



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research Denitrifying Bioreactor—Review

基于元分析揭示全球尺度下反硝化生物反应器中基质材料对硝态氮去除的显著影响

范豫川^{a,b}, 庄杰^{a,c}, Michael Essington^a, Sindhu Jagadamma^a, John Schwartz^d, Jaehoon Lee^{a,*}

^a Biosystems Engineering and Soil Science, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

^b University of Florida, Everglades Research and Education Center, Belle Glade, FL 33430, USA

^c Center for Environmental Biotechnology, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

^d Civil and Environmental Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2021

Revised 13 October 2021

Accepted 1 August 2022

Available online 21 November 2022

关键词

反硝化生物反应器

基质

硝态氮去除

元分析

环境影响

成本分析

摘要

反硝化生物反应器(DNBR)被广泛用于减少农业废水中过量的硝态氮。其性能取决于基质的物理和化学性质。在以前的研究中,已经对一部分常见基质做了总结。然而,很少有研究尝试确定基质类型在硝态氮去除中起作用的一般模式。本研究利用从63篇同行评议文章中收集的数据总结了41种基质类型,包括219个独立DNBR单元。基质分为四类:①天然碳(NC),如木屑;②非天然碳(NNC),如可生物降解聚合物[如聚己内酯(PCL)和废品(如纸板)];③无机材料(IM),如非碳材料(如氧化铁);④复合材料(MM),如上述材料的混合物。通过对硝态氮去除速率[NRR, 氮去除($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)]和硝态氮去除效率(NRE, %)的元分析,对这些材料进行比较和评估。本文综合阐述了基质效果(NRR和NRE)、潜在机理、污染交换和成本分析。我们的分析表明,木屑和玉米芯是NC中最具成本效益的基质。对比所有参与研究的基质,我们建议将MM作为最优基质,尤其是具有很大的改进空间的基于木屑和玉米芯的基质。该分析有助于优化DNBR的设计,以满足使用者对环境、经济和实用的需求。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

农业生态系统和污水中过量的氮(N)是世界各地农业和城市体系的一个严重问题[1],它会导致富营养化、藻类大量繁殖、鱼类死亡,对生态系统具有潜在危害。此外,地表水和地下水高浓度的氮可能会增加人类患高铁血红蛋白血症[2]、致突变性、致畸性和先天缺陷[3]的风险。为了解决这一问题,反硝化生物反应器(DNBR),也被称为反硝化床或反硝化壁,由于其寿命长(约10~15年)[5~6]、投资成本低[7],被认为是过去20年最可持

续和最具成本效益的方法之一[4]。实地DNBR通常是通过在地下水位以下的屏障中填充有机碳(C)原料(通常是锯末或木屑)来拦截地下水流[8~9]。从介质中释放的有效碳作用于反硝化过程,其中硝态氮(NO_3^-)通过一系列中间氮氧化物产物被还原为氮气(N_2)。

用于提升DNBR的效果的基质类型一直是处于深入研究中的课题。在DNBR发展的初始阶段,树皮、木屑和锯末等木质材料是碳的主要来源[10~14]。后来,玉米芯[15~16]、小麦秸秆[17~18]、水稻[19]、棉花[20~21]、玉米秆[22]、玉米秸[16]、针叶树[23]、大麦秸秆[24~25]、树叶

* Corresponding author.

E-mail address: jhlee@utk.edu (J. Lee).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: *Engineering*, 2023, 21(2): 214–226.

引用本文: Yuchuan Fan, Jie Zhuang, Michael Essington, Sindhu Jagadamma, John Schwartz, Jaehoon Lee. Global Significance of Substrates for Nitrate Removal in Denitrifying Bioreactors Revealed by Meta-Analysis. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.08.017>.

[23]、绿色废弃物[26–27]等农业废弃物被用作天然碳源(NC)。然而,木质材料因其可持续性和耐用性仍然是首选[9]。

许多研究着重于通过添加辅助材料来改善木屑衍生DNBR (Woodchip+),如沙[13]、钢副产品[28]、生物炭[29–30]、贝壳[31]、乙酸盐[32]、粉煤灰颗粒[33]、沼泽植物、马铃薯[34]。此外,实验室研究了包括合成碳、生物炭[35–36]和纸板[24–25]在内的非天然碳(NNC)源,实现了相对较高的硝态氮去除速率[NRR; 氮去除($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)]。合成碳的类型包括聚己内酯(PCL)[37–39]、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二烯(PBS)、聚3-羟基丁酸(PHB)[37,39]和聚3-羟基丁酸共羟基戊酸(PHBV)。这些材料可将NRR提至约 $400\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ [40]。研究还使用了多种材料的混合物(MM),包括各种NC或其他工业和农业废弃物。例如,木屑、硫磺(S)颗粒和沸石[41]或木屑、玉米芯和改性椰子壳[32]的组合能够产生可接受的NRR。

硝态氮的去除机制对DNBR的效果至关重要。大多数研究聚焦于异养反硝化(HD),即通过反硝化细菌将硝态氮转化为氮气[42–45]。然而,根据基质种类的不同,也可能涉及其他机制,如自养反硝化(AD)[46–47]、异化硝酸盐还原成铵(DNRA)[48]、亚硝态氮和铵结合生成氮气的厌氧铵氧化(anammox)[49],以及化学反硝化(chemodenitrification, CD)[50]。硝态氮还原的主要机制与基质种类有关。但很少有研究尝试得出基质在硝态氮去除中起作用的一般模式。

除了各种基质的硝态氮去除效果外,基质的成本在实际应用中也极其重要。在美国中西部地区, DNBR的安装费用一般在6940~11 820美元之间[51]。总的来说,去除氮的成本效率在 $0.54\text{--}48\text{ 美元}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ 之间,这取决于生物反应器的大小、类型、基质和位置[52]。然而,多数成本报告关注的是木屑,而非其他基质。

本文对比了各种基质的效果和去除机制,意在帮助从业者和研究人员选择最优的材料作为DNBR的介质。总体上看,虽然以前的研究对这些基质做过部分总结[53],但没有对它们的效果进行定量评估。在此,我们研究了在DNBR中不同基质的硝态氮去除效果。我们的具体目标是为基质分类,评估不同基质的NRR和NRE,总结硝态氮去除机制以及使用DNBR对环境和经济的影响。

2. 材料和方法

2.1. 数据整理

根据图1(a)中流程图所述的方法,从已发表的文

章中整理数据。我们找到“反硝化床”相关文献14篇,“反硝化墙”相关文献36篇,“反硝化生物反应器”相关文献83篇,“可渗透反应屏障”相关文献69篇。在过去20年中,与这些主题相关的出版物数量稳步增加[图1(b)]。大部分发表的文章来自美国,其次是中国,然后是新西兰。本文使用GetData Graph Digitizer软件(德国)从文章中提取研究数据。在某些情况下,通过间接计算得到缺失信息。我们总共从63篇同行评议的文章中收集了10 179组原始数据,并在Microsoft Excel中汇编。在整理信息时,我们为每个反硝化墙、反硝化床或实验室柱状反硝化反应器单元收集到以下内容:作者、出版年份、文章标题、期刊标题、地点、测量次数(n)、介质类型、尺寸、流速、介质年限、水力停留时间(HRT)、进水硝态氮浓度(C_{in})、温度、溶解有机碳(DOC)浓度、溶解氧(DO)、pH、有效孔隙率、NRR、NRE和相关标准差(SD)。由于缺乏水流组成部分,批处理实验数据没有包含在数据库中。

2.2. 生物反应器类型

DNBR也被称为反硝化床、反硝化墙或可渗透反应屏障(PRB)[26]。DNBR的概念设计如图2所示,包括实验室柱[图2(a)]、实验室生物反应器[图2(b)]、野外反硝化床[图2(c)]和野外反硝化墙[图2(d)]。实验室柱和生物反应器广泛应用在含硝态氮的合成进流液中[4, 54]。野外反硝化床一般内置于瓦排水容器两侧沟槽中,浅层地下水上方1~2 m处,用来控制水位,借助旁通管去除多余水流[9]。野外反硝化墙垂直安装于地下水流动道,以拦截含硝态氮的地下水[8]。

2.3. 生物反应器基质

图3展示了用于定义和区分不同类型基质的分类体系。该体系将各种DNBR基质分为四大类:NC、NNC、IM和MM。DNBR中使用的材料占比为NC 61.2%、NNC 4.1%、IM 0.5%、MM 32.9%,以及对照组土壤1.3%。NC由农业体系中的材料组成,包括木屑、小麦秸秆、水稻秸秆、大麦秸秆、玉米芯、玉米秆、玉米秸、棉花、绿色废弃物、树叶、松针和大型植物残留物。在NC中,木屑的使用占比最高(45.8%),NC组又可被进一步分为硬木和软木。NNC主要由人工化学和物理合成酶组成,包括可生物降解的聚合物(如PHB、PCL和PBS)和废弃物以及其他副产品(如纸板和生物炭)。IM仅占DNBR基质的很小一部分(0.5%),包括黄铁矿、砂和非晶态铁氧化物。MM被细分为Woodchip+(27.9%)和玉米芯衍生DNBR

