

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成趋势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村镇高铁锰地下水效能与机制

孙楠¹, 湛燕丽¹, 张颖^{2*}, 鲁岩², 宋秋霞², 李春艳², 姜昭²

(1. 东北农业大学水利与土木工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 针对严寒地区特有地理气候条件及制约当前村镇建设与发展的典型问题, 以建设绿色低碳、节能环保村镇为目标, 研发碳化稻壳-优势铁锰氧化菌耦合工艺净化严寒村镇高铁锰地下水, 探究生物滤柱低温快速启动方式; 基于接触氧化与生物法, 对比分析不同滤速条件下滤柱沿程除铁效能与反应速率, 研究生物滤层除铁机制; 基于扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、傅立叶红外线光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、拉曼光谱 (Raman spectra)、电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 对运行不同阶段的滤料与反冲洗水泥样表征剖析生物滤层除锰机制。结果表明, 优势菌液低滤速-全循环的运行方式使稻壳生物滤层成熟且稳定仅需 15 d; 稳定运行阶段出水铁、锰、细菌浓度分别低于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$, 均满足国家生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006); 除铁机制主要依靠物化作用、辅以生物作用; 在滤料成熟阶段与稳定运行初期除锰主要依靠生物作用, 稳定运行后期物理化学作用占优势; 该研究为严寒村镇 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 地下水集中处理应用提供了技术支撑。

关键词: 低温; 高铁锰地下水; 稻壳; 铁锰氧化菌; 机制; 巨大芽孢杆菌

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1028-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608154

Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria

SUN Nan¹, CHEN Yan-li¹, ZHANG Ying^{2*}, LU Yan², SONG Qiu-xia², LI Chun-yan², JIANG Zhao²

(1. College of Water Conservancy & Civil Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Aiming at the special geo-climatic conditions and typical problems constraining the development of villages and towns, making villages and towns have the following characteristics: green and low-carbon, energy saving and environmental friendly, the coupling process of adsorption by carbonized rice husk particles and biological oxidation using *Bacillus megaterium* bacteria was developed for purifying high iron-manganese from groundwater in the cold villages and towns. The quick start-up method of biological filter at low temperature was studied. Based on the contact oxidation and biological method, iron removal efficiency and reaction rate in different filtration layers under different filtration conditions were comparatively analyzed, and iron removal mechanism of biological filter was determined. Filter materials and the solid samples in backwash water at different stages were characterized and the manganese removal mechanism of biological filter was analyzed through SEM, FTIR, XPS, Raman spectra and EPR. The results showed that the active biological membrane reached mature and stable only after 15 d with the operation mode of bacteria liquid cycle and low filtration rate in the filter column. The effluent concentration met the requirements of drinking water quality (GB 5749-2006) in the stable operation process. Fe, Mn and bacteria were lower than $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively. Iron removal mechanism relied mainly on the physical and chemical effects, supplemented by biological function. During the biofilm culturing stage and initial stable operation stage of filter column, manganese removal relied mainly on the biological effect. The physical chemistry was preferred at later stable operation stage. The study provides technical support for the applications of treating collectively Fe^{2+} and Mn^{2+} in groundwater.

Key words: low temperature; high iron and manganese in underground water; rice husk; iron-manganese oxidizing bacteria; mechanism; *Bacillus megaterium*

内蒙古自治区东北部、辽宁与吉林省西部、黑龙江省大部等严寒村镇近 65% 的生活用水取自地下, 2014 年针对黑龙江省 18 个村镇分散地下水水质进行监测, 发现受原生地质环境与地层锰矿影响, 冬季村镇地下水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度范围分别为

$0.44 \sim 20.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.65 \sim 2.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 属于典

收稿日期: 2016-08-23; 修订日期: 2016-09-23

基金项目: 黑龙江省博士后科学基金项目 (LBH-Z13025)

作者简介: 孙楠 (1981 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为农村水环境修复理论与技术, E-mail: nan662001@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangyinghr@hotmail.com

型的高铁锰地下水,按《地下水环境质量标准(GB 3838-2002)》中Ⅲ类水标准进行评价, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度超标严重,最大超标倍数分别达67、24.5倍,严重威胁村镇经济发展与人民群众身体健康,研发严寒村镇高铁锰饮用水净化技术具有重要现实意义。

生物法作为地下水除铁锰的热点研究方法,虽在工艺及微生物方面均取得了一定的成绩,但以下问题亟待解决:①严寒村镇地下水处于低温环境,低温条件下微生物面临活性低、滤层培养成熟缓慢、处理效果不佳等难题,因此如何克服低温影响,实现铁、锰低温环境下的有效去除已成为饮用水处理领域共同关注的瓶颈问题^[1,2]。②目前除铁锰菌大都局限于细菌形态观察、分离、纯化与鉴定,探究高效除铁锰菌的接种方式及其应用效能,将为生物除铁锰滤池的构建与快速启动提供有力的技术支持。③生物滤池除铁锰涉及滤料吸附作用、生物菌氧化作用及铁锰氧化物的自催化作用,但各自作用的贡献率还有待进一步明确^[3]。

本研究将以碳化稻壳颗粒为基质,筛选优势铁锰氧化菌,耦合净化严寒村镇地下水中铁锰;并优选载银活性炭颗粒去除生物碳化稻壳滤柱处理后的残余菌,保证饮用水安全;探究装置低温快速启动方式,探讨生物滤层内铁锰氧化去除机制;该研究将为严寒村镇高铁锰地下饮用水处理技术开发提供理论依据,具有重要学术价值。

1 材料与方法

1.1 试验装置与试验用水

试验装置见图1,包括曝气池、菌液池、两个滤柱、中间水池与出水池。滤柱Ⅰ、Ⅱ直径80 mm,自上至下依次添装1300~1500 mm高滤料与80~100 mm高鹅卵石与锰砂混合承托料,滤柱Ⅰ、Ⅱ滤料分别为碳化稻壳颗粒(CRH₆₀₀,20~120目,自制^[4])与载银活性炭颗粒(5~10目,购自东莞市樟木头枫林活性炭有限公司),滤柱Ⅱ用于去除滤柱Ⅰ出水的残余铁锰与生物菌。试验水温通过制冷机控制在17℃(此温度设定主要考虑铁锰氧化菌的活性)。

