

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳雨芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验

蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要: 采用小试生物滤池, 分别考察了铁和锰离子原位过滤氧化产物吸附去除水中微量磷酸根的特性, 并结合 SEM/EDS/BET/Zeta 电位等分析手段解析了二者对磷酸根的吸附机制。结果表明, 铁或锰离子在滤层内氧化的同时, 其氧化产物均对磷酸根具有吸附作用; 进水铁或锰的去除量与磷酸根的吸附量呈正相关线性关系, 其吸附关系分别为 $106.28 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $77.98 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。SEM/EDS/BET 的分析结果表明, 富铁氧化物和富锰氧化物的比表面积分别为 $96 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 前者主要以小颗粒形态在滤层空隙间积累, 而后者则以层状或片状形式披覆于滤料表面; 反冲洗过程不影响锰氧化过程对磷酸根的吸附, 而对铁氧化除磷过程具有促进作用。Zeta 等电点和阴离子竞争吸附结果表明, 富铁和富锰氧化物吸附磷酸根后, Zeta 等电点 pH 均降低, 二者对磷酸根的吸附过程以内层配合吸附作用为主, 且氯离子、硫酸根、硝酸根离子对磷酸根的竞争吸附作用影响较弱, 属于特异性吸附。

关键词: 生物滤池; 铁锰; 磷吸附; 表面配位反应; 饮用水; pH

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)07-3222-08 **DOI:** 10.13227/j.hjks.201712248

Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter

CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, DONG Yang, LIU Wen-zhe

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: In order to remove trace amounts of phosphorus from water bodies, a lab-scale biofilter was constructed to investigate the capacity of in situ oxidation products of iron or manganese for phosphorus adsorption. SEM, EDS, BET, and zeta technologies were employed to reveal the adsorption mechanisms. The results indicated that phosphorus could be removed by the oxide products generated from the iron or manganese removal process, at $106.28 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ and $77.98 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, respectively, as shown by the linear relationships between phosphorus removal and the two oxides. SEM, EDS, and BET analysis demonstrated that the BET specific surface areas for the iron- and manganese-rich oxides were $96 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, with the former accumulated between the pore spaces of the filtering sand and easily washed out of the layer by backwashing, whereas the latter coated the surface of the filtering sand. Thus, backwashing was favorable for phosphorus adsorption in the iron oxidation process to avoid overaccumulation. Moreover, the zero point of charge of the two oxides indicated electrostatic attraction may have occurred between iron-rich oxide and phosphorus; however, inner-sphere complex reactions obviously occurred for the two oxides because the zero point of charge after phosphorus adsorption decreased to a lower level. In addition, other anions were negatively complexed with the phosphorus on the surface of the oxides, it demonstrated that phosphorus adsorption on the surface of the two oxides seemed to be a specific adsorption.

Key words: biofilter; iron and manganese; phosphorus adsorption; surface coordination; drinking water; pH

2014~2016年《环境公报》显示^[1], 磷、铁或锰离子是我国地表饮用水源中常见的超标污染物。随着社会经济的发展, 水源污染已由浊度和色度等传统的指标逐渐呈现出复杂污染特性。尤其是磷元素作为配水系统微生物指标的限制因子之一, 应引起关注并加以去除, 这也相应地对净水技术提出了更高的要求。

“混凝-沉淀-过滤-消毒”是给水处理的传统净水工艺。在“混凝”阶段投加混凝剂能去除磷, 投加高锰酸钾可实现对铁或锰离子的氧化去除。但多种药剂的混合投加会增加运行管理难度, 如高锰酸钾的投加量需要根据水中铁或锰浓度进行精确投加, 否则容易引起总锰浓度升高, 加剧锰离子污染; 其

次, 药剂的使用也会显著增加制水成本。鉴于水源呈现复杂污染特性并考虑净水流程的可行性, 在传统净水工艺基础之上, 增加生物预处理单元是目前流行的工艺设计。生物滤池内功能微生物, 不需要任何化学药剂便可实现多种污染物质的去除, 如硝化菌能对去除水中的氨氮, 铁锰氧化菌能去除铁锰离子^[2,3], 一些其他类型的微生物能降低 UV_{254} 和高锰酸盐指数等指标。甚至有报道显示, 这些功能微生物

收稿日期: 2017-12-29; **修订日期:** 2018-01-14

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金项目 (ZR2016EEQ30); 青岛市民生科技计划项目 (173374nsh); 青岛市博士后应用研究项目; 大学生创新创业训练项目 (201710429138)

作者简介: 蔡言安 (1986~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为饮用水及再生水中微量持久性有机物去除, E-mail: cya_yanan@163.com

能在滤池系统内共存,对氨氮、铁或锰、高锰酸盐指数同步去除^[4]。由此可知,生物滤池能氧化去除铁或锰,但穆丹琳等的研究表明^[5],水处理常规使用的滤料对痕量物质的吸附效果有限。

