

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示
李勣之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期
Vol.43 No.2

目次

综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 李助之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
再生水水质稳定性评价指标与体系 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 黄文, 王胜利 (597)
基于多种新型受体模型的 PM_{2.5} 来源解析对比 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
华中地区夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
淄博 2021 年元宵节 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
2001~2019 年气象条件对江苏省 PM_{2.5} 分布的影响 潘晨, 康志明 (649)
基于神经网络和数值模型的重点区域 PM_{2.5} 预报比较分析 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮矿化和淋失特征的影响 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 王子娇, 李叙勇 (867)
新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 鞠铁男, 雷梅 (957)
西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 穆德苗, 孙约兵 (965)
典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘伟丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全性的影响 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 庞发虎, 韩辉 (1031)
土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
模拟及实际根系分泌物对苤蓝土壤微生物群落的影响 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
《环境科学》征订启事 (618) 《环境科学》征稿简则 (761) 信息 (685, 935, 956)

铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌

齐鹏¹, 胡春^{1,2}, 邢学辞^{1*}, 毕志浩¹, 李泽松¹

(1. 广州大学大湾区环境研究院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 石英砂在给水工艺中最主要的作用为去除浊度, 其固-液界面的微生物作用受到忽视. 为了解决普通石英砂(sand)在控制消毒副产物和条件致病菌有限的问题, 将普通石英砂改性为铁改性石英砂(Fe-sand), 用气相色谱-ECD测定了典型含氮消毒副产物(N-DBPs)和含碳消毒副产物的最大生成势. 结果表明, Fe-sand对卤代硝基甲烷, 卤乙酰胺和卤乙腈生成的抑制效果分别提升了51.51%、43.66%和90.6%. 此外, 基于定量qPCR检测了 *Hartmannella vermiformis*、*Legionella* spp.、*Mycobacterium* spp.、*M. avium* 和 *Naegleria* spp. 的基因拷贝数, 发现 Fe-sand对条件致病菌同样有显著地抑制作用. Fe-sand对 NOM 的去除提升能力有限, 但 Fe-sand 滤料表面生物膜分布较为均匀、不易脱落且更稳定, 其出水悬浮态生物膜则较难聚集, 胞外蛋白 α 螺旋二级结构消失, 因而极容易被氯穿透, 有效抑制了出水中生物膜对 N-DBPs 和条件致病菌的持续贡献. Fe-sand 固-液界面显著改变了微生物群落和悬浮生物膜的形态, 对保障饮用水水质安全提供了新的思路, 对水厂现有工艺的提升和改造起到良好的理论支撑作用.

关键词: 铁改性石英砂(Fe-sand); 含氮消毒副产物(N-DBPs); 条件致病菌; 胞外多聚物; 微生物群落

中图分类号: X131.1; X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-0887-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202106098

Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration

QI Peng¹, HU Chun^{1,2}, XING Xue-ci^{1*}, BI Zhi-hao¹, LI Ze-song¹

(1. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The main function of quartz sand in drinking water treatment has been to remove turbidity, while the microbial effect of its solid-liquid interface has been ignored. In order to solve the limitations of control of the disinfection by-products (DBPs) and opportunistic pathogens (OPs) in common quartz sand, the common quartz sand was modified to iron sand. The maximum DBPs formation potential of typical nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) and carbonaceous disinfection by-products was determined using gas chromatography-ECD. Compared with those of sand, the inhibition effects of halonitromethanes, haloacetamides, and haloacetamides by the Fe-sand were increased by 51.51%, 43.66%, and 90.6%, respectively. In addition, the gene copy numbers of *Hartmannella vermiformis*, *Legionella* spp., *Mycobacterium* spp., *M. avium*, and *Naegleria* spp. were detected via quantitative qPCR, and the results indicated that the Fe-sand did have a similar significant inhibitory effect on OPs. The Fe-sand had limited ability to enhance the removal of NOM. However, the Fe-sand effectively inhibited the continuous contribution of biofilm to N-DBPs and opportunistic pathogens. The distribution of biofilms on the surface of the Fe-sand filter media was uniform, not likely to fall off, and more stable; however, the suspended biofilms in the effluent were more difficult to aggregate. In addition, the α -helix of the secondary structure in the extracellular protein disappeared in the effluent of the Fe-sand. Therefore, the whole suspended biofilm was easily penetrated by chlorine. The Fe-sand solid-liquid interface did significantly change the microbial community structure and suspended biofilm characteristics, which provides a new concept to ensure the safety of drinking water quality and plays a good theoretical supporting role in the improvement and transformation of the existing process in drinking water treatment plants.

Key words: iron-modified quartz sand; nitrogenous disinfection by-products; opportunistic pathogens; extracellular polymer substances; microbial community

石英砂滤料作为饮用水砂滤池的组成部分, 其材料特性影响了生物膜的形成、成熟和脱落, 与进水效果有着直接的关系. 石英砂价格低廉, 机械强度高, 生物膜形成速度快, 但是比表面积较低, 生物膜挂膜不稳定, 容易受到反冲洗的影响^[1]. 有必要针对石英砂的表面结构和表面化学性质进行改性处理, 以改善石英砂滤料的吸附和截污, 并促进生物膜的形成和利用.

消毒副产物(DBPs)和条件致病菌问题越来越受到了广泛的关注^[2]. 自从20世纪70年代三卤

甲烷首次被发现为消毒副产物以来, 越来越多具有“致畸、致癌和致突变”的DBPs被发现^[3], 其包括已知的三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤

收稿日期: 2021-06-11; 修订日期: 2021-07-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52000043); 国家自然科学基金重点项目(51838005); 广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2019ZT081387); 广州市科技计划基础与应用基础研究项目(202102020986); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室开放基金项目(20K01KLDWST)

作者简介: 齐鹏(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: 1642700757@qq.com

* 通信作者, E-mail: xcxing@gzhu.edu.cn

代乙酰胺 (HAcAm)、卤代硝基甲烷 (HNMs) 和卤乙腈 (HANs) 等, 未知的类如酮类、醛类和醇类等^[4~6]. 天然有机物 (NOM) 是最为主要的消毒副产物前驱体, 水体中的微量污染物也会与氯消毒剂反应生成一系列有毒有害的消毒副产物^[7,8]. 相比于含碳消毒副产物 (C-DBPs), 龙头水中的含氮消毒副产物 (N-DBPs) 含量少, 但是对人体的毒性更高^[9]. 清华大学的学者研究了砂滤对 DBPs 形成势变化的影响, 指出了氯仿、三氯乙酸和二氯乙酸在二级砂滤废水的氯化过程中占主导地位, 絮凝和砂滤对 DBPs 前体的去除效果不佳^[10]. 此外, 条件致病菌会长期稳定地居住在饮用水管网中, 对人类造成危害, 儿童和老人等免疫力低下者更易感染. 与粪便致病菌不同的是, 条件致病菌产生大量的胞外聚合物 (EPS) 并形成致密的生物膜, 具有很强的抗氯性. 饮用水痕量级别的磺胺嘧啶和环丙沙星会刺激微生物分泌 EPS, 使水中的条件致病菌增多^[11]. 因此, 研究如何强化砂滤工艺对龙头水消毒副产物和条件致病菌进行抑制具有十分重要的意义.

