

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

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

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估	李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征	张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)
常州市大气 PM _{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析	顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源	尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析	王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征	徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征	史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM ₁₀ 浓度时序数据预测	王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算	黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响	李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价	芦会杰 (3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征	张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周嫻, 张伟 (3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征	聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)
漓江地表水体有机碳来源	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响	吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例	徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例	张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析	李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义	刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系	陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例	鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制	李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响	张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析	向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析	宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性	王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征	张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析	张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析	孟婷, 杨宏 (3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理	韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果	王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水	刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响	于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王尧静 (3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性	周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)
模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性	康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程	王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动	张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径	完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)
不同 TOC/NH ₄ ⁺ -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响	王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响	谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响	刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)
不同施肥方式下紫色土 N ₂ O 与 NO _x 的排放特征	胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响	张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响	张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征	徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响	郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应	魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素	张彦军 (3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义	王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd ²⁺ 活性	张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响	汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响	杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价	刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)
《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)	

胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的影响

刘鑫彤¹, 尹华^{1*}, 彭辉², 李浩榕¹, 杨萍萍¹, 曹雅娟¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室; 广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心, 广州 510006; 2. 暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 采用活性污泥和去除胞外聚合物(EPS)污泥作为吸附剂, 探讨污泥吸附 PFOS 的机制和 EPS 在吸附过程中的作用. 结果表明, 活性污泥和去除 EPS 污泥吸附 PFOS 均符合准二级动力学方程, 平衡吸附量(q_e)分别为 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 化学吸附占主要作用. 吸附等温线可以用 Freundlich、Langmuir 及 Temkin 方程拟合. Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 通过离子架桥作用促进 PFOS 在污泥上的吸附. 活性污泥吸附去除 PFOS 的效果明显优于去除 EPS 后的污泥. 傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电发射光谱 (XPS) 分析吸附前后的污泥官能团变化, 发现去除了 EPS 的污泥中羟基、羧基和氨基活性基团减少, 而这些基团是 PFOS 吸附过程中参与反应的主要成分. 由此可见污泥 EPS 中蛋白质含有的羧基和氨基活性基团为 PFOS 提供了吸附反应位点, EPS 在吸附过程中起到至关重要的作用.

关键词: 活性污泥; 全氟辛烷磺酸; 胞外聚合物; 活性基团; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3435-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701202

Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge

LIU Xin-tong¹, YIN Hua^{1*}, PENG Hui², LI Hao-rong¹, YANG Ping-ping¹, CAO Ya-juan¹

(1. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Center for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal, College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The adsorption of PFOS by activated sludge and EPS-removed sludge was conducted to investigate the adsorption mechanism of activated sludge and the effect of EPS on this adsorption process. The experimental results indicated that the adsorption process of PFOS onto activated sludge and EPS-removed sludge fitted the pseudo-second-order model, with equilibrium absorption capacities (q_e) of $0.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The sorption isotherm accorded well with the Freundlich, Langmuir, and Temkin models. Chemisorption played an important role in the adsorption of PFOS on the activated sludge. Ca^{2+} and Cu^{2+} contributed to PFOS adsorption on the activated sludge through an ion-bridging effect. Adsorption efficiency was better on the normal activated sludge compared to the EPS-removed sludge. FTIR and XPS were used to analyze the variations of functional groups before and after sorption. The results showed that the amount of functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and amidogen on EPS-removed sludge was lower; however, these functional groups were found to have participated in the PFOS adsorption process. It is concluded that carboxyl and amidogen contained in protein of EPS provided reaction sites for PFOS adsorption, thus EPS components played a vital role in PFOS adsorption on the activated sludge.