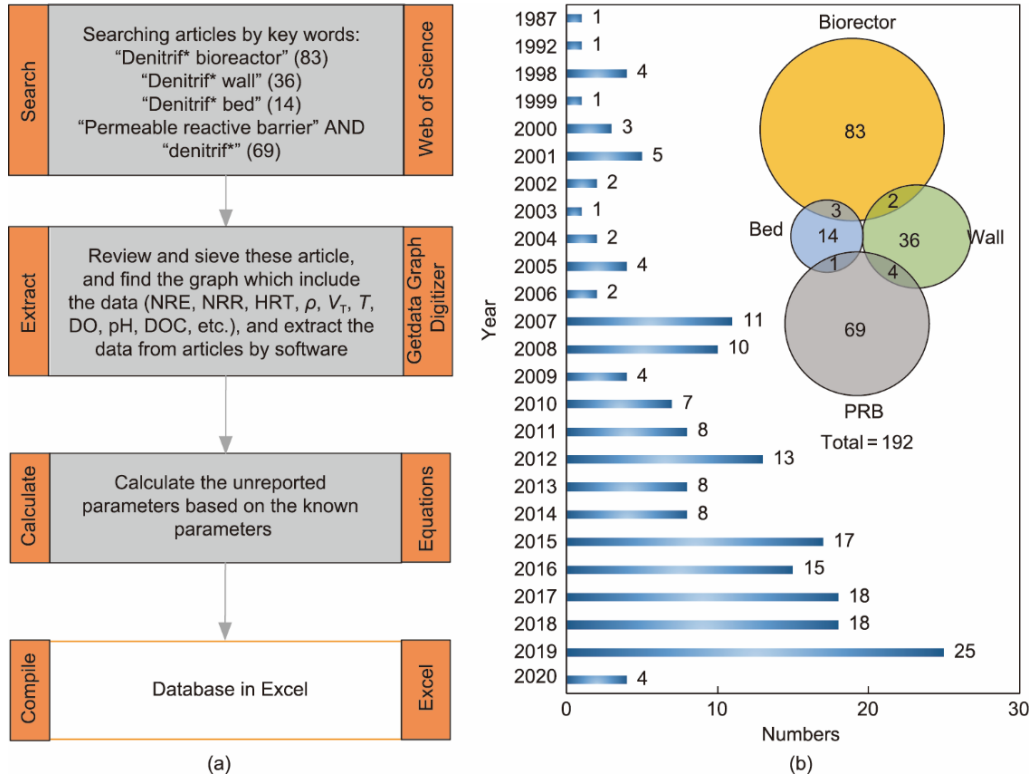


图1. (a) 数据整理流程图; (b) 年度发表的DNBR文章数量。PRB: 可渗透反应屏障; V_r : 入流体积; T : 温度; NRE: 硝态氮去除效率; NRR: 硝态氮去除速率; ρ : 有效孔隙率。

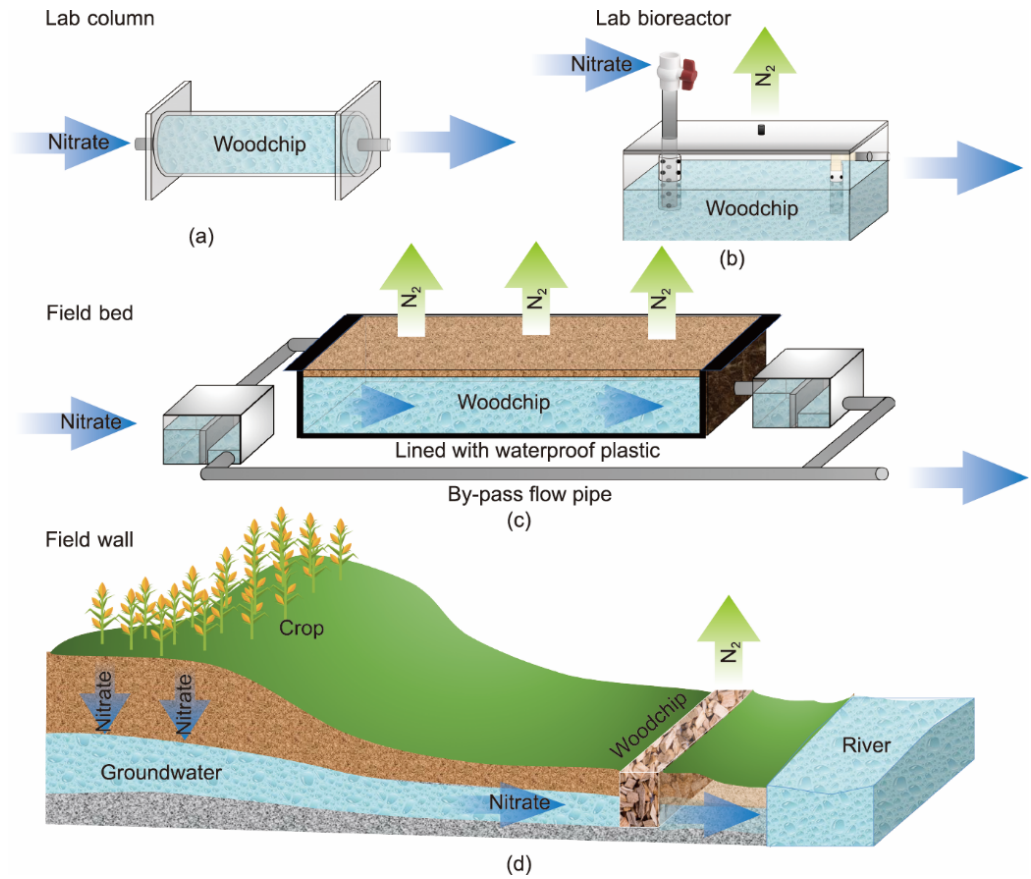


图2. 四种反硝化生物反应器的概念设计, 包括实验室柱 (a)、实验室生物反应器 (b)、实地床 (c)、实地壁 (d)。

$$LCI = \frac{P_{\text{lignin}}}{P_{\text{lignin}} + P_{\text{cellulose}}} \quad (3)$$

式中， P 代表木质素或纤维素干重百分比。

表1 元分析所评估的各类参数的数据范围

Groups	Categories (bioreactor units)
Main groups	NC (138)
	NNC (10)
	IM (3)
	MMs (61)
	Soil (4)
NNC	Biodegradable polymers (5)
	Waste and byproducts (5)
NC	Woodchips (99)
	Barley straw (6)
	Wheat straw (3)
	Corncoobs (10)
	Corn stover (2)
	Green waste (4)
	Rice straw (8)
	Pine needles (3)
	Macrophyte residue (3)
	Auxiliary
Woodchip+ (53)	
Corncob (10)	
Corncob+ (10)	
Woodchip+	W + NC (5)
	W + NNC (35)
	W + IM (12)
Wood source	Hardwood (38)
	Softwood (35)
Scales	Lab (67)
	Field (32)
C/N ratio	< 100 (42)
	> 100 (103)

我们使用了随机效应模型，该模型考虑了不同研究之间的方法差异和个别研究中的抽样误差。95%的置信区间(CI)经过了偏差校正，并通过自举法(即替换抽样)计算，对平均效应量进行了999次迭代。所有元分析均使用STATA(版本16; StataCorp, 美国)软件完成。在Microsoft Excel中构建元分析结果的森林图。根据NRR和NRE效应量进行的各类元分析详情见附录A中的表S1至表S5。

所收录的研究中很多都没有报道其生物反应器中材料的使用年限，因此数据不足，无法根据某些非生物因素(包括实验的规模和持续时间)来区分不同基质的硝态氮去除效果。因此，元分析的平均值不一定用于设计目的，

也可以用作不同基质之间的相对比较。

2.4. 成本分析

为了评估基质的成本效益，我们使用基质价格(美元·m⁻³)除以NRR来对基质进行经济分析：

$$\text{SubEco}_i = \frac{\text{NRR}_i}{\text{Price}_i} \quad (4)$$

式中， NRR_i 表示第*i*个基质的氮去除率($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)； Price_i 表示第*i*个基质的市场价格($\text{USD} \cdot \text{m}^{-3}$)。SubEco表示氮的基质经济指数($\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{美元}^{-1}$)。SubEco越大，意味着基质作为介质的成本效益更高。由于基质价格随地点和时间而变化，我们通过搜索线上市场，使用2021年美国的一系列成本数据(附录A中的表S6)。该统计数据可以根据当地市场重新计算。

3. 结果与讨论

3.1. 不同基质类别的表现

从图4可以看出，NRR效应量大小排序如下：NNC ($369.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > MM ($11.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > NC ($8.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > IM ($2.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 土壤 ($0.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) [图4(a)]。对于NRE，排序为：NNC (79%) > NC (58%) = MM (58%) > IM (54%) > 土壤 (37%) [图4(b)]。基质组的总体平均NRR和NRE分别为 $9.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和58%。

NNC介质的NRR和NRE最大，因为NNC含有可生物降解聚合物，可能比含有大量难降解的碳物质的NC组中的碳更容易分解。此外，可生物降解聚合物常用于处理含高浓度硝态氮的水，如循环水产养殖系统[37]和废水[39]。较高的NRR通常意味着需要更频繁地更换基质——也就是说，基质对微生物的碳供应更快，碳消耗得更快。因此，可生物降解聚合物(NNC)的NRR比其他基质更大。相反，土壤的NRR和NRE最小。在大多数情况下，DNBR中的土壤是含有天然有机碳的混合物，含有大量微生物，可以作为微生物接种剂。尽管NNC的NRR值高于其他类别，但它有很大的差异，主要是因为报告中的可生物降解聚合物的NRR值较高，而纸板的NRR值较低。

3.1.1. NC作为基质的硝态氮去除率

在NC中，NRR效应值大小依次为：玉米芯 ($19.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 玉米秸 ($13.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 大型植物残留物 ($12.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 绿色废弃物 ($12.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 小麦秸秆 ($8.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 木屑 ($7.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 大麦秸秆 ($5.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 水稻秸秆 ($4.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) > 松针 ($1.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