Eisazadeh 等^[12]研究在石英砂表面负载铁的氧化物, 提升其对水中 Pb 的去除效果, Kumar 等^[1]研究采用实验室合成的石墨烯氧化物和还原石墨烯氧化物对砂子进行表面包覆, 以提高其表面疏水性、粗糙度和比表面积, 从而增强了对微囊藻毒素的吸附. 还有研究通过负载植物组织和生物质对石英砂进行强化, 来达到吸附特定污染物的目的^[13,14], 目前的研究主要集中于特定吸附某类微污染物质, 对抑制消毒副产物前驱体和条件致病菌却鲜见报道.

本实验针对饮用水砂滤处理工艺中的消毒副产物前驱体和病原微生物问题, 探索石英砂改性办法; 并探究改性石英砂与消毒副产物前驱体的关系, 探索砂滤池的微生物对消毒副产物前驱体的贡献程度, 以期减轻后续工艺负担, 并为龙头水的水质安全保障提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验原水取自广州市某自来水厂沉淀池后的清水池出水, 石英砂粒径为 2~3 mm. 磷酸二氢钠二水合物、磷酸氢二钠、氯化钠、碳酸氢钠、牛血清白蛋白、葡萄糖、葡萄糖醛酸、浓硫酸和其他试剂均为分析纯. 本实验所用水为超纯水.

1.2 实验材料制备

普通石英砂 (sand) 先经自来水冲洗烘干, 将其

用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸浸泡 48 h. 配置 1 mol·L⁻¹ 的 FeCl₃ 为改性剂, 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 为沉淀剂. 先将改性剂与沉淀剂混合, 后与石英砂搅拌. 石英砂、沉淀剂和改性剂的配比为 1g:0.3mL:0.25mL. 放入 110℃ 烘箱烘干 48 h, 随后放入马弗炉 250℃ 煅烧 2 h, 用纯水冲洗掉未负载上的铁, 随后放入烘箱烘干即为铁改性石英砂 (Fe-sand).

1.3 实验方法

采用蠕动泵将实验原水通入实验室规模的砂滤池中, 砂滤池为圆柱形状, 砂滤池直径 3.8 cm, 高度 17 cm, 滤料垫层厚度为 8 cm, 滤料堆积密度为 1.34 g·cm⁻³, 水力停留时间为 35 min, 砂滤池运行时间为 2 个月. 装有 Fe-sand 的滤池为实验组, 装有 sand 的滤池为对照组.

1.4 实验表征方法

材料的微观形貌用冷场发射扫描电镜 (SEM, Hithachi su8010) 表征; X 射线光电子能谱分析用赛默飞光电子能谱仪 (XPS, Escalab 250 Xi) 表征; Zeta 电位采用马尔文公司的 Zeta 电位仪 (Nano-ZS90) 对样品进行测定; 溶解性有机碳 (DOC) 用总有机碳分析仪 (TOC-L CPH) 测定; UV₂₅₄ 用紫外分光光度计 (MH4150) 测定; 浊度用散射浊度仪 (科晶 OTF-1200X) 测定; 利用荧光定量 PCR 仪 (QuantStudioTM 3 Real-Time PCR Instrument, 赛默飞) 进行 PCR 扩增实验; 三磷酸腺苷 (ATP) 用单管型多功能检测仪 (ModulusTM) 表征; 利用液相色谱-有机碳联用检测仪 (LC-OCD), 进一步检测水体 NOM 中的生物聚合物、腐殖质、腐殖质降解产物、小分子物质和有机酸. 分别利用苯酚-硫酸分光光度法和 Lowry 法检测 EPS 中的蛋白质和多糖浓度^[15]; 石英砂样品的比表面积用比表面积分析仪进行测定 (BET, Micromeritics). 砂滤池出水中总 Fe 的浓度用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, avio200) 测定.

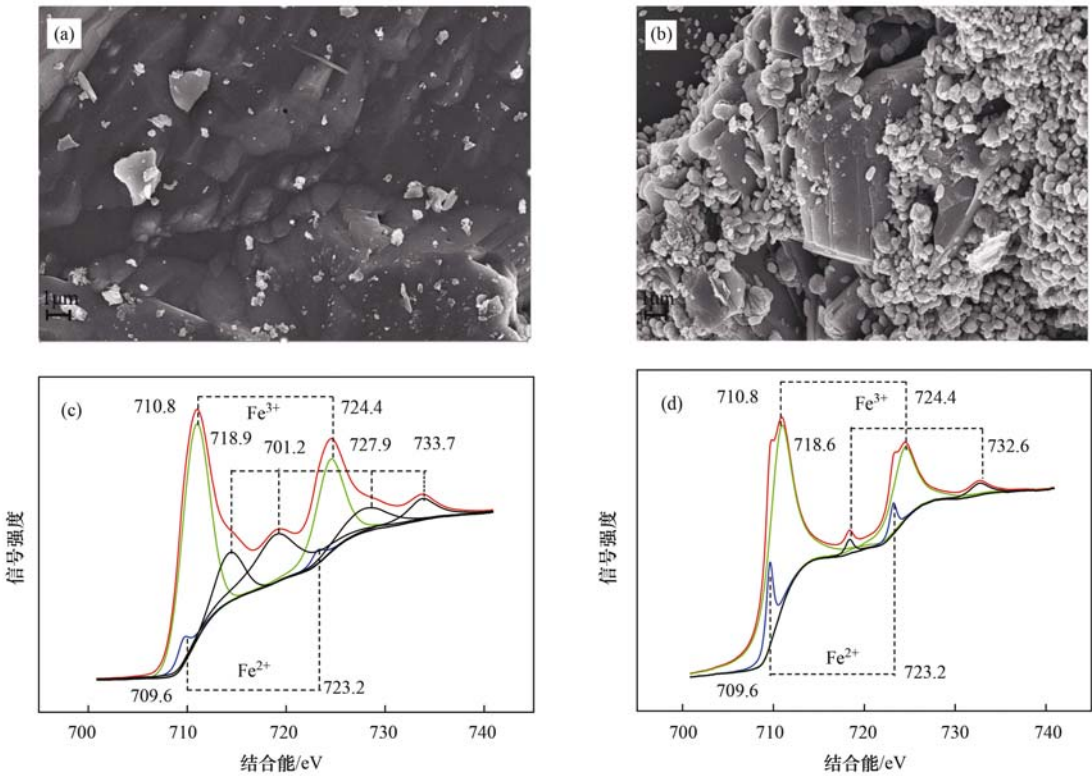
根据 Krasner 法测定 DBPs 生成势^[16], 并利用气相色谱仪-ECD 表征 THMs、HAAs、HNMs、HANs 和 HAcAms. 加入一定体积标定后的次氯酸钠溶液, 加氯量满足 $\text{Cl}_2 \approx 3 \times \text{DOC} + 7.6 \times \text{NH}_4^+ - \text{N} + 10$. 将样品密封完好保存在 250 mL 的棕色试剂瓶内, 放入 25℃ 的密封培养箱内避光振荡 72 h. 取 100 mL 消毒后的水样, 加入 10 g 无水硫酸钠, 使其振荡溶解, 再加入 10 mL 萃取剂, 振荡萃取 10 min, 静置 20 min. 分层结束后加入无水硫酸钠脱水, 控制温度为 37℃, 上层有机相氮吹至 1 mL, 用气相色谱仪 (Agilent, 7890B) 检测.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1(a) 和 1(b) 为两种石英砂滤料使用前的 SEM 图片, sand 表面的形貌较为光滑, 仅存在较少的结构凸起. 相较于 sand, Fe-sand 表面较为粗糙, 呈现沟壑状, 其表面的颗粒为负载铁的贡献, 尺寸大多小于 1 μm . 基于 BET 表征测定, 铁负载后, 石英砂滤料的比表面积从 0.018 1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 0.082 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与 SEM 形貌的结果相一致. 表 1 为滤料使用前和使用 60 d 后主要元素比例, 经过铁改性后, Fe-sand 的表面有效负载上了铁元素, 含量约为 3.21%,