Key words: activated sludge; PFOS; extracellular polymeric substance (EPS); functional groups; adsorption mechanism

全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是水体中广泛存在的典型全氟化合物(perfluorochemicals, PFCs)之一. 因其具有环境持久性、生物蓄积性、内分泌干扰性和其它生物毒性而备受关注^[1,2]. PFOS 具有高能量 C—F 键, 是最难降解的持久性有机污染物之一, 虽在 PFOS 的物化降解^[3]、光化学降解^[4]和生物降解^[1]方面有不少尝试, 但均需在苛刻的条件下反应, 不利于规模化去除 PFOS. 比较而言, 吸附是一种去除水中 PFOS 的简

单有效的方法, 已研究的吸附剂有碳纳米管、氧化铝、树脂、活性炭、天然沉积物等^[5~10]. 目前普遍认为污水处理厂的出水是水生生态系统中 PFCs 的主要污染源. 在世界范围内的污水处理厂的进水和

收稿日期: 2017-01-24; 修订日期: 2017-03-06

基金项目: 广东省科技厅公益研究与能力建设专项重点项目(2015B020215006); 广州市科信局产学研协同创新重大专项(2014Y2-00523)

作者简介: 刘鑫彤(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥资源化利用, E-mail: 330362270@qq.com

* 通信作者, E-mail: huayin@scut.edu.cn

出水中,浓度不等的 PFOS 被检出^[11~14]. 在污水厂二级处理中,因部分 PFOS 会吸附到活性污泥上,因此在剩余污泥中也检测到了不同水平的 PFOS^[12, 15]. Guo 等^[16]分析了国内 16 个污水处理厂的污泥,发现广州的污泥含 PFOS 最多,达到 $5.383 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以污泥干重计,下同),而香港污水厂剩余污泥中 PFOS 浓度达到 $7.305 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[17],瑞士的污水处理厂剩余污泥中检测到 PFOS 浓度更高达 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[18].

已有研究发现沉积物上有机碳的含量影响沉积物对 PFOS 的吸附富集^[10, 19, 20]. 而活性污泥主要是由活的和死亡的微生物以及 EPS 组成^[21], EPS 的主要成分是多糖和蛋白质. 相对于沉积物,污泥 EPS 中有机碳的比例更高,结合 PFOS 易于在蛋白质中富集理论^[22],可以推断活性污泥吸附 PFOS 受到蛋白质含量的影响,但具体的作用机制有待进一步探究. Zhou 等^[21]通过污泥吸附 PFOS 实验,发现静电相互作用和疏水作用是主要吸附机制并推测金属离子的存在有助于 PFOS 吸附. PFOS 的功能基团硫酸根虽不能直接结合金属离子形成复杂的化合物^[23],但金属离子可与污泥表面 EPS 中的羧基、氨基化合物以及酚基反应^[24],改变了活性污泥表面的活性基团,进而影响 PFOS 的吸附,但是目前针对金属离子对污泥吸附 PFOS 影响的研究还较少.

本文采用城市污水处理厂活性污泥和去除了 EPS 的污泥对 PFOS 进行吸附研究,从吸附动力学、等温线、金属离子等方面考察了影响 PFOS 吸附的因素,探究了污泥吸附 PFOS 过程中 EPS 的作用机制,以期为污水处理厂去除 PFCs 类物质提供参考.

1 材料与方法

1.1 药品

全氟辛烷磺酸钾盐 (Perfluorooctane sulfonic acid potassium salt, PFOS-K, 98%) 购自百灵威 (J&K Scientific Ltd), 色谱纯乙酸铵 (98%) 和色谱纯乙腈购自安谱公司 (CNW Technologies). 732 强酸苯乙烯阳离子交换树脂购自阿拉丁 (Aladdin Industrial Corporation), 其它试剂均为分析纯, 购自广州化学试剂厂.

1.2 污泥来源和去除 EPS 污泥的制备

活性污泥取自广州某城市污水处理厂二沉池, 用蒸馏水洗涤 3 次, 浓缩后放入 4°C 冰箱保存, 混合液悬浮固体浓度 (mixed liquid suspended solids, MLSS) 为 $17.73 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 去除污泥 EPS 采用经过调整的阳离子交换树脂法^[25], 用 0.85% 的生理盐水清

洗活性污泥 3 次, 加入阳离子交换树脂, 4°C 搅拌 24 h, 静置 15 min 后收集上层液体, 离心后重悬, 制成去除 EPS 的浓缩污泥, MLSS 为 $22.73 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 吸附实验

本实验采用序批式方法, 准确加入去离子水和 PFOS 标液, 根据预实验结果调节 pH 为 6, 再加入污泥浓缩液, 使体系总体积为 30 mL, 体系中污泥 MLSS 为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PFOS 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 25°C 下, 以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡, 直至达到吸附平衡. 吸附动力学实验于 48 h 内的不同时间点取样, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 水系滤膜. 吸附等温线实验, PFOS 初始浓度控制在 $0.07 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 体系中污泥 MLSS 为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附率在 30% ~ 70% 之间, 25°C 恒温振荡 36 h 取样. 研究金属离子对 PFOS 吸附的影响, 分别设定 Ca^{2+} 浓度为 $0.1 \sim 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为 $0.01 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C 恒温振荡 36 h 取样.