试验用水为静置24 h以上的自来水配制的 FeSO_4 与 MnSO_4 混合溶液,控制 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度分别为3.95~18.54 mg·L⁻¹、0.57~2.28 mg·L⁻¹,pH值为6.8~7.2;滤柱Ⅰ采用跌水曝气,控制 $[\text{O}_2]$ 为4~5 mg·L⁻¹。

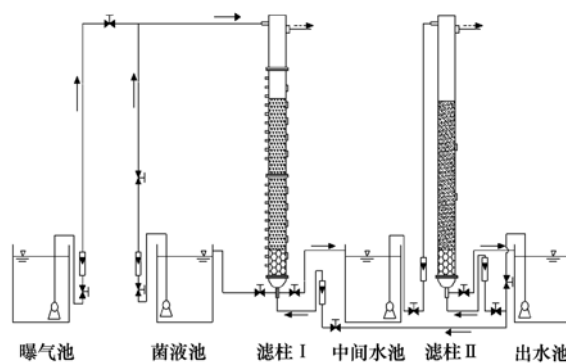


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of test equipment

1.2 优势菌种与菌悬液

从黑龙江省哈尔滨市红旗农场地下水井周围采集泥样,经菌株分离→初筛→复筛与16S rDNA测序分析,确定对铁锰降解率最高的优势菌株归属于巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*, GenBank 登录号为KP241857)。该菌株在培养基中的菌落形态如图2所示。



图2 巨大芽孢杆菌的菌落形态

Fig. 2 Colony morphology of *Bacillus megaterium*

将*Bacillus megaterium*菌株接种于锥形瓶(盛有5 mL PYCM改良培养基)中,17℃摇床活化12 h,转速125 r·min⁻¹,取活化后的菌液2 mL于200 mL PYCM改良培养基中,以同样条件培养24 h至对数生长末期,培养液离心(4500 r·min⁻¹,10 min)收集菌体,无菌生理盐水洗涤3次,重悬于HEPES缓冲液(pH 7.0),制备菌悬液,确定菌浓度(平板稀释计数法),进而配制试验所需的4.0×10⁹ CFU·mL⁻¹菌悬液。其中,PYCM改良培养基成分如下:蛋白胨0.5 g,葡萄糖0.3 g,酵母浸膏0.2 g, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 g, K_2HPO_4 0.1 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g, NaNO_3 0.2 g, CaCl_2 0.1 g, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0.1 g,柠檬酸铁铵

0.8 g,定容至1 000 mL,pH 值 6.8~7.2.

1.3 分析项目与测定方法

根据文献[5],进出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、菌浓度的测定分别采用邻菲罗啉分光光度法、高碘酸钾氧化分光光度法、平板法, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度标准曲线方程分别为 $y = 0.1828x - 0.0075$ ($R^2 = 0.9996$)、 $y = 0.0383x + 0.0044$ ($R^2 = 0.9991$).

1.3.1 装置启动与稳定运行研究分析

装置启动初期,为评价生物菌除铁锰作用,将高浓度 $4.0 \times 10^9 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铁锰氧化菌液注入铁锰吸附饱和的碳化稻壳滤柱 I 中,浸泡 1 d,控制滤速 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$,循环运行 4 d,在 7、13、19 d 分别将滤速提高至 3、4、5 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,反冲洗强度相应提高至 4、6、8 $\text{L} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$,反冲洗周期 2 d(3 min),在无培养基、低营养源条件下,利用地下水自身营养,低滤速驯化培养富集功能菌群,根据出水铁锰浓度,分析滤柱 I 的快速启动.第 25 d,进出水暂停,滤柱 I 被进水浸泡 6 d,待第 32 d 以 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 滤速低速启动,考察滤柱抗冲击能力与稳定性.滤柱 II 控制滤速 5 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,反冲洗强度 8 $\text{L} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$,反冲洗周期 2 d(3 min),考察滤柱 II 进出水铁锰质量浓度与细菌浓度.稳定运行阶段后期,若滤层表面出现铁泥板结、轻微裂缝现象,反冲洗周期、强度、时间分别取 24 h、10 $\text{L} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ 、5 min.

1.3.2 Fe^{2+} 去除机制分析

待滤柱 I 启动成功后,基于接触氧化法与生物法,对比分析不同滤速条件下滤柱 I 每 d 各滤层沿程(自上而下 20、40、60、80、100、120、140 cm)出水的总铁、 Fe^{2+} 浓度及反应速率,考察除铁机制.设定反冲洗强度、时间、周期分别为 10 $\text{L} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ 、2 min、2 d,进水总铁浓度分别为 2、5、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,滤速分别为 3 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 、5 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,滤速固定时,滤柱 I 在每个进水总铁浓度下运行 7 d.

1.3.3 Mn^{2+} 去除机制分析

采用 SEM 表征滤柱成功启动后 30 cm 深度处滤料表面与反冲洗泥样的微生物及铁锰氧化物附着情况.采用 FTIR 对原始碳化稻壳与成熟滤料进行分析,进一步确定滤料表面附着的片层状或颗粒结构物质^[6].采用 XPS 对反冲洗泥样进行分析,明确滤料表面元素价态^[6].采用 Raman 光谱分析不同运行时间条件下滤柱中 30cm 深度处的滤料,明确 MnO_x 的物相组成^[6].自滤柱成功启动(15d)后对不同运行时间的滤料表面与反冲洗中的水钠锰矿进行 EPR 分析^[7],明确 Mn^{2+} 去除机制.

2 结果与讨论

2.1 培养与稳定阶段的运行情况

向滤柱 I 投加大量菌种后,循环往复供给优势菌液,利于铁锰优势菌株接种于滤料表面且生长繁殖,接种后需对细菌进行低温、贫营养等自然选择驯化,滤柱 I 以 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 的滤速启动运行,即是为了减小水流冲刷对驯化初期滤层间隙及滤料表面微生物菌群的影响,本试验微生物驯化培养与装置运行同步进行,因未研究驯化阶段滤料上微生物数量随时间增长变化关系,无法明确判断滤料是否成熟,但可发现当进水水力负荷达到设计值(滤速控制在 $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$)时,一定数量的优势铁锰氧化菌可见,且滤层除铁锰能力增强,此时可认定驯化培养工作完成.