同时 Si 含量从 26.61% 下降至 24.16%. 而 Fe-sand 使用 60 d 之后, Fe 含量为 2.37%. 将 Fe-sand 砂滤池运行 60 d 后的出水进行 ICP-OES 表征, 其出水中总 Fe 的含量低于检测限. 图 1(c) 和 1(d) 为 Fe-sand 使用前的 Fe 2p XPS 谱图, Fe^{2+} 在 Fe 2p 光谱中的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 结合能峰值分别为 709.6 eV 和 723.2 eV, Fe^{3+} 在 Fe 2p 光谱中的 Fe 2p_{1/2} 的结合能峰值分别为 710.8 eV 和 724.4 eV^[17]. 通过分峰处理发现, 表面负载的铁在使用前后绝大多数为三价铁形式存在, 少数以二价铁形式存在. 通过 BET 测定 sand 的比表面积为 0.018 1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 经过改性后, Fe-sand 比表面积明显提高, 为 0.082 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.



(a) sand 的 SEM 图像; (b) Fe-sand 的 SEM 图像; (c) Fe-sand 使用前的 XPS 谱图; (d) Fe-sand 使用 60 d 后的 XPS 谱图

图 1 sand 和 Fe-sand 使用前后的 SEM 和 XPS 表征

Fig. 1 SEM and XPS characterization of sand and Fe-sand before and after use

表 1 sand 与 Fe-sand 使用前和使用 60 d 后主要元素比例/%

Table 1 Ratio of main elements between sand and Fe-sand before and after 60 days of use/%

项目	Si	C	N	O	Fe
sand 使用前/使用 60 d 后	26.61/29.45	15.34/11.9	1.35/1.06	56.08/57.6	0.63/0
Fe-sand 使用前/使用 60 d 后	24.16/18.19	16.96/30.75	0/1.71	55.67/46.98	3.21/2.37

1) 表内只显示比例 >0.1% 的元素

2.2 水质基本参数表征

本实验连续运行, 整个实验周期 60 d. 饮用水厂砂滤池的首要作用是降低出水浊度^[18], 原水 (RW) 以及两种不同砂滤池的出水浊度如图 2(a) 所示. RW 的浊度是 0.46 ~ 1.02 NTU, 经过 sand 与 Fe-sand 分别降低至 0.07 ~ 0.149 NTU 和 0.085 ~

0.117 NTU ($P = 0.91$), 但二者无显著差异 ($P < 0.01$). 出水 DOC 如图 2(b) 所示, RW、sand 和 Fe-sand 出水的 $\rho(\text{DOC})$ 分别为 0.76 ~ 1.04、0.93 ~ 1.04 和 0.88 ~ 0.98 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 三者无显著差异 ($P < 0.01$). UV_{254} 如图 2(c) 所示, RW、sand 和 Fe-sand 出水分别为 0.015 ~ 0.026、0.013 ~ 0.02 和 0.017

$\sim 0.02 \text{ m}^{-1}$, 三者无显著差异 ($P < 0.01$). DOC 和 UV_{254} 结果说明 Fe-sand 对天然有机物总量的去除并没有明显提升.

进一步地, 基于三维荧光光谱对水体中溶解性有机物的结构进行表征, 水样在室温下进行测定. 进行体积积分, 分别得到 5 个积分区域为: I 区(络氨酸蛋白类)、II 区(色氨酸蛋白类)、III 区(富里酸类)、IV 区(溶解性微生物代谢产物)和 V

区(腐殖酸类)^[19], 其积分结果如图 2(d) 所示. 相对于 sand 出水, Fe-sand 出水在 I + II、III、IV 和 V 区的荧光强度均微弱降低, 分别降低了 5.5%、4.2%、6.4% 和 4.2%. 有研究表明, 腐殖酸、富里酸和微生物代谢产物均是重要的消毒副产物前驱体^[9]. 基于 UV_{254} 和荧光定量结果而言, Fe-sand 对饮用水源广泛存在的 NOM 去除效果的提升十分有限.