1.4 分析方法

PFOS 浓度采用 Agilent 1200 Series 高效液相色谱和 6410 质谱联用仪 (Agilent Technologies, 美国) 检测. 色谱柱: C18 ($2.1 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 柱温: 40°C ; 进样量: $10 \mu\text{L}$; 流速: $0.30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 流动相: 乙腈 (A) / $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液 (B) (体积比 25: 75); 梯度洗脱程序: $0 \sim 1 \text{ min}$, 25% ~ 95% A; $1 \sim 6 \text{ min}$, 95% A; $6 \sim 6.5 \text{ min}$, 95% ~ 25% A; $6.5 \sim 7 \text{ min}$, 25% A; $7 \sim 12 \text{ min}$, 25% A. 离子源: 电喷雾电离 (ESI); 负离子模式扫描; 多重反应监测 (MRM) 模式.

冷冻干燥后的污泥样品, 与溴化钾粉末充分混合后压片, 采用傅里叶红外光谱仪 (Thermo Nicolet CCR-1, 美国) 对其进行分析. 污泥样品压片后采用 X 射线光电发射光谱分析 (Thermo Fisher Scientific-K-Alpa 1063, 美国).

1.5 质量控制与保证

实验所用容器均为聚丙烯 (PP) 材质. 吸附实验中每个处理均设置 3 个平行. 在每批样品进行仪器分析前, 用空白溶剂和已知浓度标样检查仪器的灵敏度和稳定性, 同一标样测定的误差小于 20% 方可进行样品测定. 实验所获数据利用 Microsoft Excel 2013 和 Origin Pro 8 进行统计、分析及绘图.

2 结果与讨论

2.1 PFOS 的吸附动力学

由图 1 看出, 正常活性污泥吸附 PFOS 在 6 h 基

本达到平衡,符合一般污水处理厂的水力停留时间,而去除了 EPS 的污泥吸附 PFOS 需要 12 h 才能达到平衡. 准二级吸附动力学模型被应用于描述污染物在水溶液中的化学吸附过程,方程如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, t 为吸附时间 (h), q_t 为 t 时刻活性污泥对 PFOS 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_2 为吸附速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 是吸附平衡时的饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $v_0 = k_2 q_e^2$ 可以反映初始吸附速率 ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$). 本实验结果显示采用准二级动力学模型拟合动力学数据,拟合程度非常高, R^2 均在 0.958 以上,这说明污泥和去除 EPS 污泥吸附 PFOS 过程以化学吸附占主导. 正常活性污泥的平衡吸附量 q_e 和初始吸附速率 v_0 ($0.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $15.49 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) 大于去除 EPS 后污泥 ($0.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.97 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$),说明 EPS 对 PFOS 吸附起到重要作用. 有研究指出 PFOS 易于在蛋白质中富集^[22],而活性污泥主要成分 EPS 中含有大量蛋白质,这为 PFOS 的吸附富集提供了可能. 污泥 EPS 中蛋白质与 PFOS 之间易于结合,可能与蛋白质中的活性基团(羟基、氨基等)有关.