吸附是对磷最为有效的方法之一,开发新型高效低廉的吸附材料是研究者关注的重点^[6]。金晓丹等的研究表明^[7],铁锰复合物能与磷相结合; Mustafa 等^[8]考察了锰氧化吸附除磷特性,发现磷浓度 $0.53 \sim 2.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围具有较高的吸附效果;此外, Zhang 等^[9]采用化学合成方法制备了铁-锰复合氧化物材料,在烧杯实验规模下得到磷吸附饱和能力达 $36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,一些改性锰氧化物和铁氧化物也被用于吸附除磷研究^[10, 11]。然而,这些研究中,吸附材料以粉末态形式使用,后续仍需要采用“沉淀-过滤”单元加以去除,反而增加了管理难度。因此,有研究者将这些氧化物材料披覆包埋于滤料表面进行滤料改性^[12],这种功能性滤料不但能吸附除磷,还能为铁锰氧化微生物提供增殖空间。

特别是当水源中含有磷、铁或锰时,铁或锰在生物滤池内被原位氧化,形成吸附剂。与披覆包埋制备功能性滤料相比,原位氧化铁或锰节省了材料制备费用。更为重要的是,随着铁或锰离子的不断被氧化,其对磷的吸附是连续的,并且在生物滤池定期反冲洗作用下,被磷吸附的铁或锰氧化物将被冲洗出滤层,从而保证了吸附过程的顺利进行,无需再生处理或延缓了滤池换砂周期。

因此,本研究采用小试生物滤池,考察了铁和锰离子原位氧化对磷的同步去除作用,明确铁和锰氧化去除与磷去除的内在关联,解析其吸附机制,拓宽生物过滤预处理技术在给水处理工艺中的应用。

1 材料与方法

1.1 生物滤池反应器

图 1 为本研究所采用的小试生物滤池反应器示意。

生物滤池反应器由圆柱体有机玻璃制成,总高度 50 cm、内径 60 mm。生物滤池采用重力流过滤形式,过滤层为天然锰砂滤料,粒径 $0.6 \sim 1.2 \text{ mm}$ 、滤层厚度为 35 cm、孔隙率 35%。运行过程中,滤层液上水头保持 5 cm。滤池运行过程中,设定初始流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,反冲洗流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,反冲洗持续时间 3 min。生物滤池运行过程中,所取水样每周检测 1 次。

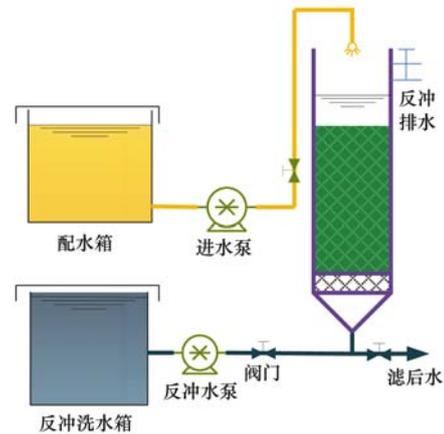


图 1 小试生物滤池反应器装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the lab-scale biofilter used in this study

1.2 水质与分析方法

生物滤池进水采用人工模拟配水,根据实验需求,分别以硫酸锰、硫酸亚铁、磷酸二氢钾模拟锰离子、铁离子和磷酸盐。本实验期间,水温 $18 \sim 25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 6.8$ 。同时,考察硫酸根、硝酸根、氯离子和磷酸根在氧化物表面的竞争吸附关系。

水中铁和锰采用火焰分光光度计方法检测 (TAS-990, 北京普析); 采用离子色谱检测阴离子浓度 (PIC-20, 青岛普仁)。铁、锰、磷的去除量以滤池进出水浓度差值表示。pH 采用多参数水质分析仪测定 (哈希 HQ30d)。一般水样以 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后存放于 4°C 冷藏冰箱,但总铁和总锰的检测无需过膜,测定时需充分摇匀。

1.3 氧化物特性表征

采用扫描电镜 SEM (JSM-7500F, JEOL) 和能谱 EDS (X-Max, Oxford) 分析方法对样品特性进行表征,并结合 Zeta 电位分析仪 (90 Plus Nano, Brook) 和比表面积仪 (3H-2000PS1, 贝士德) 进一步解析氧化物对磷的吸附机制。其中 SEM/EDS 由商业服务公司完成, BET 比表面积及 Zeta 零点电位分析在实验室完成分析。

2 结果与讨论

2.1 锰砂滤池吸附除磷效果

为考察铁锰原位氧化过程对磷的去除特征,在滤池接种运行之初,首先需明确新锰砂滤料对磷的去除影响。图 2 为新锰砂对磷的去除效果。

滤池开始运行时,新锰砂对磷具有吸附作用,进水磷浓度在 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率可达 90% 以上,表明锰砂可以作为吸附除磷的过滤材料使用。但运行 10 d 后,锰砂吸附能力逐渐饱和,出水磷浓度逐

