
- [7] Pang Y, Wang J. Insight into the mechanism of chemoautotrophic denitrification using pyrite (FeS_2) as electron donor[J]. *Bioresour Technol*, 2020, 318: 124105.
- [8] Cui H, Feng Y, Lu W, *et al.* Effect of hydraulic retention time on denitrification performance and microbial communities of solid-phase denitrifying reactors using polycaprolactone/corn cob composite[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 205: 116559.
- [9] Zhu Y, Di Capua F, Li D, *et al.* Enhancement and mechanisms of micron-pyrite driven autotrophic denitrification with different pre-treatments for treating organic-limited waters[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136306.
- [10] Wakudkar H, Sahu P. Insight of biopolymeric degradation and kinetic triplets of corn cob and its biochar using thermogravimetric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2025, 748: 179990.
- [11] 史旋. 硫自养/异养反硝化协同脱氮运行效能及作用机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [12] Li Y, Han Q, Li B. Engineering-scale application of sulfur-driven autotrophic denitrification wetland for advanced treatment of municipal tailwater[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 379: 129035.
- [13] Cho K H, Kim J O, Kang S, *et al.* Achieving enhanced nitrification in communities of nitrifying bacteria in full-scale wastewater treatment plants via optimal temperature and pH[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 697-703.
- [14] Kuypers M M, Marchant H K, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(5): 263-276.
- [15] Brown G C. Nitric oxide regulates mitochondrial respiration and cell functions by inhibiting cytochrome oxidase[J]. *FEBS Letters*, 1995, 369(2/3): 136-139.
- [16] Song Z, Zhang Y, Zhao M, *et al.* Study on the impact resistance performance of zeolite sphere substrate on simultaneous nitrification-denitrification process in sequencing batch biofilm reactor biofilm system: Effects of the C/N ratio[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 119823.
- [17] Zhu W, Tang Z, Peng G, *et al.* Deciphering the response of heterotrophic, autotrophic and mixotrophic denitrification to enrofloxacin stress: Performance, denitrifying community and antibiotic resistance genes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140119.
- [18] Wiegand S, Sobol M, Schnepf-Pesch L K, *et al.* Taxonomic re-classification and expansion of the phylum Chloroflexota based on over 5000 genomes and metagenome-assembled genomes[J]. *Microorganisms*, 2023, 11(10): 2612.
- [19] Sha H, Song X, Al-Dhabi N A, *et al.* Effects of biochar layer position on treatment performance and microbial community in subsurface flow constructed wetlands for removal of cadmium and lead[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 394: 130194.
- [20] Wang G, Yu G, Chi T, *et al.* Insights into the enhanced effect of biochar on cadmium removal in vertical flow constructed wetlands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130148.

(下转第 149 页)

Chemistry B, 2024, 12(34):8321–8334.

- [14] Pathak K, Misra S K, Sehgal A, *et al.* Biomedical applications of quaternized chitosan[J]. *Polymers*, 2021, 13(15):2514.
- [15] Javed N, Hanif A, Butt M S. From staples to biodegradable solutions; AZ31 magnesium alloy sutures with dual-layer PAA-chitosan coating for intestinal anastomosis[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 315:144162.
- [16] Al-Baadani M A, Cai K, Luo H, *et al.* In situ synthesized Van-ZIF-8 functionalized electrospun PCL membrane with pH-responsive dual functionality for oral guided bone regeneration[J]. *Journal of Materials Science; Materials in Medicine*, 2026, 37(1):22.
- [17] Liu X, Zhan J, Zhong J, *et al.* Multifunctional nanocomposite hydrogels based on ZIF-8 for healing bacteria-infected wounds[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(14):6907–6919.
- [18] Su Y, Wang J, Wang Y, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-8 as a pH-responsive smart targeted release nanoplatform for antibacterial therapy and wound regeneration[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2025, 20(19):e00582.
- [19] Liu S, Low Z X, Xie Z, *et al.* TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: A renewable nanomaterial for environmental and energy applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(7):2001180.
- [20] Zhao Y, Gao Y, Shen Z, *et al.* Enhancing wound recovery: A self-gelling powder for improved hemostasis and healing[J]. *Polymers*, 2024, 16(13):1795.
- [21] 黄有诚, 史珺, 孔晨光, 等. 基于纤维素膜的聚乙烯醇基抗溶胀水凝胶柔性传感材料的制备及性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2024, 32(3):13–19.
- [22] 赵小亮, 王宝忠, 康兴兴, 等. 羧甲基壳聚糖/黄芪多糖水凝胶的制备及性能表征[J]. *时珍国医国药*, 2024, 35(2):344–348.
- [23] Lin Y, Xu J, Gao X. Development of antioxidant sodium alginate gel beads encapsulating curcumin/gum Arabic/gelatin microcapsules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 152:109901.
- [24] 戴雅婷, 韩泽奎, 汝晓娜, 等. 聚醚酰亚胺为载体的 Ce-Ag-ZnO 复合涂层改性 PEEK 成骨及抗菌性能的研究[J]. *中国口腔种植学杂志*, 2025, 30(1):54–61.
- [25] 刘智金, 章健, 甘琳, 等. 多巴胺改性水凝胶荷载顺铂抑制 KRAS 突变肺癌细胞增殖的研究[J]. *现代肿瘤医学*, 2024, 32(14):2506–2511. ■