2.2 PFOS 的吸附等温线

Freundlich、Langmuir 及 Temkin 模型被用来描述 PFOS 的吸附过程^[26],实验结果(表1)显示3种

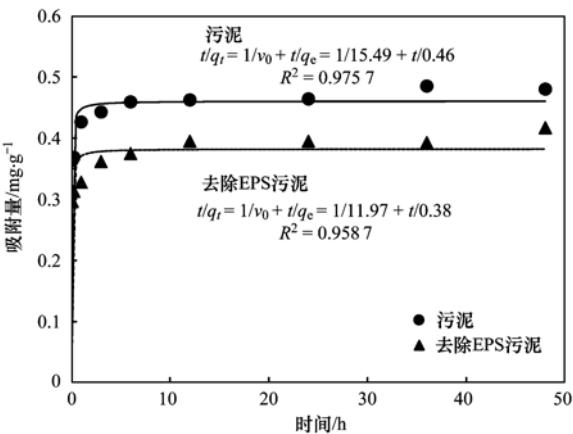


图1 PFOS 的准二级吸附动力学模型拟合结果

Fig. 1 Sorption kinetics of PFOS using the pseudo-second-order model

模型均能较好地拟合活性污泥吸附 PFOS 的过程,而对去除 EPS 后污泥的拟合效果均变差. Langmuir 模型描述的是均匀表面的单层吸附, Freundlich 模型描述的是不均匀表面的多层吸附. 拟合结果说明活性污泥对 PFOS 的吸附以相似表面的单层吸附为主,同时具有一定的多层吸附的位点和能力^[27]. 由于 Temkin 模型主要用于描述发生正负离子强烈静电作用的化学吸附过程,从 Temkin 模型拟合结果可以推断活性污泥在吸附 PFOS 过程中有静电相互作用现象,而去除污泥的 EPS 后,拟合效果变差,说明污泥与 PFOS 之间的静电作用减弱.

表1 Freundlich、Langmuir、Temkin 吸附等温方程拟合参数

Table 1 Parameters from the fitting of the Freundlich, Langmuir and Temkin model for PFOS sorption

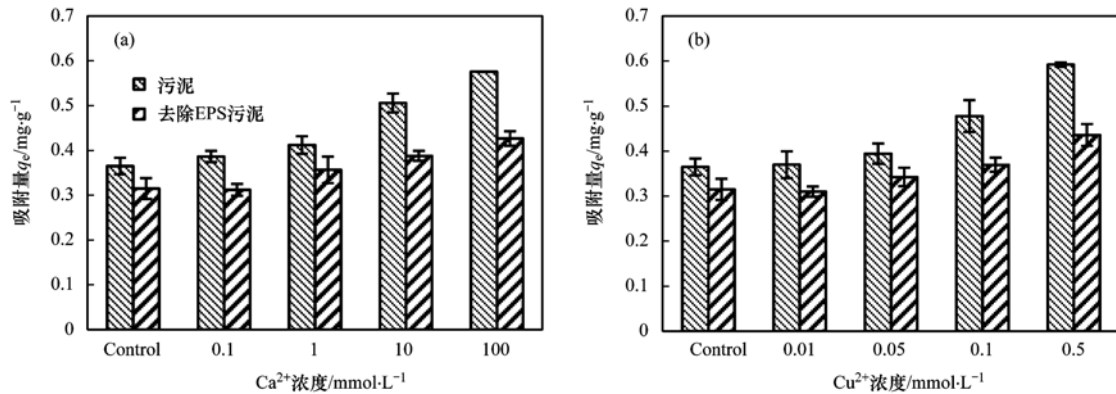
样品	Freundlich 方程 $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$			Langmuir 方程 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m c_e}$			Temkin 方程 $q_e = K_T \ln c_e + K_T \ln f$	
	K_F	n	R^2	K_L	q_m	R^2	K_T	R^2
污泥	1.310 6	1.586 8	0.958 1	12.887 1	0.826 4	0.974 8	0.168 9	0.964 7
去除 EPS 污泥	0.798 3	2.211 4	0.921 4	15.450 7	0.399 0	0.930 9	0.085 1	0.902 2

1) 方程中 c_e 是平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 是平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 是饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_F 、 K_L 、 K_T 分别是 Freundlich、Langmuir、Temkin 模型的吸附常数; n 是 Freundlich 模型的线性指数

2.3 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 对 PFOS 吸附的影响

有研究发现,金属离子通过离子架桥作用可以促进 PFOS 在天然沉积物和活性污泥上的吸附^[10,21]. 如图 2 所示,PFOS 在活性污泥和去除 EPS 污泥上的吸附量随着 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度的增大而增加. 在 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 存在下吸附量较对照组分别提高了 36.6% 和 26.2%, $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ 存在下吸附量分别提高了 38.4% 和 27.2%,说明 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 存在促进了污泥对 PFOS 的吸附. 主要原因