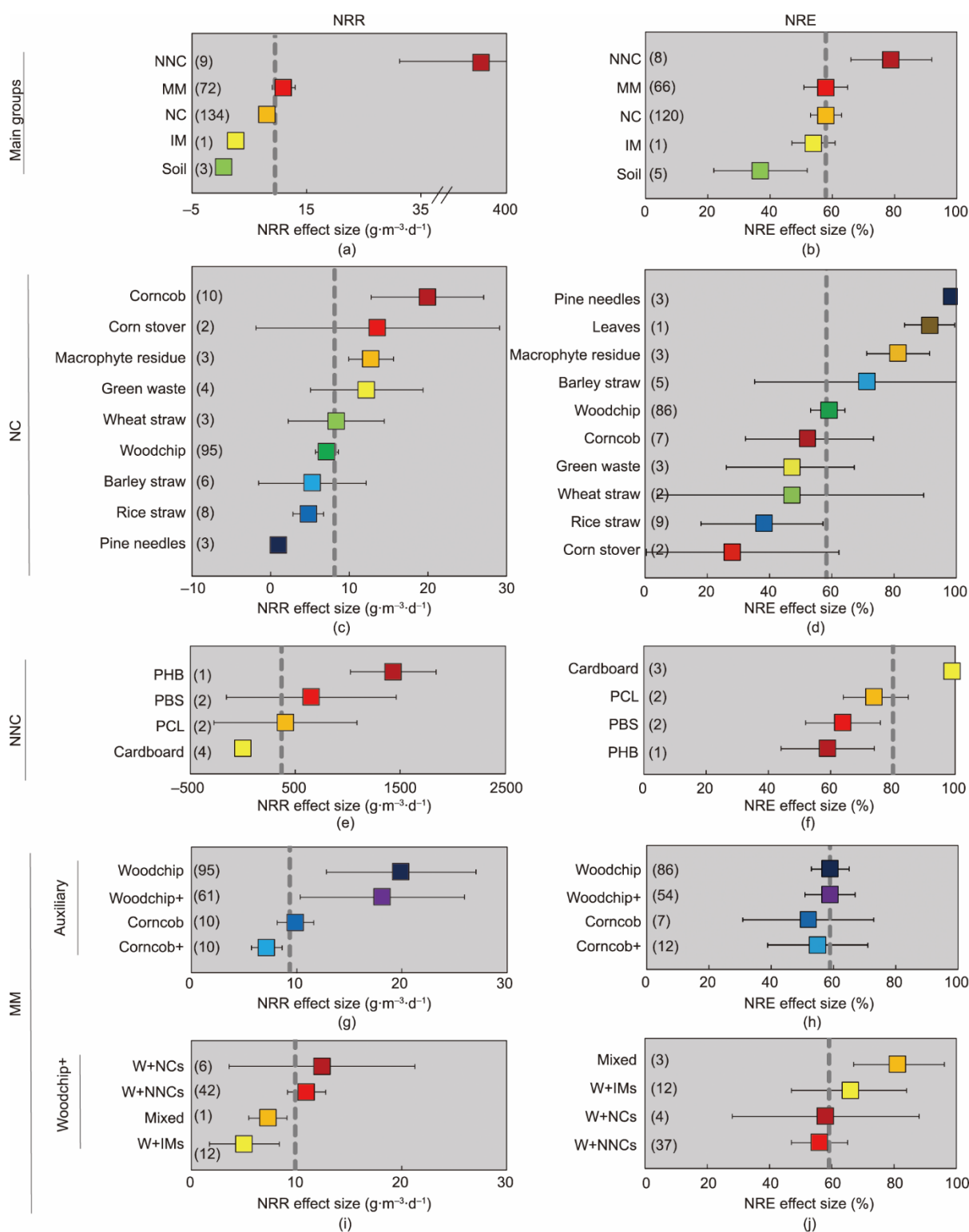


图4. 按大类 (a)、NC (c)、NNC (e)、辅助物 (g)、Woodchip+ (i) 分类的平均NRR。按大类 (b)、NC (d)、NNC (f)、辅助物 (h)、Woodchip+ (j) 分类的平均NRE。括号内的数字表示该类别中用于分析的DNBR单元的数量。误差条表示95%的CI。灰色虚线表示大类中效应量的平均值。

$\text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) [图4 (c)]。NRE 效应值大小依次为：松针 (98%) > 树叶 (91%) > 大型植物残留物 (81%) > 大麦秸秆 (71%) > 木屑 (59%) > 玉米芯 (52%) > 小麦秸秆 (47%) > 绿色废弃物 (47%) > 水稻秸秆 (38%) > 玉米秸

(28%) [图4 (d)]。这些NC原料是很受欢迎的基质，因为其易得且成本低[9]。许多研究都探讨了NC材料去除农业废水中硝态氮的效果。Healy等[25]记录了NC原料的NRE，包括松针 (75%)、大麦秸秆 (74%) 和松木屑

(70%)。Cameron 和 Schipper [26] 比较了几种 NC，并将 NRR 从高到低进行排序：玉米芯 ($15\sim 19.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) > 绿色废弃物 ($7.8\sim 10.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) > 小麦秸秆 ($5.8\sim 7.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) > 软木 ($3.0\sim 4.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) > 硬木 ($3.3\sim 4.4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)。除松针和玉米秸外，上述 NRR 和 NRE 结果与我们的结果一致。在我们的评估中，这些 NC 的性能有显著差异，这可能是由于 HRT、氮的沉积速率和实验持续时间不同。

木屑是研究记录最多的 NC 材料，其 NRR 被提到 95 次，NRE 被提到 86 次。与其他 NC 相比，木屑产生的 NRR 和 NRE 值介于中间，这可能与其低碳排放 [$0.13\sim 0.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$] [59] 和低比表面积 ($2.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [25] 有关 [图 4 (c) 和 (d)]。大多数 NC 的 NRR 高于木屑，但木屑介质由于其稳定性、可持续性 [8]、成本、导电性、寿命和 C/N 而更受欢迎 [9]。如图 5 所示，软木的 NRR 效应值大于硬木 ($p<0.05$) [图 5 (a)]。然而，硬木和软木的 NRE 效应值大小没有显著差异 [图 5 (b)]。软木和硬木的平均 NRR 效应值分别为 $10.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $3.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ [图 5 (a)]。以前的研究表明，在 DNBR 中的前 10 个月，软木的 NRR 大于硬木 [8,26]。这一结果可能是由于木材密度会间接影响碳分解 [8]。尽管硬木的密度较高，预计会比较软木提供更多的碳，但由于软木的密度低，分解过程中氧气输入更多，因此碳更容易从软木中释放出来 [60]。

3.1.2. NNC 作为基质的硝态氮去除率

对于 NNC 而言，可生物降解聚合物的 NRR 远高于纸板 [图 4 (e)]。与之相反的是，纸板的 NRE 比可生物降解聚合物更大 [图 4 (e); $p<0.05$]。导致聚合物基质的 NRR 较大而 NRE 较小的一个可能原因是，与其他研究相比，这种基质的 DNBR 研究中硝态氮的加载量更高 ($38.8\sim 95.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [37–38,40]。NRR 通常随进水硝态氮浓度的增加而增加 [61]，然而，正如 Michalis-Menten 模型表明，NRR 存在一个上限，这可能是由基质的碳供应决定的 [62]。而 NRE 则随进水硝态氮浓度的增加而减小 [63]。此外，所研究的聚合物可以在实验室生物反应器中同时对硝态氮和铵进行硝化和反硝化处理 [39,64]。综上所述，这些过程产生的 NRR 值比使用仅依赖异养反硝化的传统碳源 (如木屑) 时更高。纸板被当做 DNBR 的基质来研究，主要是因为其相对较大的表面积和碳含量 [25,65–66]。虽然纸板的 NRR 值较低，但这种基质的 NRE 值相对于木屑和大麦秸秆来说更大 [25]。与可生物降解聚合物相比，纸板的 NRR 较小。然而，鉴于其成本低、可回收，纸板也有可能在实际应用中作为基质使用。

其他 NNC 原料，如生物炭 [65]，一般不单独作为 DNBR 中的基质。然而，生物炭具有改善微生物栖息地 [66] 和提高养分保留能力 [35] 的作用，因此生物炭被广泛用作 Woodchip+ 中提高 NRR 的辅助材料 [29,36]。

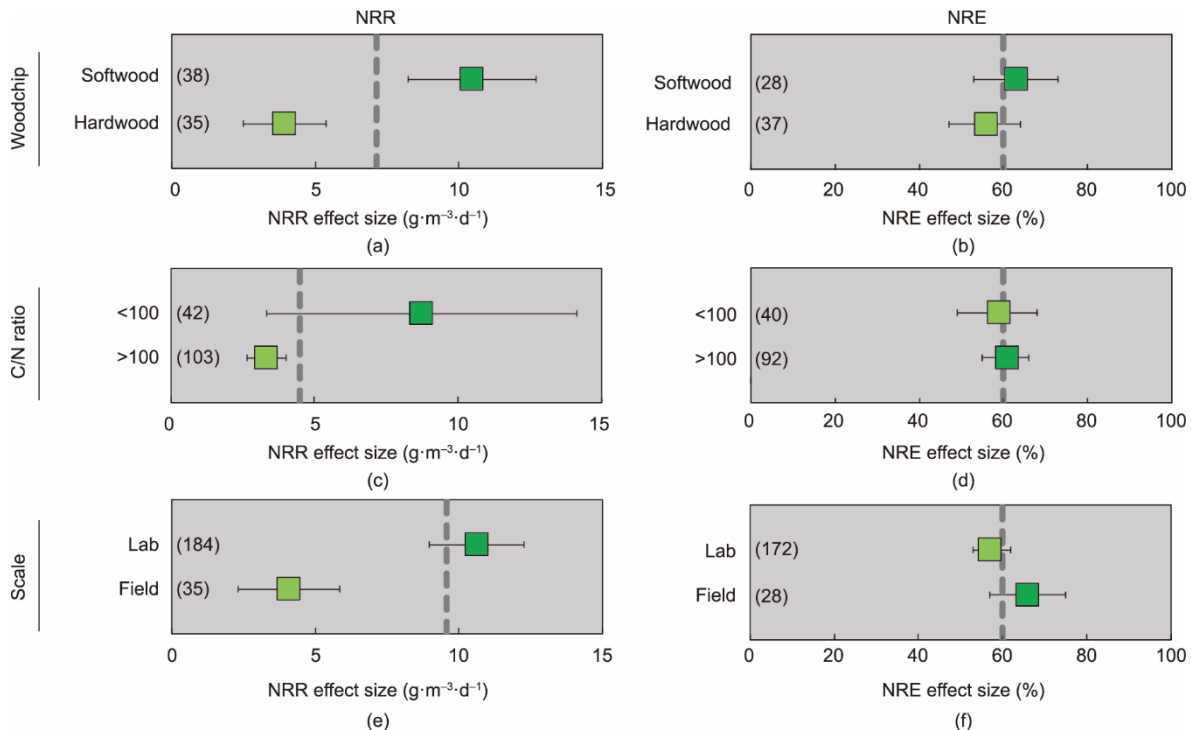


图5. 按木材类型 (a)、C/N (c) 和尺寸 (e) 分类的平均NRR效应值。按木材类型 (b)、C/N (d) 和尺寸 (f) 计算的NRE均值。括号内的数字表示该类别中用于分析的DNBR单元的数量。误差条表示95%的CI。灰色虚线表示大类中的平均效应值。