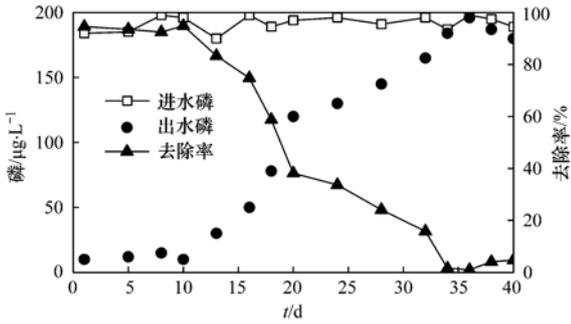


图2 锰砂滤料对磷的吸附去除效果

Fig. 2 Performance of phosphorus adsorption on the surface of manganese sand

渐升高、去除率相应地下降；运行至 35 d 左右时，锰砂吸附饱和，几乎对磷没有去除效果。作为吸附材料，当其吸附容量饱和时，需要进行更换或再生处理^[13]。图 2 中，新锰砂除磷的使用周期约为 1 个月左右，无论是锰砂进行更换或常规的再生处理都将极大地增加运行管理难度。因此，通过铁或锰离子的原位氧化对锰砂进行功能性恢复是一种便捷的处理方式^[14]。

2.2 锰氧化过程原位吸附除磷特性

为考察锰原位氧化过程对水中磷的吸附去除特性，当锰砂吸附容量饱和时，在进水中模拟配制含磷和锰的水质条件并接种活性污泥，锰浓度约为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磷浓度约为 $200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通常在中性 pH 条件下，锰的去除由生物氧化作用完成，因而生物滤池经过约为 20 d 的培养启动期，在第 60 d 左右时，出水锰浓度小于 $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 3(a)]，表明生物滤池除锰能力培养成熟。在启动期内，随着出水锰浓度逐渐降低，磷的去除量也相应地增加。图 2 已经表明，锰砂对磷的吸附容量达到饱和，因此，此时磷的去除与锰氧化产物的吸附作用有关^[15]。为了进一步验证锰氧化产物对磷的吸附作用，从第 60 d 开始，将进水锰浓度均值设置为 3 个浓度梯度： 0.503 、 0.994 和 $1.498 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，并考察此时磷的去除情况。图 3(a) 中，随着进水锰浓度梯度提高，由出水锰浓度变化可知，生物滤池的除锰量增加，而磷的去除量也增加，此时，磷的去除是由锰氧化产物吸附引起的。如图 3(b) 所示，在 42 d 至 92 d 的运行期内，分析除锰量和除磷量之间的内在关联发现，二者呈良好的线性关系 ($R^2 = 0.92$)，斜率系数为 $k_1 = 77.98$ 。图 3(a) 中，尽管当进水锰浓度提高时，出水锰浓度值有所波动，但数天后便降低至 $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下，可以认为除锰量与进水锰浓度相等，继而，可以得到除磷量与进水锰浓度关系为 77.98

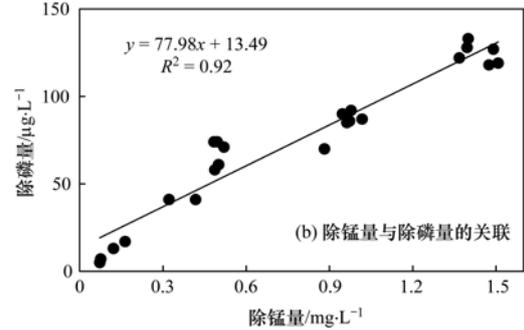
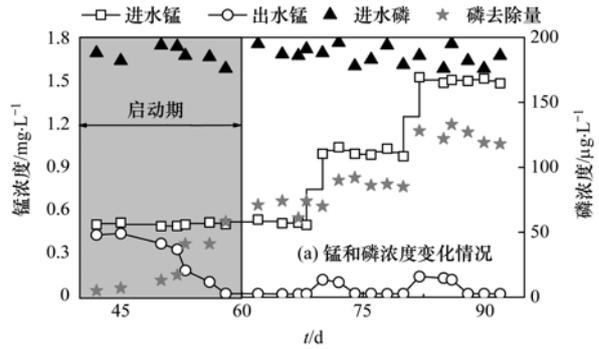


图3 锰氧化过程与吸附除磷的关系

Fig. 3 Manganese oxidation combined with phosphorus adsorption during the biofiltration process

$\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

此外，实际生物滤池运行过程中，难以估算锰氧化物具体产量，采用锰氧化物产量和除磷量来表征这种吸附关系存在一定难度，因而以进水锰浓度代替其氧化产物更具实际意义。

2.3 铁氧化过程原位吸附除磷特性

如图 4(a) 所示，运行至 95 d 时，模拟配制含磷和铁的水质条件，总铁浓度约为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磷浓度约为 $200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。生物滤池对铁的去除以化学接触氧化为主^[16]，因此，总铁去除经历的启动期较短，出水总铁浓度在一周内便降至 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。

在启动期内，随着出水总铁浓度降低，生物滤池对磷表现出去除能力，并且在第 105 ~ 120 d 期间对铁和磷的去除保持稳定，证明了原位铁氧化物同样对磷具有吸附作用，与齐晓璐等^[17]的研究结果一致。在第 120 d 和 133 d，当进水总铁浓度提高至 $1.039 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.496 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，磷的去除量也相应地提高。与锰和磷的去除情况表现一致 [图 3(b)]，图 4(b) 中总铁去除量与磷去除量呈线性关系 ($R^2 = 0.92$)，斜率系数为 $k_2 = 106.28$ ；同理，进水总铁浓度与除磷量关系 $106.28 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。显然，铁氧化过程对磷的去除作用要大于锰氧化过程，这可能与铁氧化物和锰氧化物比表面积所能提供的吸附位点，以及表面特性有关系。因此，后续结合铁和锰