可能是:①阳离子 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度增加中和了污泥表面的负电荷,降低了污泥与 PFOS 之间的静电斥力,有助于 PFOS 通过静电引力作用吸附在活性污泥表面^[21];②PFOS 钾盐在纯水中的溶解度为 $608 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但在 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液中的溶解度为 $307 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[28],盐度的升高使 PFOS 在水中的溶解度减小,在活性污泥上的吸附量增大;③有研究指出在 Ca^{2+} 离子架桥作用下,天然沉积物对 PFOS 的吸附量提高^[10], Cu^{2+} 也可与活性污泥(主要

图2 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 对 PFOS 吸附的影响Fig. 2 Influence of Ca^{2+} and Cu^{2+} on the adsorption of PFOS

指氨基化合物)通过内配位作用形成复合物,进而与有机物结合^[24]. Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 在活性污泥吸附 PFOS 过程中存在离子架桥作用,促进 PFOS 吸附.

随着 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 浓度增加,去除 EPS 后污泥对 PFOS 的吸附增加量明显小于正常污泥,推断污泥 EPS 中有能与 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 结合的活性基团,去除 EPS 后污泥活性基团减少,影响离子架桥作用.

2.4 吸附 PFOS 前后污泥表面基团变化

2.4.1 FTIR 分析

从图 3(a)和表 2 红外光谱分析结果表明,污泥在去除 EPS 后,1 238 cm^{-1} 处峰值大幅降至 1 217 cm^{-1} ,对应的是羧基的 C=O 键和氨基中的 C—N 键的伸缩振动^[5]; 1 404 cm^{-1} 处峰值降低至 1 379 cm^{-1} ; 3 296 cm^{-1} 处峰值红移至 3 392 cm^{-1} ,对应的是 C—H 键,可能是蛋白质分子中甲基的对称和反对称弯曲振动峰. 2 852 cm^{-1} 和 3 699 cm^{-1} 处对应—OH 的伸缩振动. 由此看出,污泥去除 EPS 后,引起羧基、氨基和羟基官能团变化,活性基团减少,验证了 2.1 中的推断. 污泥吸附 PFOS 后,1 238 cm^{-1} 处峰值红移至 1 240 cm^{-1} ,3 699 cm^{-1} 处

峰值降低至 3 697 cm^{-1} ,对应氨基和羟基变化,而氨基是蛋白质的主要成分,表明 PFOS 在活性污泥上的吸附过程中主要是与蛋白质发生反应,而去除 EPS 后污泥中蛋白质减少,这也进一步说明了去除 EPS 后污泥对 PFOS 吸附量下降的原因.

如图 3(b)和表 2 所示,在 Ca^{2+} 存在下,污泥吸附 PFOS 后,2 925 cm^{-1} 处峰值下降至 2 923 cm^{-1} ,对应 C—H、—OH 伸缩振动^[21];代表官能团—COOH 的峰值从 1 655 cm^{-1} 下降至 1 653 cm^{-1} ^[5,29];代表羟基和氨基的峰值从 3 296 cm^{-1} 红移至 3 392 cm^{-1} ^[21]. 在 Cu^{2+} 存在的溶液中,污泥吸附 PFOS 后,1 655 cm^{-1} 处峰值下降至 1 653 cm^{-1} . 这些变化说明,活性污泥上的羧基和氨基与 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 之间存在相互作用,而在 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 存在下,PFOS 在活性污泥上的吸附量明显增大. Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 在 PFOS 吸附过程中起架桥作用,促进了 PFOS 在活性污泥上的吸附,而产生架桥机制的主要基团还是蛋白质中的羧基和氨基.