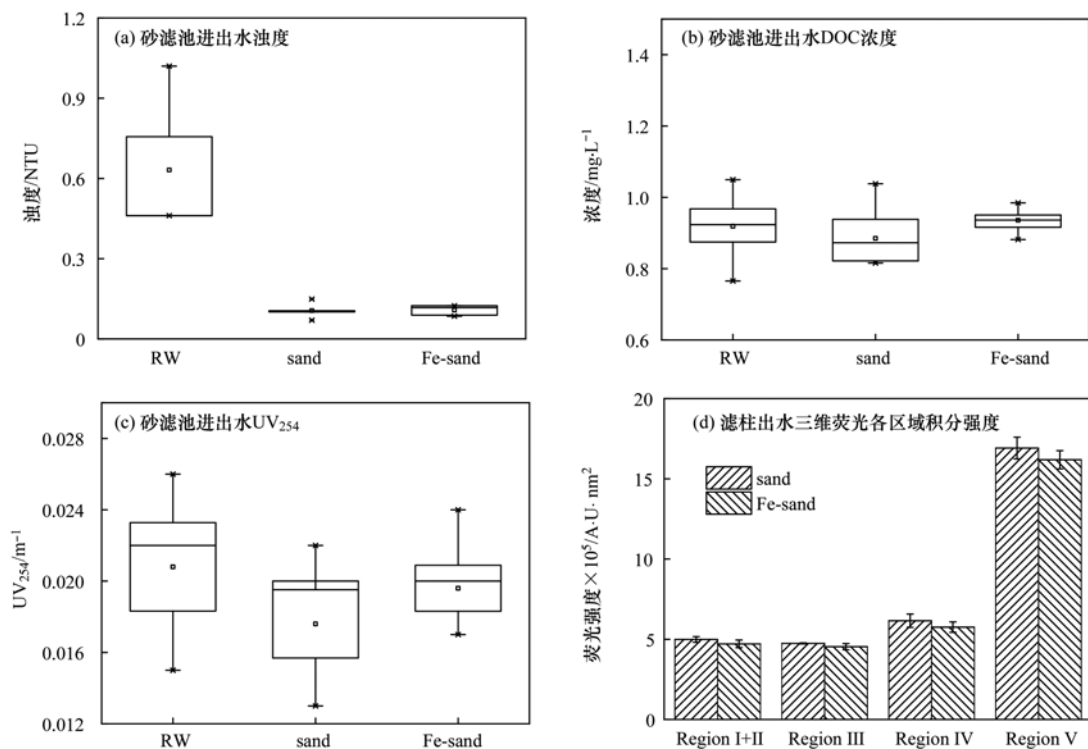


图2 水质基本出水情况

Fig. 2 Basic situation of water quality

2.3 消毒副产物表征和条件致病菌测定

水体加氯消毒过程中会生成消毒副产物^[20], 本实验对两个砂滤池出水的消毒副产物最大生成势进行了详细表征, 包括 4 种 THMs、9 种 HAAs、4 种 HNMs、4 种 HAcAms 和 4 种 HANs. 由图 3(a) 和 3(b) 可以看出, sand 和 Fe-sand 出水中的 THMs 最大生成势分别为 $66.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $64.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 显著低于原水 ($72.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 但 sand 和 Fe-sand 出水中 THMs 最大生成势二者差别不大. HAAs 最大生成势的变化和 THMs 相似, 原水经过砂滤池后, sand 和 Fe-sand 出水中 HAAs 最大生成势分别降低至 $39.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $37.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. HAAs 和 THMs 为常规检测的消毒副产物 C-DBPs, 相对于 sand 滤池, Fe-sand 出水中 C-DBPs 最大生成势略微下降.

HNMs、HAcAms 和 HANs 均为典型的 N-DBPs, 具有更强的致癌性且浓度水平大多为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级, 常规水处理工艺去除效果有限. 图 3(c) 为砂滤池进出

水中 HAcAms 的最大生成势. RW 的一溴乙酰胺、二溴乙酰胺、二氯乙酰胺和三氯乙酰胺的最大生成势分别为 1.1 、 3.72 、 4.25 和 $1.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 经过 sand 过滤之后, 最大生成势分别降低至 0 、 2.8 、 3.5 和 $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 经过 Fe-sand 过滤之后, 最大生成势进一步降低至 0 、 1.9 、 2.1 和 $0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 显然, 相对于 sand 滤池, Fe-sand 滤池出水中消毒副产物前驱体显著下降, 图 3(d) 和 3(e) 为砂滤池进出水中 HNMs 和 HANs 最大生成势, 而 HNMs 和 HANs 最大生成势显示着同样的规律且去除效果更为明显. RW 的 HNMs 和 HANs 总最大生成势为 $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $273 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, sand 滤池处理后分别降低至 $3.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $56.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 Fe-sand 出水进一步降低至 $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 其中 Fe-sand 出水 HANs 最大生成势只检测到二溴乙腈, 其他组分均低于检测限. 以上数据显示, 与 sand 相比, Fe-sand 砂滤处理过后, THMs 和 HAAs 生成势微弱降低, 但