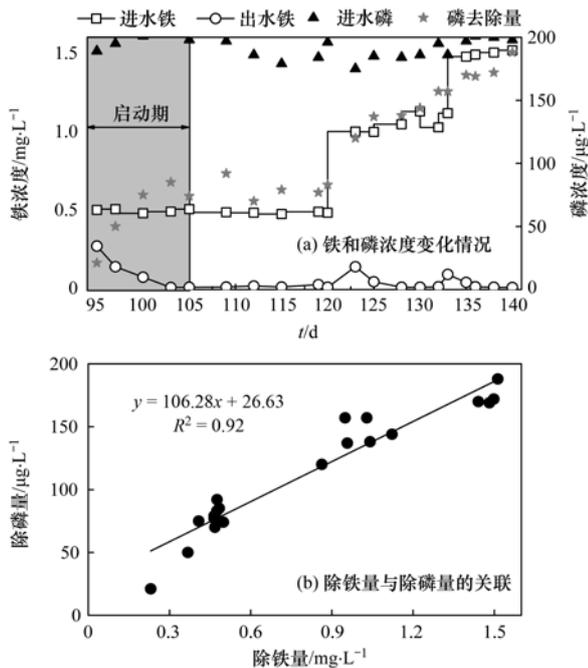


图4 铁氧化过程与吸附除磷的关系

Fig. 4 Iron oxidation combined with phosphorus adsorption during the biofiltration process

氧化形态特征对其吸附特性进一步对比分析。

2.4 反冲洗作用对磷去除效果的影响

由上结果可知,铁和锰离子原位氧化产物能吸附除磷,并与磷的吸附量成正相关关系。然而,为了保障生物滤池正常运行,必须对滤层进行定期反冲洗,相应地铁或锰氧化物也会被洗出滤层,由此可能对磷的吸附效果产生影响。因此,分别在锰氧化过程和铁氧化过程,考察了反冲洗对磷的去除效果影响。

分别在进水锰浓度为 $1.502 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和进水铁浓度 $1.489 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,选取两个反冲洗周期,考察反冲洗后出水磷浓度的变化情况,如图5所示。铁氧化过程时,第一个反冲洗后,出水磷浓度呈略微升高趋势;而在经历第二个反冲洗过程后,数小时内的出水磷浓度低于第一个反冲洗末期的出水磷浓度,但随后出水磷浓度继续呈逐渐升高趋势。与铁氧化过程相比,锰氧化过程的出水磷浓度却一直保持平稳状态。尽管磷浓度的升高范围变化较小,仅为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,但仍有必要分析产生这种现象的原因,以便深入解析生物滤池对磷的吸附机制。

理论上,随着生物滤池运行时间延长,磷的吸附过程将达到稳定,出水磷浓度维持稳定的状态,如图5中的锰氧化过程时出水磷浓度变化情况。Ikhlef 等的研究表明^[18],滤层内部截留物的过度积累,会导致短流现象产生,从而影响生物过滤性能,因而反冲洗对维持生物滤池的去除效果具有重要作用。图

5 中铁氧化过程的出水磷浓度变化情况可能是由于铁氧化积累问题造成的,但锰氧化过程似乎不存在这种问题。

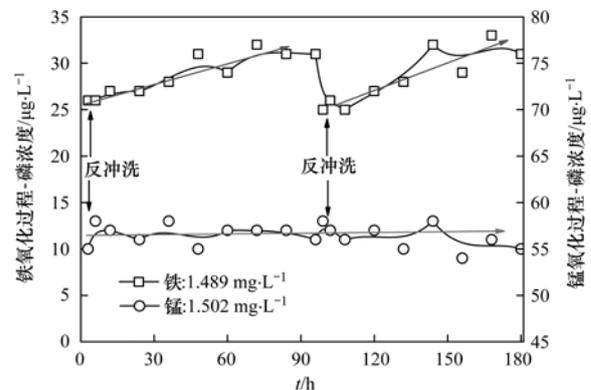


图5 反冲洗后出水磷浓度变化

Fig. 5 Profiles of effluent phosphorus after backwashing

分别取新锰砂、除铁过程之后的成熟锰砂(140 d左右),以及锰氧化和铁氧化时的反冲洗固体物进行能谱EDS分析。由表1可知,新锰砂表面分别含有7.63%的铁和17.57%的锰元素,因而新锰砂具有吸附磷的能力[图(2)]。当生物滤池运行经历除铁过程(95~140 d)后,锰砂表面铁锰元素相对质量比发生变化,铁的质量分数反而降至3.96%,而锰的则显著提高至48.45%。

表1 锰砂及反冲洗固体物表面能谱EDS分析

Table 1 Specific elemental distribution on the surface of sand and backwashing solid by EDS analysis