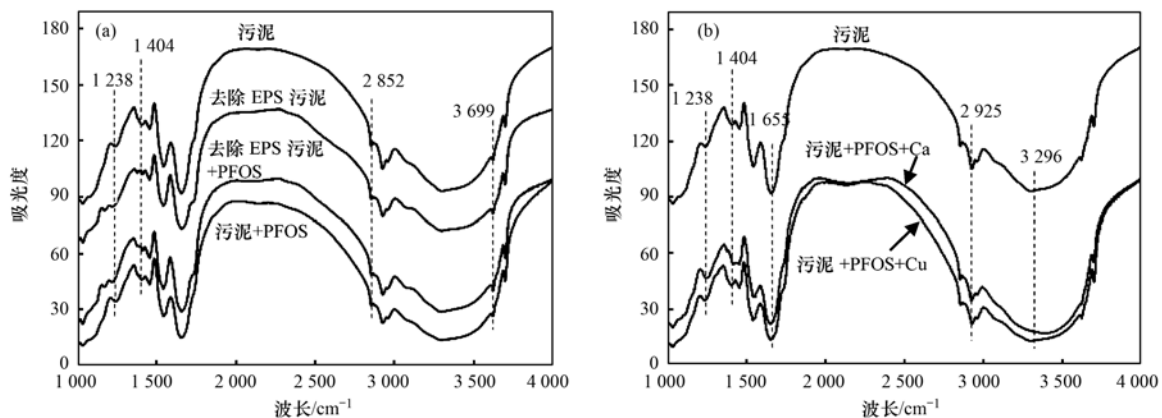


图3 不同处理下活性污泥的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of the activated sludge under different treatments

表 2 活性污泥和去除 EPS 污泥吸附 PFOS 前后波长变化¹⁾/cm⁻¹

Table 2 Functional group changes before and after adsorption by activated sludge and EPS-removed sludge/cm ⁻¹							
编号	污泥	去除 EPS 污泥	污泥 + PFOS	去除 EPS 污泥 + PFOS	污泥 + PFOS + Ca ²⁺	污泥 + PFOS + Cu ²⁺	基团变化
1	1 238	1 221	1 240	1 217	1 246	—	C—N 伸缩振动
2	1 404	1 379	—	1 412	1 417	—	C—H 和—OH 弯曲
3	2 852	2 854	—	2 854	—	—	C—H 对称和不对称的伸缩振动
4	3 699	3 700	3 697	3 697	—	—	—OH 伸缩振动
5	2 925	—	—	—	2 923	—	C—H 和—OH 伸缩振动
6	1 655	—	—	—	1 653	1 653	C=O 伸缩振动
7	3 296	—	—	—	3 392	3 300	—OH 和 N—H 伸缩振动

1) “—”代表与第二列对应的活性污泥样品数值相同

2.4.2 XPS 分析

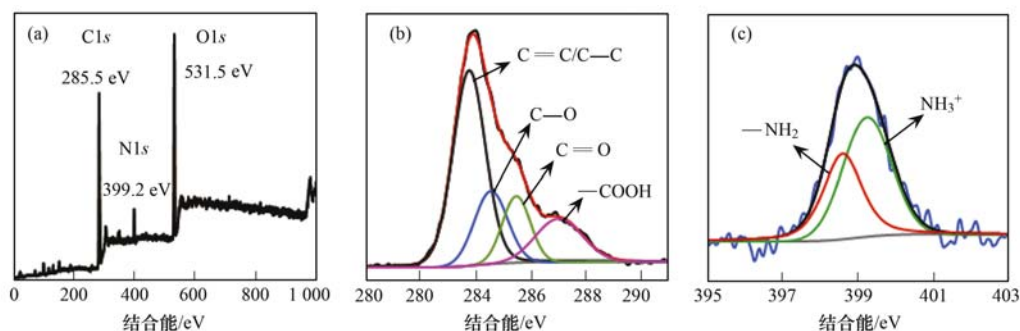
采用 XPS 进一步分析污泥吸附 PFOS 后表面基团变化情况,从图 4(a)看出污泥中含量最高的是 C(285.5 eV)、N(399.2 eV)和 O(531.5 eV)这 3 种元素,C1s 高辨析能谱图[图 4(b)]由 4 个不同峰组成,代表不同的含碳基团(C—C/C=C、C—O、C=O 和—COOH),N1s 高辨析能谱图[图 4(c)]由两个不同峰组成,代表不同的含氮基团(—NH₂ 和 NH₃⁺)^[30]. 活性污泥碳和氮元素频谱数据分析结果如表 3 所示. 活性污泥去除 EPS 后,含碳基团(C—O、C=O、—COOH)和含氮基团(—NH₂ 和 NH₃⁺)的峰面积均减小,说明污泥去除 EPS 过程中蛋白质和多糖等成分被部分去除,羧基、氨基等基团随之减少,这与 FTIR 结果一致. 污泥吸附 PFOS 后,C=O 和—COOH 处峰面积均

减小.—NH₂ 峰面积减小,并且在 399.2 eV 处氮元素半峰宽(FWHM)由 1.51 eV 增大到 2.15 eV,说明氮元素的化学存在形态发生变化,羧基和氨基参与了吸附反应.