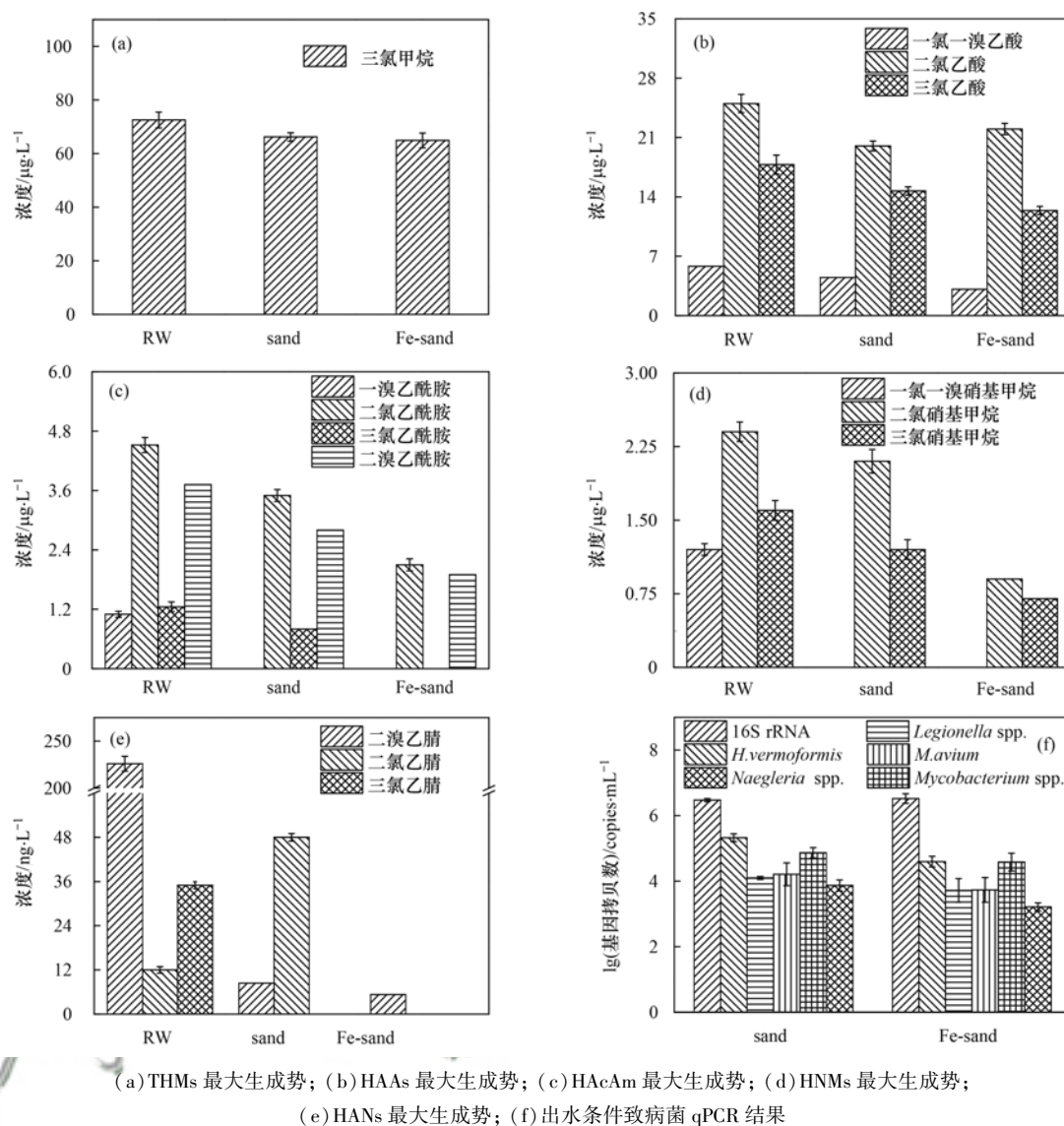


图3 消毒副产物生成势和条件致病菌表征

Fig. 3 Characterization of maximum formation potential of disinfection by-products and opportunistic pathogens

N-DBPs 前驱体被显著去除,减弱了饮用水的健康风险.有研究表明,N-DBPs 前驱体更多来自于微生物菌体及其自身代谢产物^[6].因此,N-DBPs 前驱体的下降可能是由于 Fe-sand 界面的改变影响了整个砂滤池出水的微生物群落以及悬浮生物膜形态.

作为供水管路的土著微生物,条件致病菌由于寡营养耐氯性,是疾病暴发的主要来源之一,感染条件致病菌的人数呈增加态势,近期被广泛关注^[21].把 sand 和 Fe-sand 砂滤池出水提取 DNA,图 3(f)对总细菌 16S rRNA 和典型条件致病菌进行定量 PCR 检测,sand 和 Fe-sand 出水的 16S rRNA 基因拷贝数分别为 6.47 和 6.51 个对数单位,两者相差不大,证明细菌总量大致在同一水平.但是两种不同砂滤填料出水的条件致病菌含量出现显著的差别.与 sand 出水相比,Fe-sand 出水中的 *Hartmanella vermiformis*、*Legionella* spp.、*M. avium*、

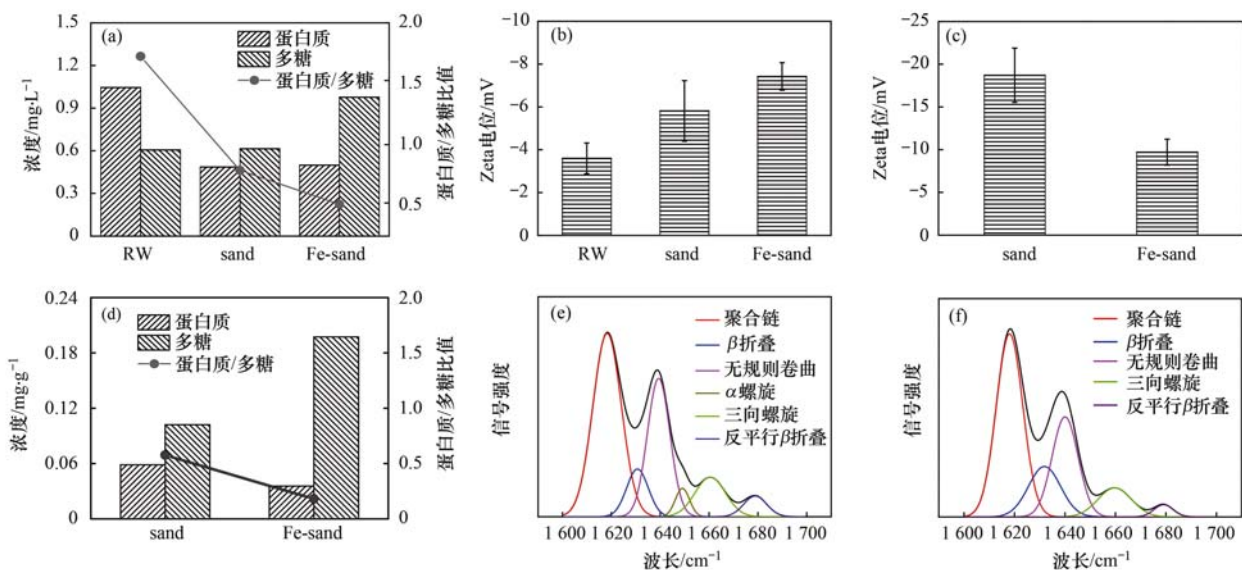
Mycobacterium spp. 和 *Naegleria* spp. 的基因拷贝数分别降低了 0.73、0.38、0.47、0.28 和 0.65 个对数单位.有研究报道含铁元素的过滤器会抑制致病菌的繁殖^[22],这与其相符.可以看出,Fe-sand 出水总微生物量不变的情况下抑制了条件致病菌的生长,说明 Fe-sand 出水的微生物群落结构发生了明显的变化,致病性微生物比重显著下降,饮用水水质的微生物安全得以保障.

2.4 强化机制

饮用水源中广泛存在的 NOM 是重要的消毒副产物前驱体,但是滤料去除 RW 中 NOM 的同时,滤料表面微生物分泌并脱落到水体中的 EPS 是饮用水消毒过程中 N-DBPs 主要的前驱体来源,也是条件致病菌抵抗不利环境条件的反应机制^[23~25].因此,本研究对两个砂滤池出水以及砂滤滤料表面生物膜的 EPS 进行了提取和详细表征.