样品	所占质量分数/%		
	铁	锰	磷
新锰砂	7.63	17.57	—
140 d的锰砂	3.96	48.45	0.32
锰氧化过程反冲洗固体物	17.33	1.71	0.51
铁氧化过程反冲洗固体物	40.91	0.75	1.85

锰元素质量分数提高说明生物滤池经历锰氧化过程时,锰氧化产物原位披覆于锰砂表面,而铁氧化产物却并未披覆于滤料表面,更倾向于积累在滤层空隙间并且更容易被冲洗出滤层。这一点由反冲洗固体物元素组分分布同样可以得以说明。铁氧化过程时,其反冲固体物中铁锰元素质量分数分别为40.91%和0.75%,说明大部分铁氧化物被反冲洗作用排除滤层。锰氧化过程时,若锰氧化物在滤层内的存在状态与铁氧化物相似,则其反冲洗固体物中主要以锰元素为主;而实际上,此时二者质量分数分别为17.33%和1.71%,锰氧化物仅有少部分被冲刷出滤层,其中铁元素主要来源于锰砂本身。由此可知,铁离子被氧化后主要在滤料孔隙间积累存在,

而锰离子被氧化后更倾向于披覆于滤料表面。

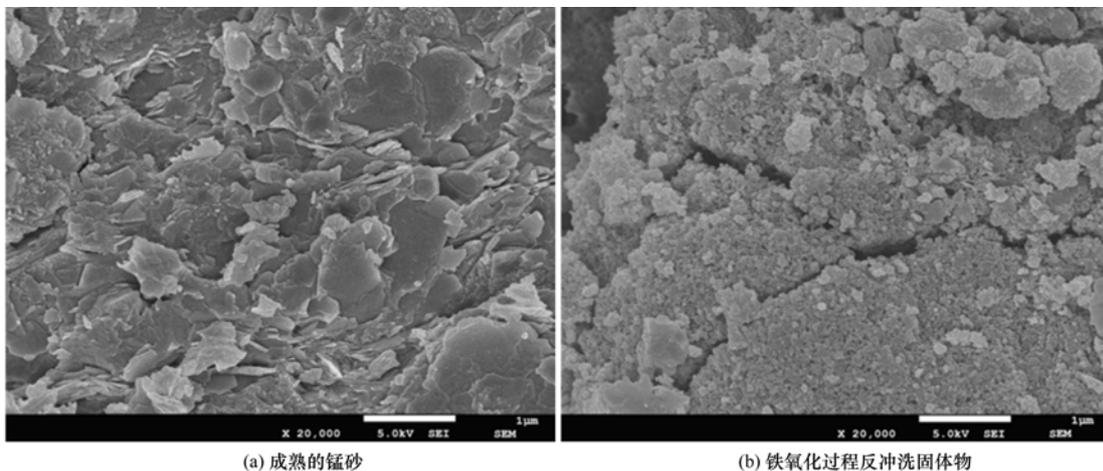
铁氧化在滤层空隙间积累时,减小了滤池过水面积和接触反应面积,甚至容易形成短流^[18],对磷吸附产生负影响。而锰氧化物主要以披覆包埋的形式在滤料表面存在,长时间运行时,可能会使粒径有所增大,但却不容易堵塞滤料孔隙。因此,如图5中所示,出水磷浓度变化与铁和锰氧化物在过滤层内的存在形态是相关的。

2.5 铁锰氧化物对磷的吸附特性

磷在铁或锰氧化物表面的吸附行为可从3个方面进行解析:吸附材料比表面积大小、表面电荷特性以及反应模式。

实验过程中无法获得纯度高的铁或锰的氧化

物,而根据表1能谱EDS数据可知,成熟锰砂表面成分以锰氧化为主、铁氧化时的反冲固体物以铁氧化物为主。因此,在进水中不添加磷时,分别以锰砂和铁氧化过程的反冲洗固体物代表富含锰和铁的吸附材料进行相关分析测试。通常生物氧化锰与酸性钠水锰矿或 $\delta\text{-MnO}_2$ 形态相似,呈层状结构^[19];铁氧化物呈细小颗粒状且表面粗糙^[20]。由图6 SEM图片分析可知,富含锰氧化物的样品以层状或片状结构为主[图6(a)],符合生物氧化锰的形态特征;其次,富含铁氧化物样品则以细小颗粒形态为主[图6(b)],同样与已有报道的铁氧化产物的形态特征相似。因此,所选取的样品可用于铁或锰氧化物的后续分析。