3.1.3. IM作为基质的硝态氮去除率

很少有将IM作为DNBR基质的研究。我们只找到一篇通过AD去除硝态氮时使用了单一基质黄铁矿[46]的研究报告。如图4(a)所示,与NNC、MM和NC相比,IM的NRR和NRE最小。大多数IM在生物反应器中起辅助作用。例如,Hua等[28]发现,在木屑生物反应器中添加钢副产品可以去除硝态氮和磷酸盐。Li等[41]将硫和沸石一起加入到木屑生物反应器中,NRE可达86.6%,硝态氮去除量中一半归功于自养反硝化过程。因此与单靠异养反硝化去除相比,在NC作为基质的生物反应器中加入辅助基质IM可以更好地保证硝态氮在更复杂条件下被去除。

3.1.4. MM作为基质的硝态氮去除率

本研究表明,在Woodchip+中添加辅助材料能够提高NRR,在Corncob+中则不行[图4(g), $p>0.05$]。而从图4(h)可以看出,添加辅助材料并不会提高NRE。另外,在基于Woodchip的DNBR中添加其他NC(W+NC)时的NRR比添加NNC和IM更大[图4(i)]。然而,在Woodchip+和Corncob+中添加辅助材料不能提高NRE[图4(j)]。

在木屑和玉米芯中添加辅助材料对于NRR值的影响不同,可能是因为玉米芯基质的可用有机碳比木屑基质更多[16]。经推测NRR会随着碳的含量和不稳定性的增加而增加,但并非线性关系[67]。因此,相比于碳含量低而稳定的Woodchip+,在Corncob+(碳含量高而不稳定)中添加额外的碳源可能不会对NRR和NRE产生太大影响。另外,尽管Woodchip+的NRR比Corncob+低,但此前的几项研究已证实Woodchip+是一种可持续且稳定的DNBR[5,9,68]。

关于木屑DNBR的研究有很多[4,12–13,16,32,34,59,68–69],然而,对于哪种辅助材料最能有效提高木屑DNBR的NRR和NRE,目前尚无共识。本研究表明,在木屑DNBR中添加NC会比添加NNC和IM产生更大的NRR[图4(i)]。我们推断,这一结果可能是由于NC的加入提高了碳的可用率。一项研究称,添加NNC(如生物炭)不会增加NRR[4],而另一项研究发现,添加IM(如铁渣)去除的是磷酸盐而不是硝态氮[28]。我们还研究了在Woodchip+中加入辅助材料的效果。添加各辅助材料所得NRR值按降序排列如下:乙酸钠($30.7\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>马铃薯($20.5\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>粉煤灰颗粒($19.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>玉米芯($18.0\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>沼泽植物($15.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>钢($11.3\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>生物炭($10.3\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>贝壳($1.8\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>亚麻籽饼($1.6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>沙($1.5\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)>

滤石($1.4\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) [附录A中的图S1(a)]。所得NRE值降序排列如下:铁渣(90%)>马铃薯(86%)>乙酸钠(84%)>粉煤灰颗粒(73%)>沼泽植物(69%)>沙(54%)>生物炭(53%)>玉米芯(38%) [图S1(a)]。

这些结果表明,辅助原料中碳的含量和不稳定性以及混合方式对于MM类DNBR的NRR有显著影响。然而,我们发现MM极少应用于实地实验。希望未来MM可以根据当地环境及期望的NRR和NRE进行调整。为了实现这些目标,需要考虑使用更多样化的基质,以弥补每种组成材料的缺陷。例如,将生物炭和青贮渗滤液一起添加到木屑生物反应器中可以实现双赢。作为一种工业副产品,生物炭的面积较大,可以为微生物提供良好的生存环境。此外,青贮渗滤液是一种含有大量碳源的农业废弃物。这种组合可以提高木屑生物反应器去除硝态氮的效果。因此,在不同环境条件下,将各种基质组合在一起大概率会提高NRR,可以在使用寿命和硝态氮去除率之间达到平衡。总的来说,MM基质的DNBR是最优选择,因为它能够长期运作,去除更多的硝态氮,并降低环境风险。

3.2. 每种基质的硝态氮去除机制

3.2.1. 通过介质的C/N去除硝态氮

一般而言,木屑、纸板等材料的C/N比较高(大于100),而大麦秸秆、小麦秸秆、玉米秆等单一基质的C/N均在100以下。图5(c)显示,C/N低于100的材料比C/N较高的基质(大于100)具有更大的NRR。图5(d)表明,C/N对NRE的影响不显著。具体而言,图6(a)表明,如果要提升NRR,则基质的C/N应低于100或高于300。相比之下,对NRE来说,最佳C/N在100~200之间[图6(b)]。到目前为止,还不能确定最佳的C/N。对于C/N较高的材料,NRR观测值的下降可能是木屑和纸板的影响导致的,由于其碳源主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,因而这些材料的分解速率较低[70]。木质素比半纤维素和纤维素更难降解[71],因此其LCI更大。如表2[25,71–76]所示,木屑(包括硬木和软木)和纸板的LCI和C/N比其他植物材料更大。这可能是这些C/N较高的材料产生的NRR较低的原因。另外,我们还观察到随着时间的推移,C/N下降,而LCI升高[72]。研究还表明,C/N对于DNBR的使用寿命至关重要,而LCI是碳质量指标[16,72]。

3.2.2. 通过实验规模去除硝态氮

图5(e)和(f)显示,实验室和实地规模的NRR效应量分别为 $10.6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $4.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$,NRE效应量分

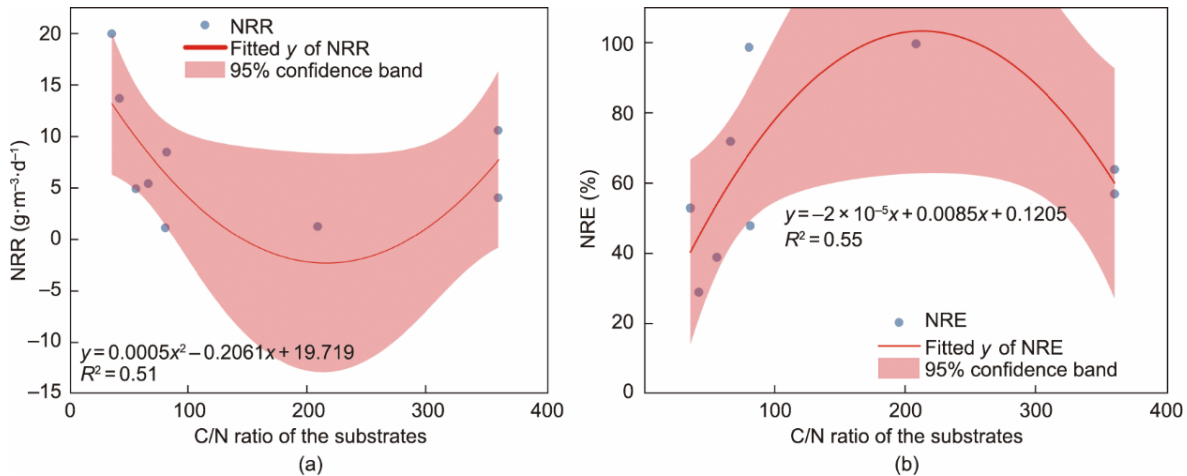


图6. NRR效应量 (a) 和NRE效应量 (b) 与对应的基质C/N。红线为NRR或NRE效应量与基质C/N的多项式曲线拟合。 y 为NRR或NRE效应量, x 为基质的C/N, R^2 是决定系数。

表2 元分析评估中各类参数的范围。农业废弃物化学性质和C/N的列表,数据来自参考文献[25,71–76]

Plant material	Chemical properties				C/N ratio
	Chemical composition (% dry weight)				
	Cellulose	Hemicelluloses	Lignin	LCI (%)	
Softwood	23.00–42.00	12.00–32.00	27.00–32.00	30.2–57.0	223.80–496.00
Hardwood	38.00–51.00	17.00–40.00	21.00–31.00	25.4–57.0	223.80–496.00
Barley straw	33.25	20.36	17.13	24.2	65.70
Rice straw	32.00	35.70	22.30	24.8	55.25
Wheat straw	34.20	23.68	13.88	19.3	81.10
Corn stalks	61.20	19.30	6.90	7.9	41.50
Corn cobs	50.50	31.00	15.00	15.5	35.00
Cereal	45.00–55.00	26.00–32.00	16.00–21.00	18.4–19.4	n.a.
Cardboard	20.00	20.00	16.60	28.6	208.00

n.a.: not available.