Ca²⁺ 存在下 C=O 和—COOH 峰面积减小,Cu²⁺ 存在下 C—O 基团峰面积增大,C=O 和—COOH 峰面积减小,同时—NH₂ 和 NH₃⁺ 峰面积也明显减小,这些说明羟基、羧基和氨基均参与了吸附反应,这与 FTIR 结果一致. 与活性污泥单独吸附 PFOS 相比,金属离子存在下,羟基、羧基和氨基基团变化更大,这与金属离子浓度增大,PFOS 吸附量变大情况一致,说明金属离子吸附在活性污泥上,可以通过架桥机制促进 PFOS 的吸附. 在 24.5 eV 处出现 Ca²⁺ 峰,FWHM 为 2.44 eV,说明活性污泥对 Ca²⁺ 有吸附作用.

表 3 污泥样品 XPS C1s 和 N1s 频谱分析

Table 3 Analysis of the XPS spectra of C1s and N1s of different activated sludge samples								
元素	基团	参数	污泥	去除 EPS 污泥	污泥 + PFOS	去除 EPS 污泥 + PFOS	污泥 + PFOS + Ca ²⁺	污泥 + PFOS + Cu ²⁺
C	C=C/C—C	Pos.	283.8	283.7	283.8	283.8	283.7	283.9
		FWHM	1.38	1.38	1.36	1.36	1.34	1.42
		Area	11 190	10 060	9 918	9 514	11 018	11 582
	C—O	Pos.	284.5	284.6	284.8	284.6	284.6	285.2
		FWHM	1.42	1.35	1.47	1.54	1.42	1.37
		Area	4 051	3 834	3 823	3 857	4 018	4 449
	C=O	Pos.	285.5	285.5	285.6	285.6	285.6	286.1
		FWHM	1.19	1.12	1.26	1.32	1.23	1.51
		Area	3 127	2 544	2 450	2 527	2 321	2 261
	—COOH	Pos.	287.0	287.0	287.1	287.2	287.2	287.7
		FWHM	2.00	2.13	1.89	2.23	1.83	1.37
		Area	3 436	3 276	2 797	2 720	2 351	2 355
N	—NH ₂	Pos.	398.6	398.9	398.9	398.8	398.7	398.7
		FWHM	1.25	1.34	1.37	1.19	1.39	1.37
		Area	1 559	1 461	1 093	993	978	869
	NH ₃ ⁺	Pos.	399.2	399.6	399.3	399.5	399.3	399.2
		FWHM	1.51	2.2	2.15	2.09	1.49	1.61
		Area	1 702	1 440	1 522	1 380	1 128	1 255



(a) 活性污泥 XPS 图谱; (b) 活性污泥 C1s 分峰拟合; (c) 活性污泥 N1s 分峰拟合

图 4 活性污泥的 XPS 能谱分析

Fig. 4 XPS survey spectra of the activated sludge

3 结论

(1) 活性污泥吸附 PFOS 过程主要是化学机制主导, 吸附过程以相似表面的单层吸附为主, 同时具有一定的多层吸附, 并存在静电引力作用. 金属离子添加有助于 PFOS 在污泥上的吸附.

(2) 在 25℃ 下活性污泥吸附效果优于去除 EPS 后污泥, 平衡吸附量分别为 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 去除污泥 EPS 对 PFOS 吸附有明显负面影响.

(3) PFOS 在吸附过程中主要是与活性污泥上的羧基和氨基反应. 污泥去除 EPS 后, 主要成分蛋白质含量减少, 活性基团(羧基、羟基和氨基)数量随之减少, 导致 PFOS 吸附量下降. 通过离子架桥机制促进 PFOS 吸附过程中, 蛋白质(羧基和氨基)也起到重要作用.