2.1.1 培养期滤柱 I、II 出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除效果

滤柱 I 除铁效果如图 3(a) 所示,前 4 d 出水 Fe^{2+} 波动幅度大、去除率低且出水不达标,这是由于接种菌株在滤料表面附着松散且处于环境适应阶段,铁菌催化氧化 Fe^{2+} 能力有限;第 5~8 d, Fe^{2+} 去除率持续上升,即便第 7 d 滤速由 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 增至 $3 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$,出水 Fe^{2+} 波动幅度仍逐渐减小,这可能由于 Fe^{2+} 除生物氧化去除外,DO 充足($4 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时还依靠化学氧化所致^[8].滤柱 I 除锰效果如图 3(b) 所示,前 6 d 滤柱 I 对 Mn^{2+} 的去除率逐渐升高,由 7% 增至 91%,但出水 Mn^{2+} 浓度均高于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;第 7d、13 d 滤速改变时, Mn^{2+} 去除率均骤降,7~14 d 出水 Mn^{2+} 浓度波动幅度较大,第 15 d 后出水 Mn^{2+} 浓度均低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率均在 90% 以上,该效果较 Fe^{2+} 出现的晚 8 d,这与 Fu 等^[9] 和 Phatai 等^[10] 的结论一致,这是由于 Fe^{2+} 作为菌的基础代谢底物,为菌的生长繁殖提供了大部分的能量,而 Mn^{2+} 的去除需菌具备较高活性且达到一定数量后才得以体现.综合出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除效果,滤柱 I 运行 15 d 滤膜趋于成熟.滤柱 II 除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 效果如图 4 所示,出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度均远低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

滤柱 I 两次启动运行 15 d 后,不断提高滤速至 $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$,且停滞 6 d 再次低滤速启动,出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度不受滤速改变、停滞工况的影响,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),且去除率均在 90% 以上,表明该试验在低滤速条件下建立了稳定的铁锰优势菌种的微生态系统,系统抗负荷、抗冲击能力较强.

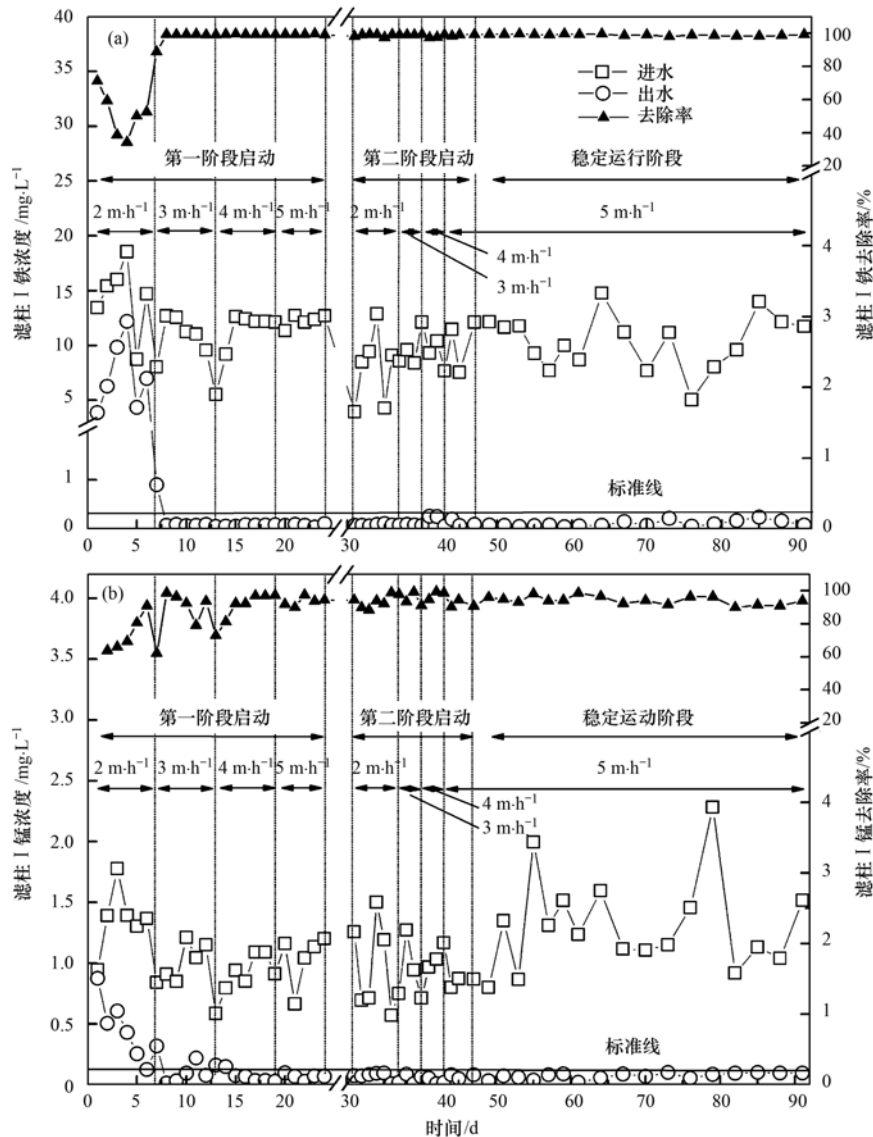


图3 滤柱 I 出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除效果

Fig. 3 Fe^{2+} and Mn^{2+} removal efficiency in the effluent from filter column I

2.1.2 培养期滤柱 II 出水细菌的去除情况

滤柱 II 除铁锰氧化菌效果如图 5 所示。

由图 5 可知,培养初期滤柱 II 内滤膜不成熟,滤料表面菌附着力差,致使滤柱 II 进水细菌量高达 $482 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$;随着滤柱 I 滤膜趋于成熟,进入滤柱 II 的细菌量逐渐降低,但水力条件的提升使滤柱 II 进水细菌量突增;滤速由 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 增至 $3 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后,进水细菌量增加 $93 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($338 \sim 441 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$);滤速增至 $4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后,进水细菌量增加 $64 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($232 \sim 296 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$);滤速增至 $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后,进水细菌量仅增加 $21 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,表明滤柱 I 内滤膜抗冲击力强,已趋于成熟。培养期滤柱 II 出水细菌量始终低于 $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$,均达饮用水标准,这可能由于载银活性炭颗粒吸附菌、抑菌