别为57%和66%。NRR的显著差异可能是因为,与天然农业废水系统相比,在实验室中对实验变量的控制更好,如稳定的更高的温度(20~25℃)和更大的硝态氮加载量(大于10 mg·L⁻¹) [9]。此外,实验室研究通常使用含更多可降解碳的新鲜材料,且运行时间更短[8]。还有,由于主要反硝化细菌更适应稳定的废水环境,长期处于合成废水中时,其活性会发生很大变化[3]。再者,与实验室合成溶液相比,实地进水中的溶液成分多变且复杂。也有研究称较高的盐分会抑制硝态氮的去除[77]。因此,我们的分析表明,不宜在不同的实验规模上比较DNBR的效果,并且设计实地规模的生物反应器时不应该只考虑实验室短期研究的数据。

3.2.3. NRE与NRR的关系

一般对于NC和MM基质来说,NRR随着NRE的增加而增加,如图7所示。当NRE处于20%~80%范围内时,

少量NNC和IM样本的NRR较高。而当NRE处于80%~100%范围内时,所有基质的不确定性均较大。这可能是由于进水硝态氮浓度抑制了反硝化作用,也可能是HRT过大导致NRR值偏低。更具体地说,很多研究都发现进水硝态氮浓度可能是抑制反硝化细菌的因素之一[62,78]。因此,硝态氮浓度减少将限制反硝化过程。另外,DNBR的HRT越长,处理水量越低,但反硝化反应时间越长。因此,大多数学者发现NRR随着HRT的增加而减小[79],而NRE随着HRT的增加而增加[79–80]。迄今为止,在DNBR的研究报告中,NRR比NRE使用得更频繁,因为NRR最适合用来设计实地研究,而NRE依赖于沉积和基质。虽然在过去几年一直有人主张用NRR替代NRE [8],但我们认为这两个指标(NRR和NRE)可以从不同的角度来评估DNBR的效果。因此,在今后的研究中,这两个指标都应纳入考虑。

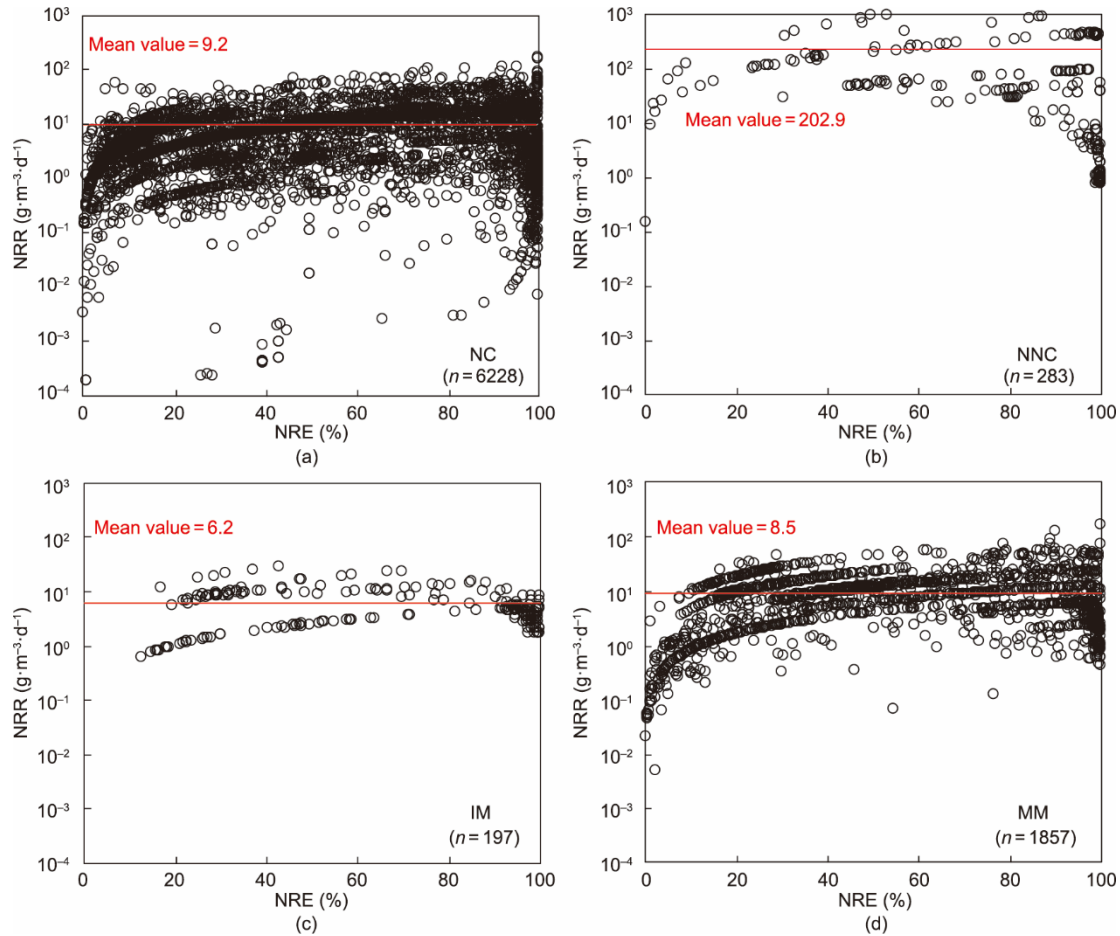


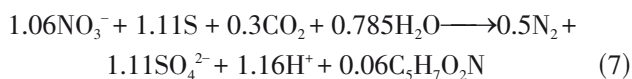
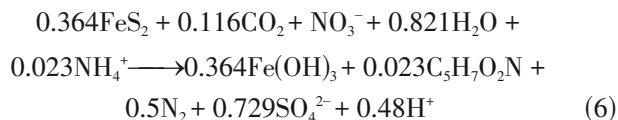
图7. 不同基质的NRR和NRE。(a) NC; (b) NNC; (c) IM; (d) MM。红线代表各类基质的平均值。

3.2.4. 不同基质中可能的硝态氮去除机制

图8总结了DNBR中可能存在的硝态氮去除机制, 包括HD、AD、DNRA和Anammox。HD和AD过程最常见, 而DNRA、Anammox和CD则不常见。更具体来说, HD更可能发生在NC、NNC和MM中。这些有机化合物释放碳作为去除硝态氮的主要电子供体。随后, HD发生如下反应(其中, CH_2O 代表有机碳):



AD与HD机制的不同之处在于无机化合物充当电子供体。这些无机化合物包括黄铁矿[99][式(6)]、硫元素[式(7)]和零价铁(ZVI)[59][式(8)]。



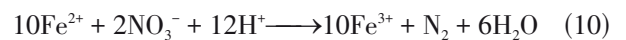
研究发现, 当基质含木屑[48]、地膜、针叶树、柳树、堆肥、树叶、混合物[23]和木屑-S[41]时, DNBR中

会产生DNRA机制。DNRA反应如下[81]:



该机制与反硝化之间存在竞争性, 特别是在电子供体浓度较高[82]或硝态氮含量有限[83]的情况下。因此, 较大的碳用量有利于DNRA, 由于存在多余的碳, DNRA很可能发生在含有MM、NC或NNC的DNBR中。

CD通过化学过程[如Fe(II)氧化]还原 NO_3^- [84]:



回顾文献, 在对DNBR的研究中尚未提到CD。一部分原因是CD需要催化剂。例如, 研究发现, 在没有催化剂(如 Cu^{2+} 、铁氧化物和氢氧化物或微生物表面[86–87])的情况下, Fe(II)不能直接还原硝态氮[85]。

与上述机制相比, 厌氧氨氧化是去除硝态氮最经济的方法[88]。其优点包括减少曝气量(60%)、有机碳需求量(100%)、污泥产量(90%)和温室气体(即 N_2O 和 CO_2)排放[89]。经证实, 厌氧氨氧化细菌是一种以二氧化碳为碳源的化学自养细菌[90]:





虽然有些研究提到了自然和人工环境中的 Anammox [89], 但将其与 DNBR 结合的却很少。据我们所知, Ram-bags 等[49]最先发现, 在填有木屑、椰子壳和砾石的 DNBR 中注入含有铵和硝态氮的水流, 会发生 Anammox。Anammox 的先决条件是 NO_3^- 和 NH_4^+ 的同时存在。然而在大多数情况下, DNBR 被用来处理无 NH_4^+ 的农业废水。因此, Anammox 的作用一般在于处理工业废水, 而不是在生物反应器中处理农业废水。总的来说, 为了在 DNBR 中有效去除硝态氮, 还需要进一步研究各种基质的优缺点。

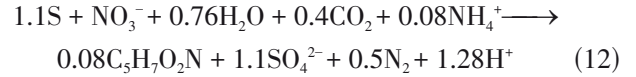
3.3. 污染交换

先前对 DNBR 的研究揭示了包括化学需氧量 (COD) [63] 在内的大量参数以及铵 (NH_4^+)、磷酸盐 (PO_4^{3-}) [63]、甲烷 (CH_4) [91]、二氧化碳 (CO_2) [92] 和一氧化二氮 (N_2O) [91] 等诸多物质的产生。对于大多数 NC 组 (包括木屑), 需要注意 DOC 和可溶性磷 (P), 特别是在初始阶段[15,63]。Sharrer 和 Christianson [15] 发现, DNBR 运作过程中每千克处理物大约会释放 20~30 mg 磷, 且大部分释放在运作开始后的 24 h 内[15]。此外, Rivas 等[63] 发现, 在初始阶段, 出流液中会出现有较高 DOC 和溶解态磷的现象。另一个问题是 HD 会导致 NO_3^- 的不完全反硝化和 N_2O 的产生[93]。一些学者发现, 添加生物炭可以减少 N_2O 的损失[30]。此外, 玉米芯等其他 NC 原料将导致出水中碳和 N_2O 的增加, 以及非反硝化菌对碳的大量消耗[44]。

NNC 材料风险较高, 可能造成二次污染, 从而危害环境。比如, 研究发现纸板会释放温室气体 CH_4 (1 g CH_4

带来的温室气体效应等于 $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \text{ CO}_2$) [24]。此外, 可生物降解聚合物会带来出水染色的问题[44]。

在 IM 中, 硫元素是 AD 过程的电子供体。它不溶于水, 无毒, 在正常状态下稳定。硫氧化的主要缺点是会产生硫酸盐和酸[41]:



添加石灰石可以中和这个过程中产生的酸性, 但这样做会增加处理后水的硬度[94]。ZVI 也可以作为 AD 过程的电子供体。此时, 有害污染物为铵, 非生物反应如式 (7) [95] 所示。