(a) 成熟的锰砂

(b) 铁氧化过程反冲洗固体物

图6 扫描电子显微镜 SEM 分析

Fig. 6 Scanning electron microscope analysis

对比图6,表观形态上,富含铁氧化物样品的比表面积大于富含锰氧化物的样品,这与实际比表面积测试结果一致,即富含铁氧化物样品为 $96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、富含锰氧化物为 $67\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。较高的比表面积能提供相对充足的吸附位点,因而铁氧化物对磷的吸附能力要高于锰氧化物,这与反应器运行结果一致。需要注意的是,本研究所获得的金属氧化物比表面积数据与文献报道的比表面积数值存在较大差异,如表2统计所示。可以看出,即使同类型的铁或锰金属氧化物,如针铁矿和 $\delta\text{-MnO}_2$,在化学合成的实验不同条件时,其获得的铁或锰氧化物的比表面积有所不同;但生物氧化作用生成氧化物(*P. putida* strain MnB1)的比表面积明显高于化学合成的锰氧化物。与大多数化学合成的金属氧化物相比,本研究中富铁氧化物和富锰氧化物的比表面积具有明显的可比性和比表面积优势。

可见,与采用化学合成方法制备吸附材料相比,

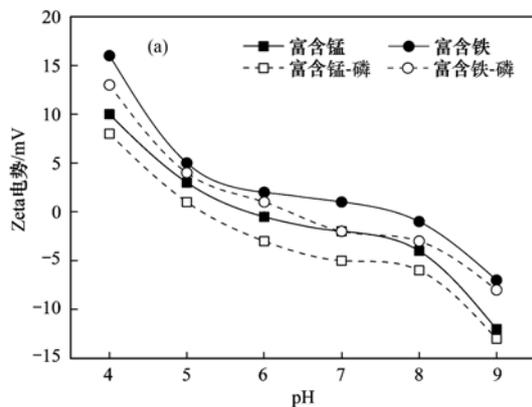
本研究采用原位铁锰氧化的方法能节省材料合成制备费用,操作简便、具有成本优势,具有广阔的应用前景。

表2 铁锰氧化物比表面积

Table 2 Specific surface area of the iron and manganese oxides			
氧化物类型	来源	比表面积 $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	文献
针铁矿	化学合成	98	[21]
针铁矿	化学合成	30.32	[22]
针铁矿	化学合成	20	[23]
磁铁矿	化学合成	63.7	[24]
$\delta\text{-MnO}_2$	化学合成	12.6	[25]
$\delta\text{-MnO}_2$	化学合成	27.6	[26]
$\delta\text{-MnO}_2$	化学合成	41	[27]
酸性钠水锰矿	化学合成	36	[19]
生物氧化锰	<i>P. putida</i> strain MnB1 氧化	98	[28]

根据上述,比表面积高,能提供较多的活性吸附位点,对磷的吸附能力就高。在活性吸附位点上,磷与固体表面的可能作用机制包括静电引力作用和表

面配位反应. 因此, 基于氧化物表面 Zeta 电位为零时的 pH 值变化情况, 对吸附机制进行深入解析. 图



(a) 富含铁锰氧化物吸附磷前后 Zeta 电势分析; (b) 阴离子竞争分析

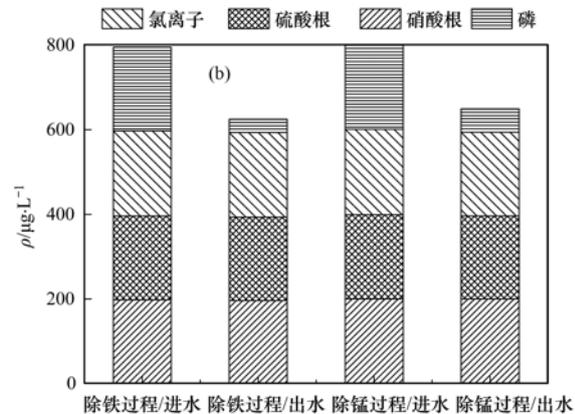


图 7 氧化物表面吸附特性

Fig. 7 Characteristics of the iron- and manganese-rich oxide surfaces

富含铁和锰氧化物的零点电势 pH 值分别为 7.6 和 5.8 [图 7(a)]. 当水体 pH 值低于零点电势 pH 时, 固体表面易被质子化、表面带正电荷, 与带负电的磷酸根产生静电引力作用; 反之, 则固体表面带负电荷且发生静电斥力作用^[29,30]. 本实验进水 pH 为 6.8 左右, 因此, 富含铁氧化物和磷酸根之间有静电引力作用, 富含锰氧化物与磷之间则是斥力作用. 由此可知, 富含锰氧化物对磷的吸附是由其他作用机制引起. 同时由图 7(a) 可知, 当铁和锰氧化物吸附磷之后, 其零点电势 pH 值分别减小至 6.4 和 5.3. 通常静电引力作用发生在固液界面外层, 形成外层复合物, 而配位体交换过程发生在内层并生成内层配合物; 外层配合物的形成不影响吸附材料的零点电势 pH, 而内层配位吸附则能改变零点电势 pH^[8,31]. 显然, 当富含铁或锰氧化物吸附了带负电的磷之后, 双电层内层负电荷增多, 造成零点电势 pH 均发生变化. 由此可推断, 在中性 pH = 6.8 条件下, 富含锰氧化物对磷的吸附以内层配合吸附反应为主, 而富含铁氧化物对磷的吸附过程包括静电引力和内层配合反应.