或杀菌作用所致^[11,12];此外,水中银离子浓度一直未超标,表明选用的载银活性炭颗粒抗银流失性能强、安全可靠。

2.1.3 稳定阶段滤柱 I、II 出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与细菌的去除情况

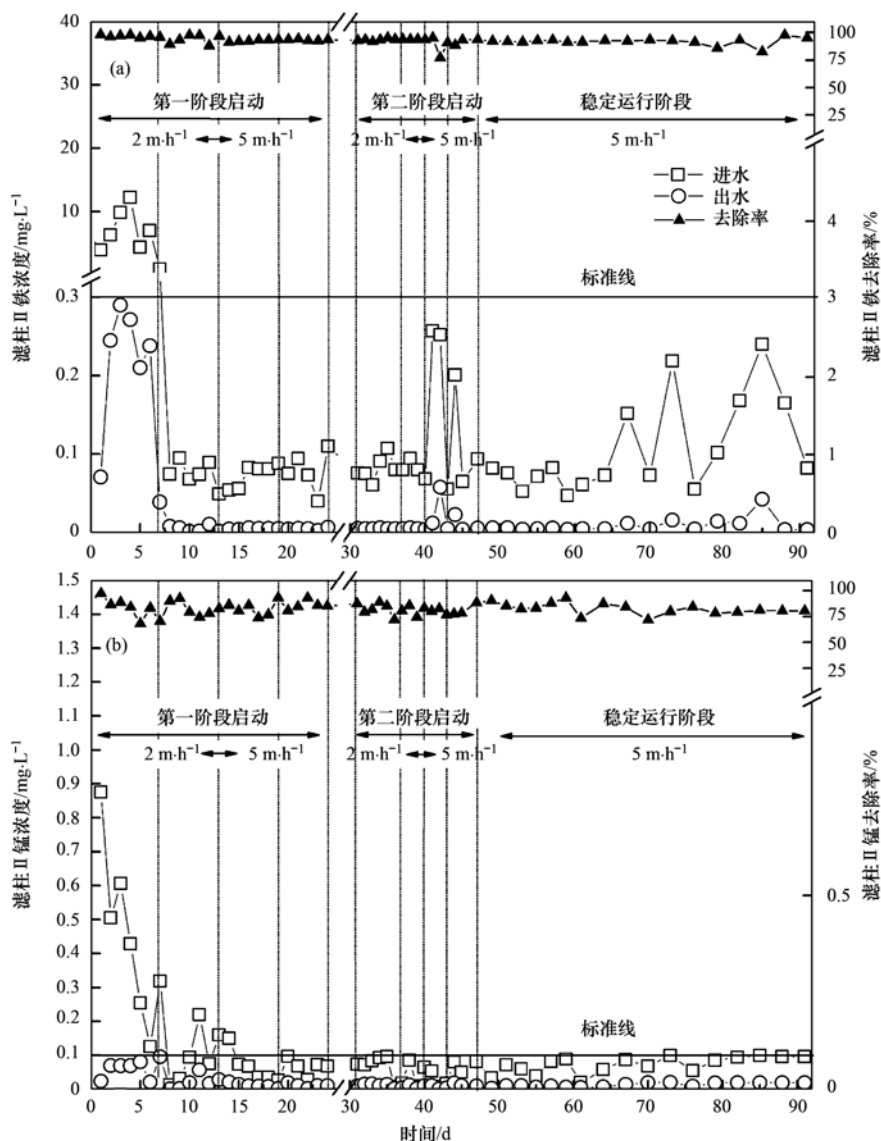
进入稳定阶段,铁、锰、细菌浓度均达到国家标准,始终低于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $100 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.2 生物滤层内铁氧化去除机制

基于接触氧化法与生物法,对比分析不同滤速时滤柱 I 沿程出水的总铁、 Fe^{2+} 浓度及反应速率,研究生物滤层除铁机制,结果见图 6、7。

2.2.1 进水总铁浓度对去除效果影响分析

针对滤柱 I 相同滤速、不同进水总铁浓度的试

图4 滤柱Ⅱ出水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除效果Fig. 4 Fe^{2+} and Mn^{2+} removal efficiency in the effluent from filter column II

验结果,由图6可知,滤层深度120 cm范围内,生物法出水总铁浓度一般低于接触氧化法,表明除铁过程存在生物作用;偶尔接触氧化法除铁效果更佳但差别不明显,这可能受反冲洗等因素影响或某处滤层铁氧化菌少所致.由图7可知,生物法与接触氧化法对应的出水除 Fe^{2+} 效果差别不大,但生物法的除铁速率均高于接触氧化法,20 cm处的滤层对 Fe^{2+} 的生物氧化率超过75%,而对 Fe^{2+} 的接触氧化率仅为20%~50%,这可能由于滤柱上部富氧,铁氧化菌在有氧条件下可利用 Fe^{2+} 作为电子供体为自身提供能量,强力促进 Fe^{2+} 氧化^[13,14].

2.2.2 不同滤速对滤柱Ⅰ中铁去除效果影响分析

针对滤柱Ⅰ不同滤速、进水总铁浓度的试验结果,生物法除总铁、 Fe^{2+} 能力均高于接触氧化

法,受滤速的影响较大,且进水总铁浓度越低,滤速影响越显著.由图6可知,接触氧化法对于总铁的去除效果相差不大,而在生物法中,滤层上部20 cm范围内低滤速对应的滤柱沿程出水总铁浓度略低,滤层中部(40~100 cm)高滤速对应的滤柱沿程出水总铁浓度略低,除总铁能力差别明显.由图7可知,滤层上部40 cm范围内,不同滤速时接触氧化法除 Fe^{2+} 效果差别不大,生物法除 Fe^{2+} 效果随着滤速增加略有下降;对于相同滤层深度,高滤速出水 Fe^{2+} 浓度较低滤速的高,表明提高滤速后生物法需更大的滤层深度氧化 Fe^{2+} .当进水总铁浓度大于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,滤层深度大于60 cm后,两种方法出水 Fe^{2+} 浓度几乎不受滤速影响且均至去除极限,表明 Fe^{2+} 去除主要集中于滤层上部60 cm