MM 基质可能会出现上述所有问题。需要注意的是, 添加额外的碳源可能会过度增加生物反应器中有机碳的释放, 而添加植物有机质热解产生的活性碳, 能够在维持反硝化的同时大大减少有机碳的损失[96]。

3.4. 成本分析

我们的元分析显示, NNC 和 MM 的 NRR 和 NRE 比 NC 更大[图 4 (a) 和 (b)]。然而, NNC 的成本限制了它的实际应用。例如, 可生物降解聚合物 (PBS、PLA 和 PCL) 的成本为 3~10 美元 $\cdot \text{kg}^{-1}$ [64], 不值得在农业活动中使用。到目前为止, 大多数实地 DNBR 成本分析都集中在木屑上, 很少研究其他基质。Christianson 等[52] 最近评估了 DNBR 的设计、安装和拆除成本。在美国中西部地区, DNBR 的平均设计成本约为 7500 美元, 安装成本为 6940~11820 美元, 木屑除氮成本效率为 2.40~15.20 美元 $\cdot \text{kg}^{-1}$ 。相比之下, 过去的研究很少记录玉米芯和小麦秸秆等其他基质的成本效率。

基质成本约占实地建造 DNBR 总成本的 13%~55%

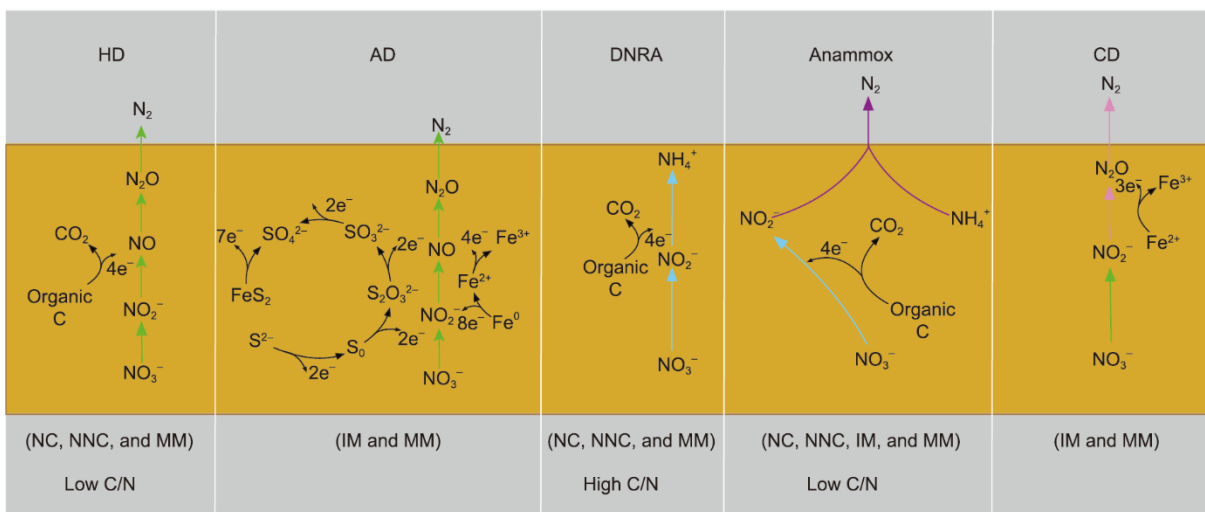


图 8. DNBR 中各种基质 (NC、NNC、MM、IM) 的机制示意图。这些机制包括 HD、AD、CD、DNRA 和厌氧氨氧化。

[97]。因此，基质成本是DNBR施工中需要考虑的重要因素。然而，由于不同地区的成本差异很大，很难评估基质的成本。为了比较不同基质的成本效益，本文从线上市场价格中收录了一个粗略的价格范围（美元·m⁻³）。因此，我们能够用SubEco指数（g·d⁻¹·美元⁻¹）来比较不同基质的成本，如图9所示，这表明木屑（软木和硬木）和玉米芯比其他基质更具成本效益。可生物降解聚合物和黄铁矿的指数值最低，说明从业者不太可能采用它们。这可能就是木屑和玉米芯生物反应器在过去几十年里被广泛研究的原因。然而，由于地点范围和市场波动，该指数可能有较大差异。

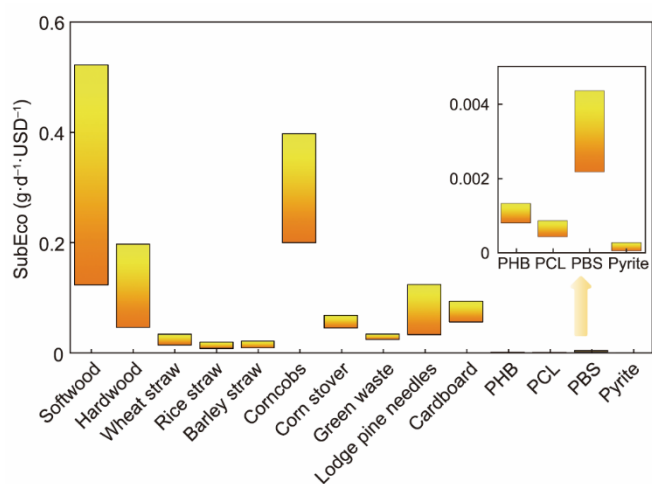


图9. 基质的经济分析。所有价格都随时间和地点而变化，这里使用的价格数据来自2021年10月美国线上市场数据（附录A中的表S6）。

因此，根据经济性评估，相比NNC、NC、IM和MM，NC是一种具有成本效益的基质，因为NC基本上很容易能从附近的农田或林地获得。一些学者发现，有机电子供体（如甲醇和乙酸）比无机电子供体（如黄铁矿和亚硫酸盐）的成本更高[98]。这是因为作为有机碳源的甲醇和乙酸是比NC更昂贵的商业化学用品。去除硝态氮的无机电子供体，包括硫元素、硫化物、ZVI、黄铁矿和硫氰酸盐，成本相对较低[16]。

我们认为最优介质是MM，因为有大量可供选择的辅助材料来降低成本，通过考虑农业和工业废弃物能够实现循环经济。迄今为止，关于在DNBR中使用农业固体废弃物的记录很完备[25,44,99–100]。然而，人们对工业废弃物的利用知之甚少。最新研究表明，在DNBR中利用工业废弃物不仅有利于循环经济，还有助于脱氮[34]。事实上，有些研究已经使用了这一方法，例如，使用生物炭[35–36,101]或粉煤灰颗粒[33]作为辅助材料。元分析还表明，相较于单独的木屑，在Woodchips+中添加生物炭或

粉煤灰颗粒可以显著提高NRR和NRE [附录A中的图S1(a)和(b)]。此外，最近有人建议在DNBR中使用有机液体废弃物，在减少硝态氮的同时处理有机液体废弃物，这样可以减轻环境压力，而且投入的不可再生资源比传统工艺更少[102]。然而，在DNBR中利用有机液体废弃物方面的进展甚微。所以，我们认为在DNBR中重新利用工业和农业废弃物是一种双赢的策略，因此需要进一步的测试来提高硝态氮的去除率并降低环境风险。

4. 结论

本文将41种生物反应器基质分为四大类：NC、NNC、IM和MM。通过元分析，我们对基质进行比较评估，发现硝态氮去除率的衡量标准（NRE和NRR）从高到低依次为：NNC>MM>NC>IM。我们发现硝态氮去除率与介质类型、C/N和实验规模有关。重要的是，从NRR和NRE来看，每种基质在硝态氮去除效果上的排名顺序不同。因此在今后的研究中对这两个指标都应加以考虑。

对于同类基质，研究表明，C/N值低于100或高于300可能会产生更大的NRR。而且我们的成本效益指数（SubEco）表明，木屑和玉米芯比其他NC或NNC更经济。此外，在木屑中，与硬木相比，软木的NRR更高，成本更低。综上所述，我们建议使用MM作为去除硝态氮的最佳材料，因为其成本低，并且能够很好地弥补介质缺陷。在使用MM时，在以木屑或玉米芯为基础的DNBR中添加辅助材料或许能够增强反硝化并维持长期运作。同样，元分析给出的平均值不一定用于设计目的，也可以用作不同基质之间的相对比较。在今后的研究中，仍有必要投入更多的精力，发掘各种适合实地应用的基质。

致谢

本项目部分由中国政府奖学金、中国国家留学基金管理委员会(201706350282)资助，资助人为范豫川。感谢刘文在数据收集方面提供的帮助。

Compliance with ethics guidelines

Yuchuan Fan, Jie Zhuang, Michael Essington, Sindhu Jagadamma, John Schwartz, and Jaehoon Lee declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.08.017>.