同时, 考察了氯离子、硫酸根、硝酸根共存时和磷的竞争吸附关系, 四者进水浓度均为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 如图 7(b) 所示. 对比发现, 在铁和锰氧化过程中, 氯离子、硫酸根和硝酸根进出水浓度仅有微弱变化, 而磷的吸附作用明显. 在静电引力作用下, 同种电荷离子可发生竞争吸附, 影响富铁氧化物对磷的吸附效果, 但图 7(b) 结果表明, 这种竞争吸附作用并不明显, 静电引力对磷的吸附贡献较弱, 因

7(a) 所示为富含铁和富含锰氧化物分别在磷吸附前后的表面零点 Zeta 电位 pH 值变化情况.

而富铁氧化物对磷的吸附以内层配合吸附作用为主. 同理, 固体表面与磷之间的内层配合过程具有特异性, 阴离子竞争影响作用不明显, 与 Zhang 等^[9] 的研究结果一致.

3 结论

(1) 生物过滤氧化去除铁或锰离子过程中, 其铁或锰氧化产物均可作为吸附剂原位吸附水中微量磷酸盐, 磷的去除与铁或锰的去除呈正相关关系, 可采用相应的函数关系表征.

(2) 铁氧化物产物以在滤料孔隙间积累的形式存在为主, 而锰氧化产物则更倾向于披覆于滤料表面. 反冲洗过程有利于铁氧化产物对磷的吸附.

(3) 在中性条件下 ($\text{pH} = 6.8$), 富含铁氧化物对磷的吸附机制包括静电引力和内层配合作用, 但前者对吸附贡献作用较弱. 内层配合吸附主导了富铁和富锰氧化物对磷的吸附过程, 该过程具有特异性, 受阴离子竞争影响作用较弱.

参考文献:

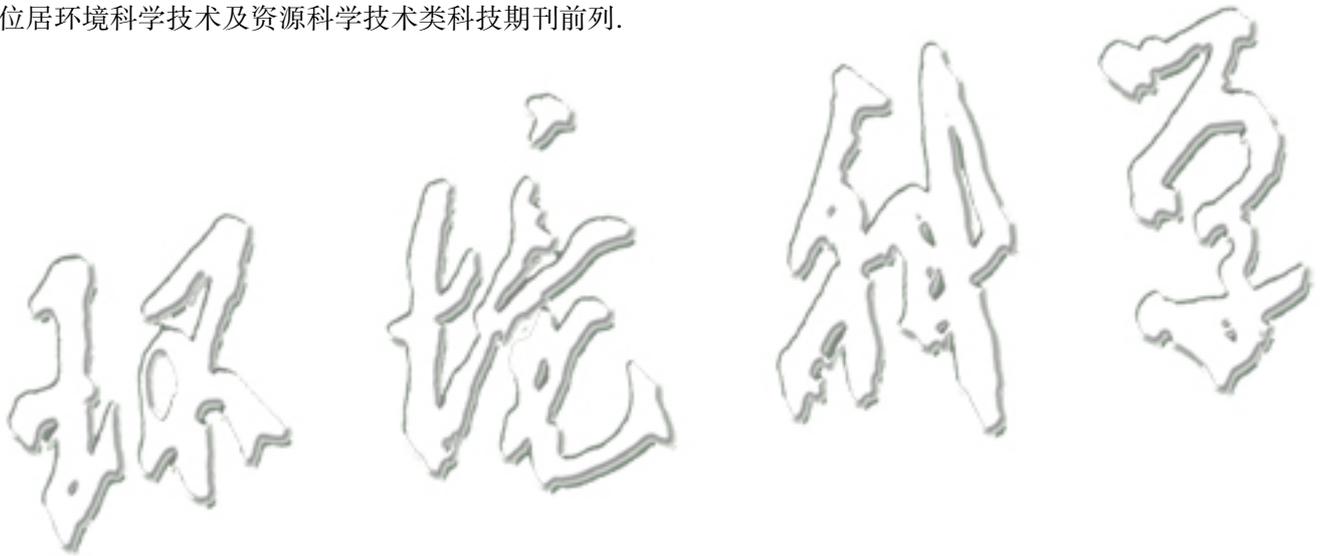
- [1] 环境保护部. 2014~2016 中国环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2015-2017.
 - [2] Cai Y A, Li D, Liang Y W, et al. Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **176**: 149-155.
 - [3] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5097-5105.
- Li D, Cao R H, Yang H, et al. Removal of high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater using single bio-filter[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5097-5105.