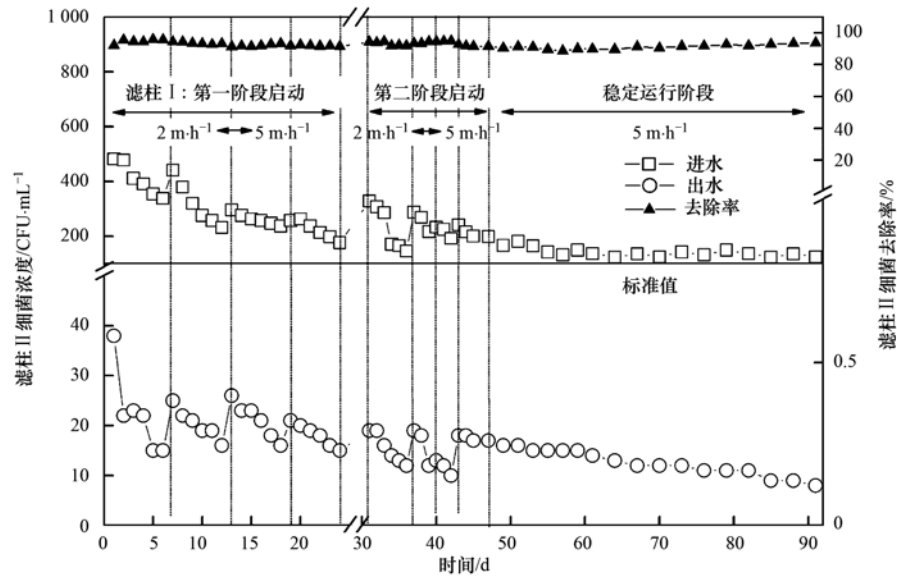


图5 滤柱II出水铁锰氧化菌去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of iron-manganese oxidizing bacteria in the effluent from filter column II

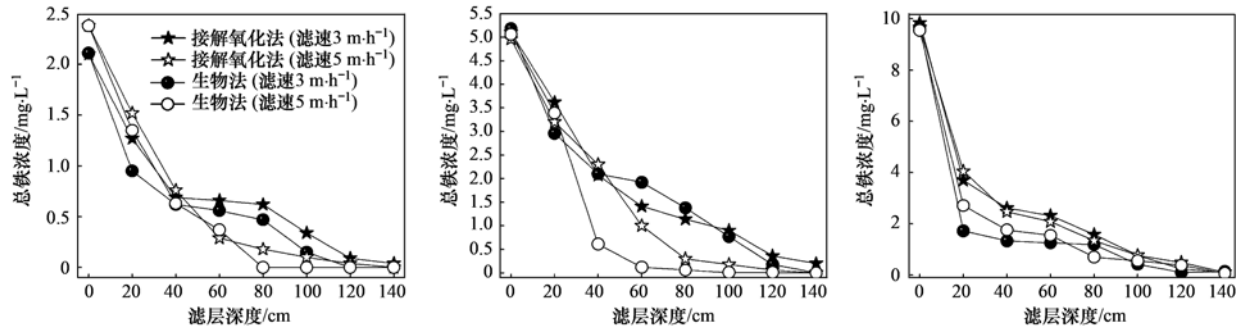


图6 不同滤速、进水总铁浓度条件下滤柱I中总铁去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of total iron in filter column I under different filtration rate and influent total iron concentration

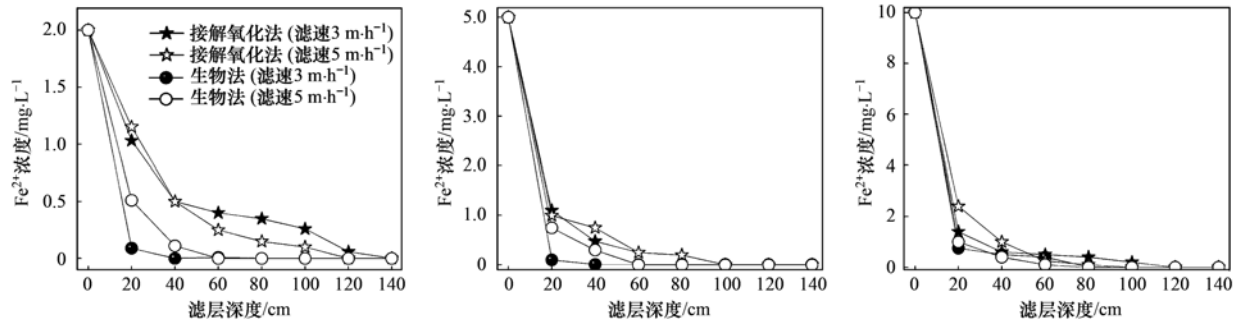


图7 不同滤速、进水总铁浓度条件下滤柱I中Fe²⁺去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of Fe²⁺ in filter column I under different filtration rate and influent total iron concentration

范围内。

综上,除铁机制主要是物化作用,辅以生物作用,铁氧化菌促进了 Fe^{2+} 的氧化速率,增强了微生物对滤层截留铁氧化物的能力;滤速是影响生物除 Fe^{2+} 能力的关键因素,该结论与文献[15,16]研究结果一致。

2.3 生物滤层内锰氧化去除机制

2.3.1 滤柱启动后培养初期成熟滤料表征

(1) 微生物形态分析

装置运行第16 d时,滤柱I、滤柱II成熟滤料表面与反冲洗水中泥样的微生物形态如图8所示。

图8(a)与8(b)中均存在大量的细菌与片层状

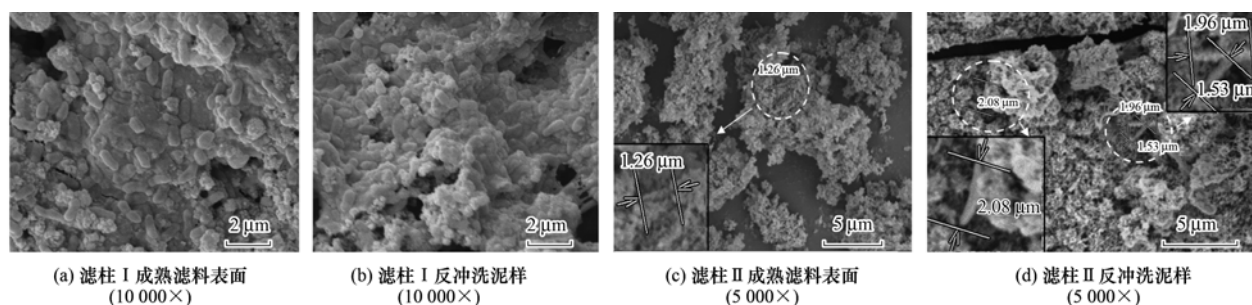


图8 滤柱 I、滤柱 II 滤料与反冲洗泥样的微生物 SEM 图

Fig. 8 SEM images of filter materials and solid samples in backwash water of filtration column I and filtration column II