References

- [1] Ju XT, Xing GX, Chen XP, Zhang SL, Zhang LJ, Liu XJ, et al. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems. *Proc Natl Acad Sci USA* 2009;106(9):3041–6.
- [2] Tian H, Liang X, Gong Y, Qi L, Liu Q, Kang Z, et al. Health risk assessment of nitrate pollution in shallow groundwater: a case study in China. *Pol J Environ Stud* 2020;29(1):827–39.
- [3] Miao S, Jin C, Liu R, Bai Y, Liu H, Hu C, et al. Microbial community structures and functions of hypersaline heterotrophic denitrifying process: lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresour Technol* 2020;310:123244.
- [4] Coleman BSL, Easton ZM, Bock EM. Biochar fails to enhance nutrient removal in woodchip bioreactor columns following saturation. *J Environ Manage* 2019;232:490–8.
- [5] Robertson WD, Vogan JL, Lombardo PS. Nitrate removal rates in a 15-year-old permeable reactive barrier treating septic system nitrate. *Ground Water Monit Remediat* 2008;28(3):65–72.
- [6] Long LM, Schipper LA, Bruesewitz DA. Long-term nitrate removal in a denitrification wall. *Agric Ecosyst Environ* 2011;140(3–4):514–20.
- [7] Christianson L, Tyndall J, Helmers M. Financial comparison of seven nitrate reduction strategies for Midwestern agricultural drainage. *Water Resour Econ* 2013;2–3:30–56.
- [8] Addy K, Gold AJ, Christianson LE, David MB, Schipper LA, Ratigan NA. Denitrifying bioreactors for nitrate removal: a meta-analysis. *J Environ Qual* 2016;45(3):873–81.
- [9] Schipper LA, Robertson WD, Gold AJ, Jaynes DB, Cameron SC. Denitrifying bioreactors—an approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecol Eng* 2010;36(11):1532–43.
- [10] Schipper LA, Vojvodić-Vuković M. Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust. *Ecol Eng* 2000;14(3):269–78.
- [11] Schipper L, Vojvodic-Vukovic M. Nitrate removal from groundwater using a denitrification wall amended with sawdust: field trial. *J Environ Qual* 1998; 27(3):664–8.
- [12] Blowes DW, Robertson WD, Ptacek CJ, Merkley C. Removal of agricultural nitrate from tile-drainage effluent water using in-line bioreactors. *J Contam Hydrol* 1994;15(3):207–21.
- [13] Healy MG, Rodgers M, Mulqueen J. Denitrification of a nitrate-rich synthetic wastewater using various wood-based media materials. *J Environ Sci Health Part A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2006;41(5):779–88.
- [14] Van Driel P, Robertson W, Merkley L. Denitrification of agricultural drainage using wood-based reactors. *Trans ASABE* 2006;49(2):565–73.
- [15] Sharrer KL, Christianson LE, Lepine C, Summerfelt ST. Modeling and mitigation of denitrification ‘woodchip’ bioreactor phosphorus releases during treatment of aquaculture wastewater. *Ecol Eng* 2016;93:135–43.
- [16] Feyereisen GW, Moorman TB, Christianson LE, Venterea RT, Coulter JA, Tschimer UW. Performance of agricultural residue media in laboratory denitrifying bioreactors at low temperatures. *J Environ Qual* 2016;45(3):779–87.
- [17] Soares MIM, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Res* 1998;32(12):3790–4.
- [18] Aslan S, Türkman A. Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates. *Process Biochem* 2005;40(2):935–43.
- [19] Liu F, Wang Y, Xiao R, Wu J, Li Y, Zhang S, et al. Influence of substrates on nutrient removal performance of organic channel barriers in drainage ditches. *J Hydrol* 2015;527:380–6.
- [20] Della Rocca C, Belgiorno V, Meric S. Cotton-supported heterotrophic denitrification of nitrate-rich drinking water with a sand filtration posttreatment. *Water SA* 2005;31(2):229–36.
- [21] Della Rocca C, Belgiorno V, Meric S. An heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water. *Process Biochem* 2006;41(5):1022–8.
- [22] Greenan CM, Moorman TB, Kaspar TC, Parkin TB, Jaynes DB. Comparing carbon substrates for denitrification of subsurface drainage water. *J Environ Qual* 2006;35(3):824–9.
- [23] Gibert O, Pomierny S, Rowe I, Kalin RM. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresour Technol* 2008;99(16):7587–96.
- [24] Healy MG, Barrett M, Lanigan GJ, João Serrenho A, Ibrahim TG, Thornton SF, et al. Optimizing nitrate removal and evaluating pollution swapping trade-offs from laboratory denitrification bioreactors. *Ecol Eng* 2015;74:290–301.
- [25] Healy MG, Ibrahim TG, Lanigan GJ, Serrenho AJ, Fenton O. Nitrate removal rate, efficiency and pollution swapping potential of different organic carbon media in laboratory denitrification bioreactors. *Ecol Eng* 2012;40:198–209.
- [26] Cameron SG, Schipper LA. Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds. *Ecol Eng* 2010;36(11):1588–95.
- [27] Cameron SG, Schipper LA. Hydraulic properties, hydraulic efficiency and nitrate removal of organic carbon media for use in denitrification beds. *Ecol Eng* 2012;41:1–7.
- [28] Hua G, Salo MW, Schmit CG, Hay CH. Nitrate and phosphate removal from agricultural subsurface drainage using laboratory woodchip bioreactors and recycled steel byproduct filters. *Water Res* 2016;102:180–9.
- [29] Bock EM, Coleman B, Easton ZM. Effect of biochar on nitrate removal in a pilot-scale denitrifying bioreactor. *J Environ Qual* 2016;45(3):762–71.
- [30] Bock E, Smith N, Rogers M, Coleman B, Reiter M, Benham B, et al. Enhanced nitrate and phosphate removal in a denitrifying bioreactor with biochar. *J Environ Qual* 2015;44(2):605–13.
- [31] Bruun J, Hoffmann CC, Kjaergaard C. Nitrogen removal in permeable woodchip filters affected by hydraulic loading rate and woodchip ratio. *J Environ Qual* 2016;45(5):1688–95.
- [32] Roser MB, Feyereisen GW, Spokas KA, Mulla DJ, Strock JS, Gutknecht J. Carbon dosing increases nitrate removal rates in denitrifying bioreactors at low temperature high-flow conditions. *J Environ Qual* 2018;47(4):856–64.
- [33] Li S, Cooke RA, Huang X, Christianson L, Bhattarai R. Evaluation of fly ash pellets for phosphorus removal in a laboratory scale denitrifying bioreactor. *J Environ Manage* 2018;207:269–75.
- [34] Kiani S, Kujala K, Pulkkinen JT, Aalto SL, Suurnäkki S, Kiuru T, et al. Enhanced nitrogen removal of low carbon wastewater in denitrification bioreactors by utilizing industrial waste toward circular economy. *J Clean Prod* 2020;254:119973.
- [35] Berger AW, Valencia R, Miao Y, Ravi S, Mahendra S, Mohanty SK. Biochar increases nitrate removal capacity of woodchip biofilters during high intensity rainfall. *Water Res* 2019;165:115008.
- [36] Bock EM, Coleman BSL, Easton ZM. Performance of an under-loaded denitrifying bioreactor with biochar amendment. *J Environ Manage* 2018; 217: 447–55.
- [37] Boley A, Müller WR, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems. *Aquacult Eng* 2000;22(1–2):75–85.
- [38] Honda Y, Osawa Z. Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone. *Polym Degrad Stabil* 2002;76(2):321–7.
- [39] Walters E, Hille A, He M, Ochmann C, Horn H. Simultaneous nitrification/denitrification in a biofilm airlift suspension (BAS) reactor with biodegradable carrier material. *Water Res* 2009;43(18):4461–8.
- [40] Zhou H, Zhao X, Wang J. Nitrate removal from groundwater using biodegradable polymers as carbon source and biofilm support. *Int J Environ Pollut* 2009;38(3):339–48.
- [41] Li R, Feng CP, Xi BD, Chen N, Jiang Y, Zhao Y, et al. Nitrate removal efficiency of a mixotrophic denitrification wall for nitrate-polluted groundwater in situ remediation. *Ecol Eng* 2017;106(Pt A):523–31.
- [42] Shen Z, Hu J, Wang J, Zhou Y. Comparison of polycaprolactone and starch/polycaprolactone blends as carbon source for biological denitrification. *Int J Environ Sci Technol* 2015;12(4):1235–42.
- [43] Fenton O, Healy MG, Brennan F, Jahangir MMR, Lanigan GJ, Richards KG, et al. Permeable reactive interceptors: blocking diffuse nutrient and greenhouse gases losses in key areas of the farming landscape. *J Agric Sci* 2014;152(S1): 71–81.
- [44] Warneke S, Schipper LA, Matias MG, Scow KM, Cameron S, Bruesewitz DA, et al. Nitrate removal, communities of denitrifiers and adverse effects in different carbon substrates for use in denitrification beds. *Water Res* 2011; 45(17):5463–75.
- [45] Volokita M, Belkin S, Abeliovich A, Soares MIM. Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Res* 1996;30(4):965–71.
- [46] Xu B, Shi L, Zhong H, Wang K. The performance of pyrite-based autotrophic denitrification column for permeable reactive barrier under natural