- [4] 蔡言安, 李冬, 曾辉平, 等. 生物滤池净化含铁锰高氨氮地下水试验研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(8): 1993-1997.
Cai Y A, Li D, Zeng H P, *et al.* Removal of iron, manganese and high ammonia from groundwater by biofilter [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(8): 1993-1997.
- [5] 穆丹琳, 徐慧, 耿欣, 等. 铁表面改性石英砂去除混凝出水中的Cu(Ⅵ)[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(4): 1674-1680.
Mu D L, Xu H, Geng X, *et al.* Removal efficiency for Cu(Ⅵ) using Fe-surface modified quartz sands in filtration process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(4): 1674-1680.
- [6] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4882-4890.
Fu J, Fang F, Li H N, *et al.* Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): an environmental friendly sorbent for phosphate removal [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- [7] 金晓丹, 吴昊, 陈志明, 等. 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 448-456.
Jin X D, Wu H, Chen Z M, *et al.* Phosphorus fractions, sorption characteristics and its release in the sediments of Yangtze estuary reservoir, China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 448-456.
- [8] Mustafa S, Zaman M I, Khan S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂ [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **301**(2): 370-375.
- [9] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, **335**(2): 168-174.
- [10] Remucal C K, Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, **16**(6): 1247-1266.
- [11] Guaya D, Valderrama C, Farran A, *et al.* Modification of a natural zeolite with Fe(Ⅲ) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, **91**(6): 1737-1746.
- [12] Lalley J, Han C, Li X, *et al.* Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **284**: 1386-1396.
- [13] Kunaschk M, Schmalz V, Dietrich N, *et al.* Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr) oxide-a contribution to phosphorus recycling [J]. Water Research, 2015, **71**: 219-226.
- [14] Zhang Y J, Zhu H, Szewzyk U, *et al.* Removal of pharmaceuticals in aerated biofilters with manganese feeding [J]. Water Research, 2015, **72**: 218-226.
- [15] 曾玉彬, 汪军林, 伍志明. 新生态二氧化锰对水中腐殖酸的强化混凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(8): 27-31.
Zeng Y B, Wang J L, Wu Z M. Enhancing coagulation performance of nascent state manganese dioxide to remove humic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(8): 27-31.
- [16] 孙楠, 谌燕丽, 张颖, 等. 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[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1028-1037.
Sun N, Chen Y L, Zhang Y, *et al.* 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 [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1028-1037.
- [17] 齐晓璐, 孙丽华, 张雅君, 等. 原位水解生成的羟基氧化铁凝聚吸附除磷效能与机制[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(2): 505-512.
Qi X L, Sun L H, Zhang Y J, *et al.* Effectiveness and mechanism of the in situ formed iron hydroxide (FeO_xH_y) towards the removal of phosphate by coagulation and adsorption [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(2): 505-512.
- [18] Ikhlef S, Basu O D. Influence of backwash regime on biofilter performance in drinking water treatment [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2017, **92**(7): 1777-1784.
- [19] 孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅, 等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 574-582.
Meng Y T, Zheng Y M, Zhang L M, *et al.* Formation and reactions of biogenic manganese oxides with heavy metals in environment [J]. Environmental Science, 2009, **30**(2): 574-582.
- [20] 曾辉平, 赵运新, 吕育锋, 等. 水厂反冲洗铁锰泥热处理产物结构及除砷变化[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(8): 2986-2993.
Zeng H P, Zhao Y X, Lü Y F, *et al.* Adsorption behaviors towards As and structural change of iron and manganese oxide sludge by thermal treatment [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(8): 2986-2993.
- [21] Talebi Atouei M, Rahnemaie R, Goli Kalanpa E, *et al.* Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: Kinetics, equilibrium and CD-MUSIC modeling [J]. Chemical Geology, 2016, **437**: 19-29.
- [22] Fu Z Y, Wu F C, Song K, *et al.* Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite [J]. Applied Geochemistry, 2013, **36**: 125-131.
- [23] Zhang H S, Stanforth R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(24): 4753-4757.
- [24] Shi Z L, Liu F M, Yao S H. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(Ⅲ) oxide [J]. New Carbon Materials, 2011, **26**(4): 299-306.
- [25] Liu C S, Zhang L J, Feng C H, *et al.* Relationship between oxidative degradation of 2-mercaptobenzothiazole and physicochemical properties of manganese (hydro) oxides [J]. Environmental Chemistry, 2009, **6**(1): 83-92.
- [26] Dong J, Zhang L J, Liu H, *et al.* The oxidative degradation of 2-mercaptobenzothiazole by different manganese dioxides [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2010, **19**(8A): 1615-1622.
- [27] 张艳菲, 屠锦军, 胡春, 等. 新型针状二氧化锰的制备、表征及其对土壤中有机物氧化性能研究[J]. 环境科学学报, 2017, **38**(8): 27-31.

- 2012, **32**(11): 2845-2850.
- Zhang Y F, Tu J J, Hu C, *et al.* Preparation, characterization and oxidizing properties of needle-like manganese dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(11): 2845-2850.
- [28] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, *et al.* Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2004, **32**: 287-328.
- [29] Allard S, Gutierrez L, Fontaine C, *et al.* Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **583**: 487-495.
- [30] Huang G X, Guo H Y, Zhao J, *et al.* Effect of co-existing kaolinite and goethite on the aggregation of graphene oxide in the aquatic environment [J]. *Water Research*, 2016, **102**: 313-320.
- [31] Ghorbel-Abid I, Vagner C, Denoyel R, *et al.* Effect of cadmium and chromium adsorption on the zeta potential of clays [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(36): 17128-17138.
-

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2017年10月31日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2016年度中国科技论文统计结果.统计结果显示《环境科学》2015年度总被引频次10 024,影响因子1.878,多项引证指标居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.



CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City	HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor	FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion	SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil	ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin	ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin	AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland	HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure	PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)