图 4(a)和图 4(b)分别为滤池出水悬浮态 EPS 的蛋白质、多糖浓度和 Zeta 电位。经过砂滤池过滤后, sand 和 Fe-sand 出水中 EPS 的多糖和蛋白质浓度均有所降低。相对于 sand 出水, Fe-sand 出水 EPS 中蛋白质浓度差别不大, 但多糖浓度明显升高 ($0.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 导致了蛋白质/多糖比例从 0.78 下降至 0.51。较低的蛋白质/多糖比例会导致较强的静电排斥和较弱的疏水性, 抑制了生物膜的聚集^[26]。图 4(b)显示, RW 中 EPS 的 Zeta 电位为 -6.58 mV , sand 和 Fe-sand 出水 Zeta 电位分别为 -7.91 mV 和 -15.9 mV , 与上述蛋白质/多糖比例结果相一致。有研究显示, EPS 蛋白质二级结构是决定微生物凝聚的关键因素^[27], 其中蛋白质二级结构主要有聚合链 ($1625 \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$)、 β 折叠 ($1640 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$)、无规则卷曲 ($1645 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$)、 α 螺旋 ($1657 \sim 1648 \text{ cm}^{-1}$)、三向螺旋 ($1666 \sim 1659 \text{ cm}^{-1}$) 和反平行 β 折叠 ($1695 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$)^[28]。图 4(e)和图 4(f)为砂滤出水 EPS 酰胺 I

区 ($1700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) 红外分峰结果。sand 出水 EPS 不同蛋白质二级结构占比为聚合链 (45.61%)、 β 折叠 (9.00%)、无规则卷曲 (27.20%)、 α 螺旋 (3.51%)、三向螺旋 (10.49%) 和反平行 β 折叠 (4.16%)。与 sand 出水 EPS 不同的是, α 螺旋二级结构消失, 从而有效地削弱了 Fe-sand 出水生物膜的絮凝能力。进一步地, 该研究对滤料表面生物膜 EPS 也进行了相关表征。如图 4(d)所示, 与 sand 相比, Fe-sand 表面多糖的含量由 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到了 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 证明其表面具有更多的细菌附着位点^[29]。同时, Fe-sand 表面 EPS 的蛋白质/多糖比例为 0.18, 显著低于 sand (0.57)。图 4(c)显示, 相对于 sand, Fe-sand 滤料表面 EPS 的静电排斥反而更弱, 说明其表面生物膜絮凝的机制主要是卷扫作用^[30]。以上结果说明, Fe-sand 滤料表面生物膜聚集性不强, 分布较为均匀, 同时卷扫作用保障了生物膜的稳定性, 这可能是导致其出水 EPS 凝聚性不强的重要原因。



(a) 砂滤池出水 EPS 的蛋白质与多糖; (b) 砂滤池出水 EPS 的 Zeta 电位; (c) 滤料表面 EPS 的 Zeta 电位; (d) 滤料表面 EPS 的蛋白质与多糖; (e) sand 出水的 EPS 酰胺 I 区二级分峰结果; (f) Fe-sand 出水的 EPS 酰胺 I 区二级分峰结果

图 4 砂滤池出水和滤料表面的 EPS 表征

Fig. 4 EPS characterization of effluent and media surface of sand filter

根据 EPS 分析结果, 与 sand 出水相比, Fe-sand 出水生物膜的微生物聚集能力和疏水性较差, 难以形成较大尺寸的致密生物膜, 氯消毒剂很容易将其穿透, 导致其条件致病菌含量相对较低。另一方面, Fe-sand 出水中生物膜的结构破坏导致 EPS 物质难以在输配过程中持续分泌。而 sand 出水容易聚集成较大尺寸的生物膜, 氯消毒剂难以完全将其穿透并完全杀灭, 微生物会抵抗不利环境条件出现应激反应, 生物膜内部的微生物仍在旺盛地生长繁殖, 氯会跟生物膜持续分泌的 EPS 物质进行反应^[31], 导致其

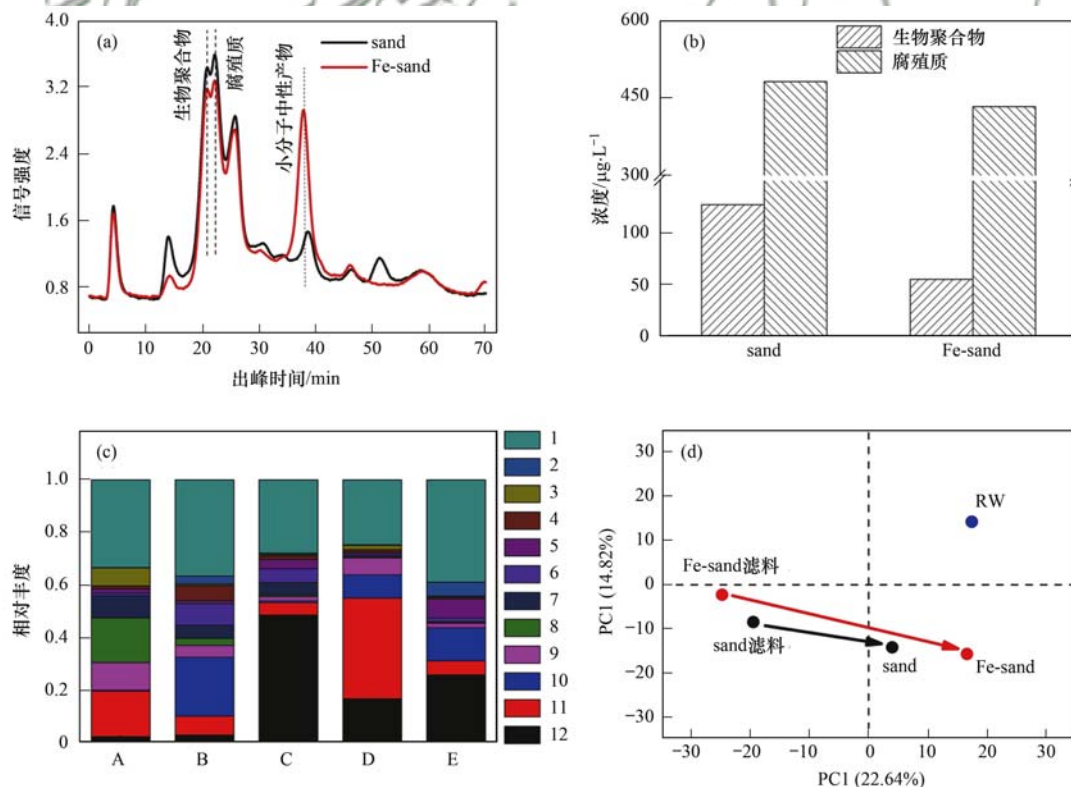
N-DBPs 的生成量较大。对条件致病菌来说, 条件致病菌容易产生致密的生物膜和 EPS, 并在 EPS 中繁殖, 具有很强的抗氯性^[32], 导致 sand 出水条件致病菌较多。

如之前所述, sand 和 Fe-sand 出水的 DOC 和 UV_{254} 并无显著差别, 本实验利用 LC-OCD 对砂滤出水中的 DOC 进行了深度的表征。根据相对分子质量 (M_r) 可以将 DOC 分为生物聚合物 ($M_r > 20\,000$)、腐殖质 ($M_r > 1\,000$)、腐殖质降解产物 ($300 < M_r < 500$)、小分子中性物质 ($M_r \leq 350$) 和有机酸^[33]。图

5(a)和图 5(b)分别为 LC-OCD 谱图和生物聚合物、腐殖质组分具体含量. 显然,与 sand 出水相比,Fe-sand 出水 DOC 浓度变化不大,但是低分子物质含量较多,这是因为水中颗粒附着态 EPS 不易聚集,结构比较分散且疏水性较差,其 EPS 外层会向水中释放溶解性小分子物质. 图 5(b)显示,Fe-sand 出水腐殖酸比 sand 出水略低,与 DOC 和 UV_{254} 数据相符合. 值得注意的是,Fe-sand 出水的 ρ (生物聚合物)为 $55 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,显著低于 sand 出水浓度 ($127 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),更加验证两个滤池出水的 EPS 含量和特征显著影响了 N-DBPs 的生成和条件致病菌的生长.