- environment. *Bioresour Technol* 2019;290(10):121763.
- [47] Xing W, Li J, Li D, Hu J, Deng S, Cui Y, et al. Stable-isotope probing reveals the activity and function of autotrophic and heterotrophic denitrifiers in nitrate removal from organic-limited wastewater. *Environ Sci Technol* 2018; 52(14): 7867–75.
- [48] Aalto SL, Suurmäkki S, von Ahnen M, Siljanen HMP, Pedersen PB, Tiirola M. Nitrate removal microbiology in woodchip bioreactors: a case-study with full-scale bioreactors treating aquaculture effluents. *Sci Total Environ* 2020; 723: 138093.
- [49] Rambags F, Tanner CC, Schipper LA. Denitrification and anammox remove nitrogen in denitrifying bioreactors. *Ecol Eng* 2019;138:38–45.
- [50] Liu T, Chen D, Luo X, Li X, Li F. Microbially mediated nitrate-reducing Fe(II) oxidation: quantification of chemodenitrification and biological reactions. *Geochim Cosmochim Acta* 2019;256:97–115.
- [51] Christianson L, Bhandari A, Helmers M, Kult K, Sutphin T, Wolf R. Performance evaluation of four field-scale agricultural drainage denitrification bioreactors in Iowa. *Trans ASABE* 2012;55(6):2163–74.
- [52] Christianson LE, Cooke RA, Hay CH, Helmers MJ, Feyereisen GW, Ranaivoson AZ, et al. Effectiveness of denitrifying bioreactors on water pollutant reduction from agricultural areas. *Trans ASABE* 2021;64(2):641–58.
- [53] Griebmeier V, Leberecht K, Gescher J. NO_3^- removal efficiency in field denitrification beds: key controlling factors and main implications. *Environ Microbiol Rep* 2019;11(3):316–29.
- [54] Yao ZB, Wang CL, Song N, Jiang H. Development of a hybrid biofilm reactor for nitrate removal from surface water with macrophyte residues as carbon substrate. *Ecol Eng* 2019;128:1–8.
- [55] Peng W, Pivato A, Garbo F, Wang T. Stabilization of solid digestate and nitrogen removal from mature leachate in landfill simulation bioreactors packed with aged refuse. *J Environ Manage* 2019;232:957–63.
- [56] Israel H, Richter RR. A guide to understanding meta-analysis. *J Orthop Sport Phys* 2011;41(7):496–504.
- [57] Wallace BC, Lajeunesse MJ, Dietz G, Dahabreh IJ, Trikalinos TA, Schmid CH, et al. OpenMEE: intuitive, open-source software for meta-analysis in ecology and evolutionary biology. *Methods Ecol Evol* 2017;8(8):941–7.
- [58] Lipsey MW, Wilson DB. Practical meta-analysis. Thousand Oaks: Sage Publications, Inc.; 2000.
- [59] Zhang W, Ruan X, Bai Y, Yin L. The characteristics and performance of sustainable-releasing compound carbon source material applied on groundwater nitrate in-situ remediation. *Chemosphere* 2018;205:635–42.
- [60] Cornwell WK, Cornelissen JHC, Allison SD, Bauhus J, Eggleton P, Preston CM, et al. Plant traits and wood fates across the globe: rotted, burned, or consumed? *Glob Change Biol* 2009;15(10):2431–49.
- [61] Plier WT, Geohring LD, Steenhuis TS, Todd WM. Controls influencing the treatment of excess agricultural nitrate with denitrifying bioreactors. *J Environ Qual* 2016;45(3):772–8.
- [62] Kouanda A, Hua G. Determination of nitrate removal kinetics model parameters in woodchip bioreactors. *Water Res* 2021;195:116974.
- [63] Rivas A, Barkle G, Stenger R, Moorhead B, Clague J. Nitrate removal and secondary effects of a woodchip bioreactor for the treatment of subsurface drainage with dynamic flows under pastoral agriculture. *Ecol Eng* 2020; 148: 105786.
- [64] Chu L, Wang J. Nitrogen removal using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carriers in a moving bed biofilm reactor. *Chem Eng J* 2011; 170(1):220–5.
- [65] Easton ZM, Rogers M, Davis M, Wade J, Eick M, Bock E. Mitigation of sulfate reduction and nitrous oxide emission in denitrifying environments with amorphous iron oxide and biochar. *Ecol Eng* 2015;82:605–13.
- [66] Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota—a review. *Soil Biol Biochem* 2011;43(9):1812–36.
- [67] Maxwell BM, Birgand F, Schipper LA, Christianson LE, Tian S, Helmers MJ, et al. Increased duration of drying–rewetting cycles increases nitrate removal in woodchip bioreactors. *Agric Environ Lett* 2019;4(1):190028.
- [68] Plier WT, Morris CK, Todd Walter M, Geohring LD. Denitrifying bioreactor response during storm events. *Agric Water Manage* 2019;213:1109–15.
- [69] Kijjanapanich P, Yaowakun Y. Enhancement of nitrate-removal efficiency using a combination of organic substrates and zero-valent iron as electron donors. *J Environ Eng* 2019;145(4):04019006.
- [70] van der Lelie D, Taghavi S, McCorkle SM, Li LL, Malfatti SA, Monteleone D, et al. The metagenome of an anaerobic microbial community decomposing poplar wood chips. *PLoS One* 2012;7(5):e36740.
- [71] Janusz G, Pawlik A, Sulej J, Świdorska-Burek U, Jarosz-Wilkolazka A, Paszczyński A. Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. *FEMS Microbiol Rev* 2017;41(6):941–62.
- [72] Ghane E, Feyereisen GW, Rosen CJ, Tschirmer UW. Carbon quality of four-year-old woodchips in a denitrification bed treating agricultural drainage water. *Trans ASABE* 2018;61(3):995–1000.
- [73] Guo R, Li G, Jiang T, Schuchardt F, Chen T, Zhao Y, et al. Effect of aeration rate, C/N ratio and moisture content on the stability and maturity of compost. *Bioresour Technol* 2012;112:171–8.
- [74] Ma Y, Hummel M, Määttänen M, Särkilähti A, Harlin A, Sixta H. Upcycling of waste paper and cardboard to textiles. *Green Chem* 2016;18(3):858–66.
- [75] Wang X, Yang G, Feng Y, Ren G, Han X. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic codigestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresour Technol* 2012; 120:78–83.
- [76] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG–MS technique. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;78(2):265–71.
- [77] von Ahnen M, Aalto SL, Suurmäkki S, Tiirola M, Pedersen PB. Salinity affects nitrate removal and microbial composition of denitrifying woodchip bioreactors treating recirculating aquaculture system effluents. *Aquaculture* 2019; 504: 182–9.
- [78] Halaburka BJ, LeFevre GH, Luthy RG. Evaluation of mechanistic models for nitrate removal in woodchip bioreactors. *Environ Sci Technol* 2017; 51(9): 5156–64.
- [79] Lepine C, Christianson L, Sharrer K, Summerfelt S. Optimizing hydraulic retention times in denitrifying woodchip bioreactors treating recirculating aquaculture system wastewater. *J Environ Qual* 2016;45(3):813–21.
- [80] Hoover NL, Bhandari A, Soupier ML, Moorman TB. Woodchip denitrification bioreactors: impact of temperature and hydraulic retention time on nitrate removal. *J Environ Qual* 2016;45(3):803–12.
- [81] Kuypers MMM, Marchant HK, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network. *Nat Rev Microbiol* 2018;16(5):263–76.
- [82] Carlson HK, Lui LM, Price MN, Kazakov AE, Carr AV, Kuehl JV, et al. Selective carbon sources influence the end products of microbial nitrate respiration. *ISME J* 2020;14(8):2034–45.
- [83] Kelso B, Smith RV, Laughlin RJ, Lennox SD. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. *Appl Environ Microbiol* 1997;63(12):4679–85.
- [84] Parkes SD, Jolley DF, Wilson SR. Inorganic nitrogen transformations in the treatment of landfill leachate with a high ammonium load: a case study. *Environ Monit Assess* 2007;124(1–3):51–61.
- [85] Hansen HCB, Guldberg S, Erbs M, Koch CB. Kinetics of nitrate reduction by green rusts—effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio. *Appl Clay Sci* 2001;18(1–2):81–91.
- [86] Coby AJ, Picardal FW. Inhibition of NO_3^- and NO_2^- reduction by microbial Fe(III) reduction: evidence of a reaction between NO_2^- and cell surface-bound Fe^{2+} . *Appl Environ Microbiol* 2005;71(9):5267–74.
- [87] Rancourt DG, Thibault PJ, Mavrocordatos D, Lamarche G. Hydrous ferric oxide precipitation in the presence of nonmetabolizing bacteria: constraints on the mechanism of a biotic effect. *Geochim Cosmochim Acta* 2005; 69(3): 553–77.
- [88] Mulder A, van de Graaf AA, Robertson LA, Kuenen JG. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol Ecol* 1995;16(3):177–83.
- [89] Cao S, Du R, Zhou Y. Coupling anammox with heterotrophic denitrification for enhanced nitrogen removal: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2021; 51(19):2260–93.
- [90] Kimura Y, Isaka K, Kazama F. Effects of inorganic carbon limitation on anaerobic ammonium oxidation (anammox) activity. *Bioresour Technol* 2011; 102(6):4390–4.
- [91] Elgood Z, Robertson WD, Schiff SL, Elgood R. Nitrate removal and greenhouse gas production in a stream-bed denitrifying bioreactor. *Ecol Eng* 2010;36(11):1575–80.
- [92] Bock EM, Coleman BSL, Easton ZM. Effect of biochar, hydraulic residence time, and nutrient loading on greenhouse gas emission in laboratory-scale denitrifying bioreactors. *Ecol Eng* 2018;120:375–83.
- [93] Wang Q, Jiang G, Ye L, Pijuan M, Yuan Z. Heterotrophic denitrification plays an important role in N_2O production from nitrification reactors treating anaerobic sludge digestion liquor. *Water Res* 2014;62:202–10.
- [94] Zhou W, Sun Y, Wu B, Zhang Y, Huang M, Miyayama T, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. *J Environ Sci (China)* 2011;23(11):1761–9.
- [95] Liu X, Xu J, Huang J, Huang M, Wang T, Bao S, et al. Bacteria-supported iron

- scraps for the removal of nitrate from low carbon-to-nitrogen ratio wastewater. *RSC Adv* 2019;9(6):3285–93.
- [96] Plier WT, Todd Walter M, Steinschneider S. Understanding complex flow pathways within lab-scale denitrifying bioreactors with a conservative tracer. *Trans ASABE* 2020;63(2):417–27.
- [97] Christianson LE, Bhandari A, Hailers MJ. A practice-oriented review of woodchip bioreactors for subsurface agricultural drainage. *Appl Eng Agric* 2012;28(6):861–74.
- [98] Di Capua F, Pirozzi F, Lens PNL, Esposito G. Electron donors for autotrophic denitrification. *Chem Eng J* 2019;362:922–37.
- [99] Schipper LA, Cameron SC, Warneke S. Nitrate removal from three different effluents using large-scale denitrification beds. *Ecol Eng* 2010;36(11):1552–7.
- [100] Tangsir S, Moazed H, Naseri AA, Hashemi Garmdareh SE, Broumand-nasab S, Bhatnagar A. Investigation on the performance of sugarcane bagasse as a new carbon source in two hydraulic dimensions of denitrification beds. *J Clean Prod* 2017;140(Pt 3):1176–81.
- [101] Povilaitis A, Matikiene J. Nitrate removal from tile drainage water: the performance of denitrifying woodchip bioreactors amended with activated carbon and flaxseed cake. *Agric Water Manage* 2020;229:105937.
- [102] Miao S, Jin C, Liu R, Bai Y, Lan H, Liu H, et al. Carbon harvesting from organic liquid wastes for heterotrophic denitrification: feasibility evaluation and cost and energy optimization. *Resour Conserv Recycling* 2020;160:104782.