(上接第 135 页)

- [21] Jia W, Yang Y, Yang L, *et al.* High-efficient nitrogen removal and its microbiological mechanism of a novel carbon self-sufficient constructed wetland[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775:145901.
- [22] Liu X, Xiao C, Hu J, *et al.* Influence of nitrogen loading on the performance of partial nitrification processes and the evolution of microbial communities[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2024, 41(5):584–593.
- [23] Zhang Z, Xu C, Zhong D, *et al.* Enhanced nitrogen removal of coal pyrolysis wastewater with low COD to nitrogen ratio by partial nitrification-denitrification bioprocess assisted with polycaprolactone[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(21):21655–21667.
- [24] Tian Z, Xiong Y, Li G, *et al.* Food wastewater treatment using a hybrid biofilm reactor: Nutrient removal performance and functional microorganisms on filler biofilm and suspended sludge[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(31):22470–22479.
- [25] Liu J, Yuan Y, Li B, *et al.* Enhanced nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in an anaerobic-aerobic-anoxic sequencing batch reactor with sludge fermentation products as carbon source[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244:1158–1165.
- [26] Xin X, Cao X, Wang Z. Integrated effects of operational temperature, HRT, and influent ammonium concentration on a CANON coupling with denitrification process treating for digested piggery wastewater: Performance and microbial community[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2023, 46(1):1–13.
- [27] Lou L, Lou H, Fang J, *et al.* The advance of heterotrophic nitrification aerobic denitrification microorganisms in wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2023, 22:101495.
- [28] Zhan Y, Jiao X, Hu W, *et al.* Iron-bearing minerals maifanite and limonite enhance sulfur-based autotrophic denitrification via a dual-function strategy: Bioactivity stimulation and in situ electron recycling[J]. *Environmental Research*, 2025, 244:123381. ■

(上接第 141 页)

- [17] 肖军, 沈来宏, 邓霞, 等. 生物质催化热解气热重分析研究[J]. *太阳能学报*, 2009, 30(9):1252–1257.
- [18] 肖军, 沈来宏, 郑敏, 等. 基于 TG-FTIR 的生物质加压热解试验研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(9):972–978.
- [19] 司文飞, 王勤辉, 穆合塔尔·斯依提, 等. 添加 CaO 影响生物质流化床高温热解特性的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2020, 41(2):33–40.
- [20] 田江, 彭乔, 汪俊时, 等. 原位捕集 CO₂ 条件下的木粉热解气热实验研究[J]. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 50(6):892–896.
- [21] Zhang S, He S, Gao N, *et al.* Hydrogen production from autothermal CO₂ gasification of cellulose in a fixed-bed reactor: Influence of thermal compensation from CaO carbonation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(98):41480–41487.
- [22] 郑志行, 李谦, 张家元, 等. 基于 Aspen Plus 的工业 Shell 气流床气化炉模拟[J]. *化工进展*, 2021, 40(4):2152–2160.
- [23] 刘忠慧, 于旷世, 张海霞, 等. 基于 Aspen Plus 的工业循环流化床气化炉模拟[J]. *化工进展*, 2018, 37(5):1709–1717.
- [24] 柏静儒, 李启凡, 吴海涛, 等. 基于 Aspen Plus 的抚顺式油页岩干馏工艺模拟[J]. *化工进展*, 2017, 36(1):121–128.
- [25] 李阳. 氧化钙催化生物质热解过程产气的机理研究[D]. 邵阳: 邵阳学院, 2024.
- [26] 吴家桦, 沈来宏, 王雷, 等. 串行流化床生物质气化制氢试验研究[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(2):242–247.
- [27] 江俊飞, 应浩, 蒋剑春, 等. 生物质催化气化研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(4):52–57.
- [28] Xu G, Murakami T, Suda T, *et al.* Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(15):5864–5868.
- [29] Dong J, Nzibou A, Chi Y, *et al.* Hydrogen-rich gas production from steam gasification of bio-char in the presence of CaO[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(8):2735–2746.
- [30] Gao N, Šlíz M, Quan C, *et al.* Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor[J]. *Renewable Energy*, 2020, 167:1–10. ■