或颗粒结构,其在反冲洗水中的量较大,该微生物可能主要为接入的原始 *Bacillus megaterium* 菌群,其依靠进水中铁、锰等地下水自身营养,经适应期一对数生长期培养后占据生态位的主体,后续应采取分子生物学手段进一步确认细菌的种类;片层状或颗粒结构可能为 *Bacillus megaterium* 菌的代谢产物及截留吸附物. 由图 8 (c) 与 8(d) 可知,滤柱 II 成熟滤料表面与反冲洗水 *Bacillus megaterium* 菌的数量较少,这表明滤柱 I 滤料表面形成的生物除铁锰活性滤膜成熟且稳定.

(2) 滤料表面物质分析

为进一步确定滤料表面附着的片层状或颗粒结构物质,采用 FTIR 对成熟滤料进行分析. 原始碳化稻壳与滤层成熟滤料的 FTIR 如图 9 所示. 从中可知,3 362 cm^{-1} 处吸收峰表明了 OH^- 存在,1 618 cm^{-1} 与 1 398 cm^{-1} 处吸收峰表明了有机物的存在,因进水(配水)中几乎不存在有机物,故此处的有机物即代表微生物;698 cm^{-1} 处吸收峰表明了 $\text{Si}-\text{C}$ 的存在,这是由于碳化稻壳本身成分所致;970 cm^{-1} 处出现了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰;583 cm^{-1} 处出现了 $\text{Mn}-\text{O}$ 的特征吸收峰^[17]. 由此可见,成熟滤料存在大量的微生物与铁、锰氧化物.

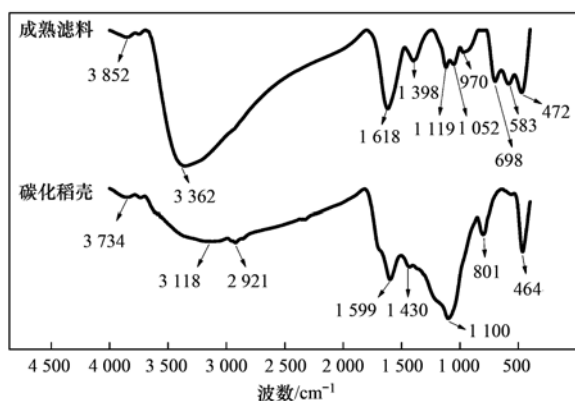


图9 碳化稻壳与成熟滤料的 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR spectra of carbonated rice husk and mature filter

(3) 滤料表面元素价态分析

为进一步研究生物除铁除锰过程中铁、锰的去除机制以及非液相产物上铁、锰的价态组成,本试验采用 XPS 对反冲洗泥样进行分析,结果见图 10.

图 10 分别为 $\text{C}1s$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Mn}2p$ 、 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 光谱图,通过找到峰值处所对应的横坐标结合能(binding energy)来判定是否存在某种元素及该元素的存在形式. 从图 10(a)可知, $\text{C}1s$ 的出峰位置在 284.6 eV 及 288.5 eV 处,分别表明样品中存在 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 键与酯类官能团,因酯类化合物为微生物生长所需且为微生物氧化产物的重要组成部分,故表明样品中存在微生物^[18]. 从图 10(b)可知, $\text{O}1s$ 的出峰位置在 529.7 eV 及 530.7 eV 处,分别表明样品中存在晶格氧 O^{2-} 、醇羟基 OH^- ^[19], O^{2-} 的出现通常为氧与金属元素的结合,进而证明了铁锰氧化物的存在,后者则表明样品表面存在 OH^- 吸附情况. 从图 10(c)可知, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰值出现在 641.9 eV. 锰在反应器中一般以多种价态形式存在,通常用 MnO_x 来表示锰的化学结构:当 x 为 1、2 时,锰的化合价分别为 +2、+4,对应峰值在 640.6 eV、642.2 eV 处^[20];锰还可以 +3 价存在,如 MnOOH ,出峰位置为 641.5 eV^[20]. 因本研究的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 结合能为 641.9 eV 在 641.5 eV 与 642.2 eV 之间,故认为 MnO_x 中 Mn 的平均价态在 +3 与 +4 之间. 从图 10(d)可知, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的出峰位置在 711.6 eV 处,该处是铁羟基氧化物的特征峰,该氧化物一般存在于针铁矿或水铁矿中;Søgaard 等^[20] 研究表明针铁矿或水铁矿峰值分别为 711.9 eV 与 711.6 eV,可确定样品表面存在的羟基氧化物是无定型的水铁矿,这与 Katsoyiannis 等^[21] 的生物除铁研究结果一致.

(4) MnO_x 物相分析

经历不同运行时间的滤料的 Raman 光谱分析见图 11. 从中可知,滤料成熟初期,Raman 光谱主要有 3 个峰,Raman 位移分别为 503、576 和 669