参考文献:

- [1] Kwon B G, Lim H J, Na S H, *et al.* Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant [J]. *Chemosphere*, 2014, **109**: 221-225.
- [2] Shan G Q, Ye M Q, Zhu B Z, *et al.* Enhanced cytotoxicity of pentachlorophenol by perfluorooctane sulfonate or perfluorooctanoic acid in HepG2 cells [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(9): 2101-2107.
- [3] Zhang K L, Huang J, Yu G, *et al.* Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6471-6477.
- [4] Jin L, Zhang P Y, Shao T, *et al.* Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **271**: 9-15.
- [5] Kwadijk C J A F, Velzeboer I, Koelmans A A. Sorption of perfluorooctane sulfonate to carbon nanotubes in aquatic sediments [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(5): 1631-1636.
- [6] Wang F, Shih K. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: influence of solution pH and cations [J]. *Water Research*, 2011, **45**(9): 2925-2930.
- [7] Yu Q, Zhang R Q, Deng S B, *et al.* Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study [J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 1150-1158.
- [8] 童锡臻, 石宝友, 解岳, 等. 改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3132-3138.
- [9] Tong X Z, Shi B Y, Xie Y, *et al.* Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto modified activated carbons [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3132-3138.
- [10] Deng S B, Nie Y, Du Z W, *et al.* Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **282**: 150-157.
- [11] You C, Jia C X, Pan G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1343-1347.
- [12] Flores C, Ventura F, Martin-Alonso J, *et al.* Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N. E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 618-626.
- [13] Thompson J, Eaglesham G, Reungoat J, *et al.* Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(1): 9-17.
- [14] Kim S K, Im J K, Kang Y M, *et al.* Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **201-202**: 82-91.
- [15] Arvaniti O S, Ventouri E I, Stasinakis A S, *et al.* Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **239-240**: 24-31.
- [16] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in sewage sludge by pressurized solvent extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(30): 4840-4846.

- [16] Guo R, Zhou Q F, Cai Y Q, *et al.* Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in sewage sludge samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, **75** (5): 1394-1399.
- [17] Ma R W, Shih K. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1354-1362.
- [18] Sun H W, Gerecke A C, Giger W, *et al.* Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 654-662.
- [19] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (23): 7251-7256.
- [20] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156** (3): 818-820.
- [21] Zhou Q, Deng S B, Zhang Q Y, *et al.* Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(4): 453-458.
- [22] Liao C Y, Li X Y, Wu B, *et al.* Acute Enhancement of synaptic transmission and chronic inhibition of synaptogenesis induced by perfluorooctane sulfonate through mediation of voltage-dependent calcium channel [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5335-5341.
- [23] Higgins C P, Luthy R G. Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials: an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(9): 3254-3261.
- [24] Song X C, Liu D F, Zhang G W, *et al.* Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **151**: 428-431.
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 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. 200-281.
- [26] 陈瑞萍, 张丽, 于洁, 等. 活性污泥对四环素的吸附性能研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 156-162.
- Chen R P, Zhang L, Yu J, *et al.* Study on the sorption behavior of tetracycline onto activated sludge[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 156-162.
- [27] Duong H A, Pham N H, Nguyen H T, *et al.* Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(6): 968-973.
- [28] Pan G, Jia C X, Zhao D Y, *et al.* Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(1): 325-330.
- [29] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 689-696.
- Zhang H Y, Wang Z W, Gao J H, *et al.* Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (2): 689-696.
- [30] 郑蕾. 活性污泥胞外聚合物吸附重金属效能与机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006. 78-80.
- Zheng L. Research on efficiency and mechanisms of heavy metal adsorption by EPS from activated sludge [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006. 78-80.

CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated MgCl_2 Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i>	(3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i>	(3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i>	(3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i>	(3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i>	(3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i>	(3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i>	(3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i>	(3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i>	(3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i>	(3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie	(3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i>	(3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i>	(3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i>	(3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i>	(3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i>	(3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i>	(3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i>	(3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i>	(3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i>	(3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i>	(3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i>	(3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i>	(3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i>	(3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i>	(3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i>	(3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i>	(3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong	(3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i>	(3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i>	(3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i>	(3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i>	(3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i>	(3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i>	(3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i>	(3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i>	(3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i>	(3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i>	(3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i>	(3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i>	(3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-pei, SUN Yi-fei, <i>et al.</i>	(3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i>	(3473)
Effects of CaCO_3 Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i>	(3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun	(3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i>	(3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i>	(3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(3544)