对砂滤池进出水以及滤料表面生物膜进行了微生物测序分析,不同样品属水平的群落结构分析结果见图 5(c). 在 RW 中, *Brevundimonas* (17.27%) 和 *Mycobacterium* (16.97%) 为主要菌群. 经过砂滤处理后,sand 出水和 Fe-sand 出水的微生物群落结构出现了明显的差异. 在 sand 出水中, *Aquabacterium*、*Acinetobacter* 和 *Brevundimonas* 占据了主导地位,分别为 22.40%、8.10% 和 7.17%. 而在 Fe-sand 出水中,占据主导地位的为 *Lysobacter*,占

比为 48.58%. Fe-sand 出水的水质风险更低,微生物菌群结构更加单一,证明其具备一定的微生物群落调节作用. sand 出水和 Fe-sand 出水的 Shannon 指数分别为 5.79 和 4.50,也验证上述结论. 砂滤工艺运行的过程中,其填料表面的生物膜脱落对出水的微生物群落起着重要的作用. sand 滤料表面的优势菌群为 *Lysobacter* 和 *Brevundimonas*,而 Fe-sand 滤料表面优势菌群和其出水一样,仅仅是 *Lysobacter* 占比较高,比例为 25.87%. 微生物群落的 PCA 分析可以准确地描述不同样品微生物群落结构的差异性,如图 5(d)所示,原水与两种不同滤料出水的距离长度相差不大. 同样地,原水与两种滤料表面的微生物群落结构差异性也不大. 值得注意的是,Fe-sand 滤料与其出水之间的微生物群落差异性要明显大于 sand 填料与 sand 出水之间,也间接地说明了 Fe-sand 滤料表面生物膜的脱落相对并不剧烈,对 N-DBPs 和条件致病菌的减少也起到了较好的解释. N-DBPs 与微生物有着更强的关联性,与 sand 出水相比,Fe-sand 出水中 C-DBPs 浓度微弱下降,但是 Fe-sand 中 N-DBPs 浓度下降明显. 其出水 EPS 的特征控制 N-DBPs 普适性^[34]. 因此,铁改性石英砂的



(a) 砂滤池出水的 LC-OCD 谱图; (b) 砂滤池出水的生物聚合物和腐殖质; (c) 砂滤池进出水属水平上的物种比例分布; (d) 砂滤池进出水的 PCA 分析; (c) 中 A. RW, B. sand, C. Fe-sand, D. sand 滤料, E. Fe-sand 滤料; 1. others, 2. *Sphingobium*, 3. *Phreatobacter*, 4. *Reyranella*, 5. *Hyphomicrobium*, 6. *Acinetobacter*, 7. *Spingopyxis*, 8. *Mycobacterium*, 9. *Sphingomonas*, 10. *Aquabacterium*, 11. *Brevundimonas*, 12. *Lysobacter*

图 5 砂滤池进出水 DOC 和微生物多样性表征

Fig. 5 Characterization of DOC and microbial diversity in RW and effluent of sand filter

固-液界面对生物膜 EPS 特征和微生物群落结构有显著影响,最终实现了饮用水 N-DBPs 和条件致病菌的协同控制,水质风险明显下降。

3 结论

(1) Fe-sand 和 sand 对 RW 浊度的去除效果十分明显,并且二者无显著性差异。进一步地,从 UV₂₅₄、DOC 以及三维荧光光谱等来看,Fe-sand 去除饮用水源中 NOM 的能力有限,但是 Fe-sand 界面改性对微生物具有较大影响,显著抑制了出水中 EPS 对消毒副产物前驱体的贡献。

(2) THMs、HAAs、HNMs、HAcAms 和 HANs 为砂滤池出水消毒后主要的 DBPs,原水经 Fe-sand 过滤后的加氯消毒过程中均得到有效控制,尤其是更具毒性的 N-DBPs。对于砂滤出水 HNMs、HAcAms 和 HANs 最大生成势,Fe-sand 比 sand 的效果分别提升了 51.51%、43.66% 和 90.6%。其次,Fe-sand 出水中的 EPS 给条件致病菌提供了不利的生长环境,Fe-sand 出水中 *Hartmannella vermiformis*、*Legionella* spp.、*M. avium*、*Mycobacterium* spp. 和 *Naegleria* spp. 的基因拷贝数比 sand 出水中分别降低了 0.73、0.38、0.47、0.28 和 0.65 个对数单位。

(3) Fe-sand 滤料表面生物膜聚集性不强,分布较为均匀,同时生物膜絮凝作用较强且脱落并不剧烈。最终导致 Fe-sand 滤池出水生物膜凝聚性较差,胞外蛋白 α 螺旋二级结构消失,氯消毒剂容易穿透,给条件致病菌的生长繁殖提供了不利的环境。Fe-sand 的固-液界面显著改变了生物膜特征和微生物群落结构,实现了 N-DBPs 和条件致病菌的协同控制,为饮用水水质安全提供了安全保障,对水厂现有工艺的提升和改造起到良好的理论支撑作用。

参考文献:

- [1] Kumar P, Pérez J A E, Cledon M, *et al.* Removal of microcystin-LR and other water pollutants using sand coated with bio-optimized carbon submicron particles; Graphene oxide and reduced graphene oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125398.
- [2] Sun J L, Kong D Z, Aghdam E, *et al.* The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 870-879.
- [3] Ding S K, Chu W H. Recent advances in the analysis of nitrogenous disinfection by-products [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2017, **14**: 19-27.
- [4] Serrano M, Montesinos I, Cardador M J, *et al.* Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **517**: 246-258.
- [5] Li C M, Wang D H, Xu X, *et al.* Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **587-588**: 177-184.
- [6] Ma D F, Meng Y J, Xia C F, *et al.* Fractionation, characterization and C-, N-disinfection byproduct formation of soluble microbial products in MBR processes [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **198**: 380-387.
- [7] Chu W H, Krasner S W, Gao N Y, *et al.* Contribution of the antibiotic chloramphenicol and its analogues as precursors of dichloroacetamide and other disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 388-396.
- [8] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(4): 588-595.
- [9] Gilca A F, Teodosiu C, Fiore S, *et al.* Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes [J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127476.
- [10] Qi W X, Zhang H, Liu R P, *et al.* Effects of different secondary biological treatment processes followed by flocculation and sand-filtration on subsequent DBPs control from sewage treatment plants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, **211**: 81-89.
- [11] Wang H B, Shen Y, Hu C, *et al.* Sulfadiazine/ciprofloxacin promote opportunistic pathogens occurrence in bulk water of drinking water distribution systems [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **234**: 71-78.
- [12] Eisazadeh A, Eisazadeh H, Kassim K A. Removal of Pb(II) using polyaniline composites and iron oxide coated natural sand and clay from aqueous solution [J]. *Synthetic Metals*, 2013, **171**: 56-61.
- [13] Samineni L, Xiong B Y, Chowdhury R, *et al.* 7 log virus removal in a simple functionalized sand filter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(21): 12706-12714.
- [14] Kumar P, Rubio H D P, Hegde K, *et al.* Agro-industrial residues as a unique support in a sand filter to enhance the bioactivity to remove microcystin-Leucine arginine and organics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **670**: 971-981.
- [15] 袁冬琴, 王毅力. 活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3522-3528.
- [16] Yuan D Q, Wang Y L. Study on the stratification components of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge and their variation characteristics in physicochemical properties [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(10): 3522-3528.
- [17] Dotson A, Westerhoff P, Krasner S W. Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection by-products [J]. *Water Science & Technology*, 2009, **60**(1): 135-143.
- [18] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides; Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(7): 2717-2730.
- [19] 胡万超, 赵琛, 王巧娟, 等. 饮用水快速砂滤池优势微生物群落的代谢功能解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3604-3611.
- [20] Hu W C, Zhao C, Wang Q J, *et al.* Metabolic functional analysis of dominant microbial communities in the rapid sand filters for drinking water [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3604-3611.

- [19] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [20] Li X F, Mitch W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects; multidisciplinary challenges and opportunities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 1681-1689.
- [21] Huang J G, Chen S S, Ma X, *et al.* Opportunistic pathogens and their health risk in four full-scale drinking water treatment and distribution systems [J]. *Ecological Engineering*, 2021, **160**, doi: 10.1016/j.ecoleng.2020.106134.
- [22] Das M, Goswami U, Ghosh S S, *et al.* Bimetallic Fe-Cu nanocomposites on sand particles for the inactivation of clinical isolates and point-of-use water filtration [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2018, **1**(6): 2153-2166.
- [23] Wang Z K, Choi O, Seo Y. Relative contribution of biomolecules in bacterial extracellular polymeric substances to disinfection byproduct formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(17): 9764-9773.
- [24] Li Y Z, Xiao P, Wang Y L, *et al.* Mechanisms and control measures of mature biofilm resistance to antimicrobial agents in the clinical context [J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(36): 22684-22690.
- [25] Dai D J, Prussin A J, Marr L C, *et al.* Factors shaping the human exposome in the built environment: opportunities for engineering control [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(14): 7759-7774.
- [26] Xing X C, Li T, Bi Z H, *et al.* Destruction of microbial stability in drinking water distribution systems by trace phosphorus polluted water source [J]. *Chemosphere*, 2021, **275**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130032.
- [27] Jia F X, Yang Q, Liu X H, *et al.* Stratification of extracellular polymeric substances (EPS) for aggregated anammox microorganisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(6): 3260-3268.
- [28] Yin C Q, Meng F G, Chen G H. Spectroscopic characterization of extracellular polymeric substances from a mixed culture dominated by ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Water Research*, 2015, **68**: 740-749.
- [29] Yuan S J, Sun M, Sheng G P, *et al.* Identification of key constituents and structure of the extracellular polymeric substances excreted by *Bacillus megaterium* TF10 for their flocculation capacity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(3): 1152-1157.
- [30] Xing X C, Li T, Bi Z H, *et al.* Efficient removal of disinfection by-products precursors and inhibition of bacterial detachment by strong interaction of EPS with coconut shell activated carbon in ozone/biofiltration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122077.
- [31] Xue Z, Sendamangalam V R, Gruden C L, *et al.* Multiple roles of extracellular polymeric substances on resistance of biofilm and detached clusters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(24): 13212-13219.
- [32] Wang H, Edwards M A, Falkinham J O, *et al.* Probiotic approach to pathogen control in premise plumbing systems? A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(18): 10117-10128.
- [33] Huber S A, Balz A, Abert M, *et al.* Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 879-885.
- [34] Di Tommaso C, Taylor-Edmonds L, Andrews S A, *et al.* The contribution of biofilm to nitrogenous disinfection by-product formation in full-scale cyclically-operated drinking water biofilters [J]. *Water Research*, 2019, **155**: 403-409.

CONTENTS

A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China	LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i> (577)
Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability	ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo (586)
Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou	HUANG Wen, WANG Sheng-li (597)
PM _{2.5} Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models	WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i> (608)
Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM _{2.5} During Summer in Central China	SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i> (619)
Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City	CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (629)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM _{2.5} in Zhejiang Province	LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i> (639)
Impact of Meteorological Conditions on PM _{2.5} in Jiangsu Province from 2001 to 2019	PAN Chen, KANG Zhi-ming (649)
Comparison and Analysis of PM _{2.5} Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model	GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i> (663)
Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020	FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i> (675)
Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O ₃ Pollution Event in Ji'nan	SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i> (686)
Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong	YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i> (696)
Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass	ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i> (707)
Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer	YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i> (714)
Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China	ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i> (723)
Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts	ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i> (735)
Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020	TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao (743)
Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China	XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun (752)
Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake	XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i> (762)
Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events	ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (770)
Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen	BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i> (782)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City	PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River	GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (803)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example	CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (813)
Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai	YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i> (826)
Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang	GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (837)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake	LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i> (847)
Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake	LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i> (859)
Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation	WANG Zi-qiao, LI Xu-yong (867)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i> (878)
Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration	QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i> (887)
Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar	CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (896)
Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water	ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i> (907)
Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge	HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i> (920)
Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance	FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i> (928)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan	LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i> (936)
Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain	ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song (946)
Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example	JU Tie-nan, LEI Mei (957)
Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China	MU De-miao, SUN Yue-bing (965)
Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area	HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i> (975)
Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas	ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i> (985)
Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years	REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i> (995)
Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth	CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i> (1004)
Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments	WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i> (1015)
Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (1023)
Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat	LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i> (1031)
Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (1040)
Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>	LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i> (1050)
Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas	JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i> (1059)
Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils	DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i> (1069)
Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil	HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i> (1077)
Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine	HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i> (1089)
Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weiwei Dryland of Shaanxi Province	WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i> (1097)
Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta	XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i> (1108)