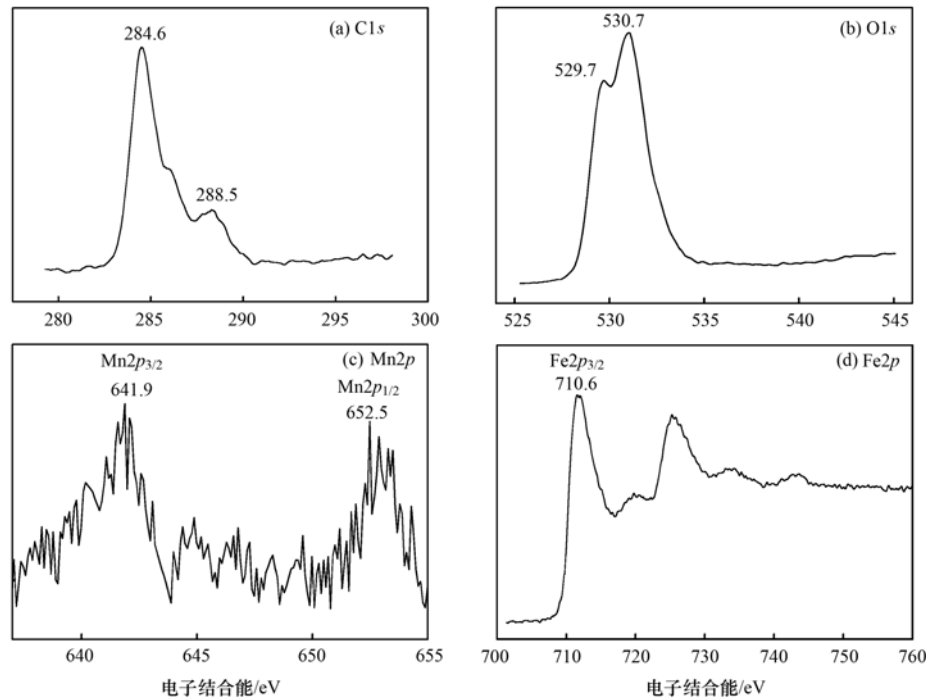


图 10 反冲洗泥样的 XPS 分析图谱

Fig. 10 XPS spectra of solid samples in backwash water

cm^{-1} , 表明锰氧化物为水钠锰矿 (birnessite) 型^[22], 运行时间越长, 水钠锰矿峰值强度减弱, 此时水钠锰矿的结晶度很低或呈无定形相。

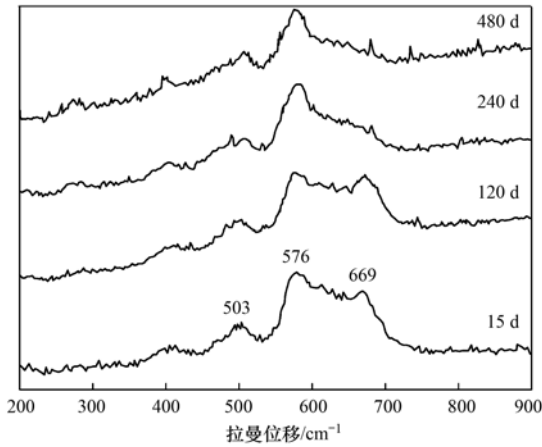


图 11 不同运行时间的滤料表面锰氧化物的 Raman 光谱

Fig. 11 Raman spectra of manganese oxide on the surface of filter materials after different running time

2.3.2 滤柱除锰机制分析

Kim 等^[23]采用 EPR 光谱区分 17℃ 温度下水钠锰矿生物或无机 (非生物) 作用形成机制: 当光谱波长 ΔH 为 $(600 \sim 1200) \times 10^{-4} \text{ T}$ (高斯) 时, 除锰机制主要是生物作用, ΔH 大于 $1200 \times 10^{-4} \text{ T}$ 时, 主要依靠非生物作用除锰。

自滤柱成功启动 (15 d) 后对不同运行时间的滤

料表面与反冲洗水泥样中的水钠锰矿进行 EPR 光谱分析, 结果见图 12。

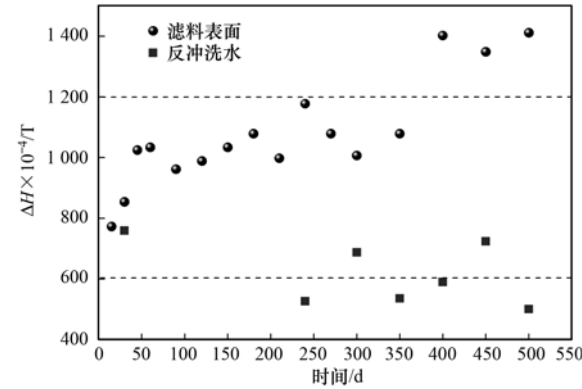


图 12 不同运行时间时滤料表面与反冲洗泥样中水钠锰矿 EPR 光谱波长 ΔH

Fig. 12 Wavelengths of EPR birnessite spectra for filter materials and solid samples in backwash water versus filter run time

由图 12 可知, 随着运行时间的延长, 滤料表面水钠锰矿的 ΔH 值也随之增加, 250 d 内, ΔH 值增加快速, 当 400 d 后, ΔH 从 $(600 \sim 1200) \times 10^{-4} \text{ T}$ 范围变化升至 $1200 \times 10^{-4} \text{ T}$ 以上, 表明 400 d 后除锰机制从生物作用转变为物化作用, 物化作用主要为反应速度极快的自催化氧化。反冲洗水中水钠锰矿的 ΔH 值围绕 $600 \times 10^{-4} \text{ T}$ 上下波动, 表明生物除锰存在于整个过滤过程, 此处的水钠锰矿主要是生物作用形成, 来自滤料生物膜表面, 易被水冲刷。试验

过程中滤柱膨胀幅度低,表明物化形成的水钠锰矿紧固滤料表面,极少被冲刷。

检验生物作用与物理化学作用形成水钠锰矿的结构差异,不同运行时间滤料表面水钠锰矿的 SEM 分析见图 13。

由图 13 可知,生物作用形成的水钠锰矿呈蓬松

的板结构;物理化学作用形成的水钠锰矿呈珊瑚或海绵状结构,Post^[24]指出水钠锰矿由八面体 MnO_6 层堆叠而成,层间充满阳离子和水,该结构特征易参与氧化、阳离子交换反应,这表明水钠锰矿自催化氧化能力强。SEM 也证实,水钠锰矿是结晶或无定形的。

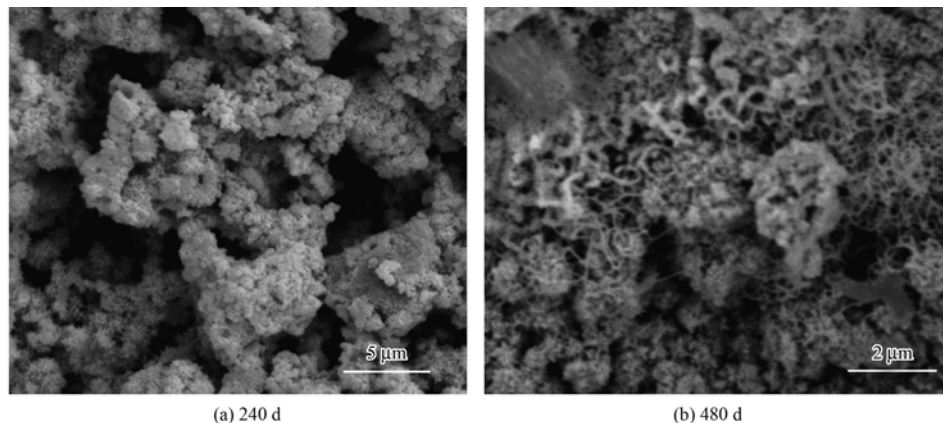


图 13 不同运行时间滤料表面水钠锰矿的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of birnessite on the surface of filter materials after different running time

综上所述,在滤料成熟阶段与稳定运行初期主要依靠的是生物作用,稳定运行后期物理化学作用占优势。

3 结论

(1)生物滤柱 I 耦合碳化稻壳与优势铁锰氧化菌,采用全循环、低滤速方式实现 15 d 快速启动滤柱,运行中逐渐提升滤速与反冲洗强度顺应实际需求,滤柱 II 以载银活性炭颗粒去除滤柱 I 出水残余菌,滤柱 I 稳定阶段铁、锰的平均去除率为 98.99%、93.92%,平均出水浓度为 $0.105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.727 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;滤柱 II 稳定阶段铁、锰、细菌的平均去除率为 91.87%、82.76%、91.14%,平均出水浓度为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.012 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $13 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$;两滤柱出水均达到国家生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)。

(2)除铁机制主要为物化作用,辅以生物作用,铁氧化菌促进了 Fe^{2+} 的氧化速率,增强了微生物对滤层截留铁氧化物的能力;滤速是影响生物除 Fe^{2+} 能力的关键因素。

(3)SEM、FTIR 与 XPS 分析表明成熟滤料存在大量的微生物与铁、锰氧化物; MnO_x 中 Mn 的平均价态在 +3 与 +4 之间;Raman 光谱分析进一步明确了 MnO_x 为水钠锰矿(birnessite)。EPR 光谱与 SEM 分析推断在滤料成熟阶段与稳定运行初期除

锰主要依靠生物作用、稳定运行后期物理化学作用占优势。

参考文献:

- [1] 郇玉楠,傅金祥,高国伟,等. 生物增强技术净化含铁、锰、氨氮微污染地下水[J]. 中国给水排水, 2013, **29**(21): 11-14.
Gao Y N, Fu J X, Gao G W, *et al.* Bioaugmentation technology for purification of micro-polluted groundwater containing iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2013, **29**(21): 11-14.
- [2] 杨宏,熊晓丽,段晓东,等. 贫营养条件下生物除铁除锰滤池生态稳定性研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 99-103.
Yang H, Xiong X L, Duan X D, *et al.* Ecological stability on biological removal of iron and manganese filter under poor nutritional conditions [J]. Environmental Science, 2010, **31**(1): 99-103.
- [3] Stembal T, Markic M, Briski F, *et al.* Rapid start-up of biofilters for removal of ammonium, iron and manganese from ground water [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2004, **53**(7): 509-518.
- [4] 孙楠,田伟伟,张颖,等. 碳化稻壳吸附严寒地区村镇地下水 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 的性能分析[J]. 农业工程学报, 2016, **32**(13): 197-205.
Sun N, Tian W W, Zhang Y, *et al.* Adsorption properties of Fe^{2+} and Mn^{2+} from groundwater in cold regions by carbonated rice husk[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, **32**(13): 197-205.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 390-394.
- [6] Jia J B, Zhang P Y, Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **189**: 210-

- 218.
- [7] Sokolová R, Tarábek J, Papoušková B, *et al.* Oxidation of the flavonolignan silybin. *In situ* EPR evidence of the spin-trapped silybin radical [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **205**: 118-123.
- [8] Lesley B, Daniel H, Paul Y. Iron and manganese removal in wetland treatment systems: rates, processes and implications for management[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **394** (1): 1-8.
- [9] Fu J X, Shang J, Zhao Y H. Simultaneous removal of iron, manganese and ammonia from groundwater in single biofilter layer using BAF[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, **183-185**: 442-446.
- [10] Phatai P, Wittayakun J, Chen W H, *et al.* Removal of manganese(II) and iron(II) from synthetic groundwater using potassium permanganate[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, **52**(31-33): 5942-5951.
- [11] Gonçalves S P C, Strauss M, Delite F, *et al.* Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **565**: 833-840.
- [12] 王自强, 刘守新. 杀菌功能载银活性炭的 NaBH_4 还原法制备及其表征[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 2129-2133.
Wang Z Q, Liu S X. Preparation and characterization of activated carbon-silver composite with antibacterial behavior via NaBH_4 reduction method[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(9): 2129-2133.
- [13] Michalakos G D, Nieva J M, Vayenas D V, *et al.* Removal of iron from potable water using a trickling filter [J]. *Water Research*, 1997, **31**(5): 991-996.
- [14] 薛罡, 何圣兵, 王欣泽. 生物法去除地下水中铁锰的影响因素[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 95-100.
Xue G, He S B, Wang X Z. Factors affecting biological removal of iron and manganese in groundwater [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(1): 95-100.
- [15] Pacini V A, Ingallinella A M, Sanguinetti G. Removal of iron and manganese using Biological roughing up flow filtration technology[J]. *Water Research*, 2005, **39**(18): 4463-4475.
- [16] 杨柳. 生物滤池同步去除地下水中铁、锰、砷的工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014. 39-40.
- [17] Nakbanpote W, Goodman B A, Thiravetyan P. Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **304**(1-3): 7-13.
- [18] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2010. 291-303.
- [19] Burg P, Fydrych P, Cagniant D, *et al.* The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods[J]. *Carbon*, 2002, **40**(9): 1521-1531.
- [20] Sogaard E G, Aruna R, Abraham-Peskir J, *et al.* Conditions for biological precipitation of iron by *Gallionella ferruginea* in a slightly polluted ground water[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(9-10): 1129-1137.
- [21] Katsoyiannis I A, Zouboulis A I. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization[J]. *Water Research*, 2004, **38**(7): 1922-1932.
- [22] Ma S B, Ahn K Y, Lee E S, *et al.* Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, **45**(2): 375-382.
- [23] Kim S S, Bargar J R, Nealson K H, *et al.* Searching for biosignatures using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis of manganese oxides[J]. *Astrobiology*, 2011, **11**(8): 775-786.
- [24] Post J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, **96**(7): 3447-3454.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₃ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)