

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

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

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序	郝郑平(477)
我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响	陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)
基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例	胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)
南京工业源挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估	张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)
某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种	武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)
某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析	胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)
某典型石化工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征	毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)
杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征	卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)
秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征	虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)
浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数	杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)
汽车制造企业恶臭来源及影响分析	石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)
典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价	高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)
成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价	李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)
上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析	蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)
江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	夏思佳,刘倩,赵秋月(592)
江门市人为源挥发性有机物排放清单	陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)
长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布	刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)
北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单	黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)
公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱	胡志远,林骝骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)
生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究	褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)
低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解	郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)
水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价	陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)
城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征	许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)
不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价	佟瑞鹏,张磊(663)
家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价	佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)
研究报告	
北京市 PM _{2.5} 时空分布特征及其与 PM ₁₀ 关系的时空变异特征	杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)
小型池塘水-气界面 CH ₄ 冒泡通量的观测	张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)
中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险	王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)
铁岭市河流氮素时空分布及源解析	杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)
基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征	刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)
宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价	徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)
巢湖水体可溶性重金属时空分布及污染评价	吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)
广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性	蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)
内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制	郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)
河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程	徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)
降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析	刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)
城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系	梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)
三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征	张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)
基于污染评价的地下水中优控污染物筛选	赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)
硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响	陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)
活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能	孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)
三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制	马福臻,周少奇,刘泽珩,支亮亮,周璇(828)
MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制	许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)
污水厂二级出水中难凝有机物的臭氧化特性	侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)
染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测	孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)
污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试	李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)
间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响	刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)
好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响	李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)
处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻	蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)
基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价	姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)
西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价	刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)
开封城市土壤磷素组成特征及流失风险	白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)
电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价	尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)
上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价	孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)
四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征	迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)
硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控	李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)
电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例	严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响

陶华强¹, 邵冬海², 张超¹, 宋圆圆¹, 逯彩彩¹, 郭建博^{1*}

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 2. 大连市环境工程评估中心, 大连 116023)

摘要: 运行不同硫和石英砂体积比的 3 个自养填充床反应器 R1(2:1)、R2(1:1)、R3(1:2) 去除模拟高浓度高氯酸盐(ClO_4^-) 污染水, 在不同进水 ClO_4^- 浓度和水力停留时间(HRT)下研究反应器的 ClO_4^- 去除效果、动力学及生物膜生长规律。结果表明, ClO_4^- 去除率随着 ClO_4^- 浓度的提高和 HRT 的减小而下降, 且 $\text{R1} > \text{R2} > \text{R3}$; 当 HRT 为 3.2 h, 进水 ClO_4^- 浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, R1 达到最大去除负荷 $2.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 3 个反应器 ClO_4^- 去除均符合半级动力学, 反应速率常数 $1/2K_{1/2}$ 分别为 8.036 、 6.596 、 $4.212 \text{ mg}^{1/2} \cdot (\text{L}^{1/2} \cdot \text{h})^{-1}$; 硫歧化反应使出水 SO_4^{2-} 浓度高于理论值, 硫歧化反应随着 ClO_4^- 浓度的提升和 HRT 的下降受到抑制, R3 出水 SO_4^{2-} 浓度最低, 歧化反应最弱; 出水 pH 和碱度随着进水 ClO_4^- 浓度和 HRT 的增大而减小, 且 R3 一直较高; R2、R3 挂膜效果好于 R1, 胞外聚合物(EPS)的分泌可以促进生物膜生长, 且分泌量随着 HRT 的减小而减少。

关键词: 硫自养; 高氯酸盐; 动力学; 水力停留时间; 硫歧化反应; 胞外聚合物

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0811-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201706182

Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors

TAO Hua-qiang¹, SHAO Dong-hai², ZHANG Chao¹, SONG Yuan-yuan¹, LU Cai-cai¹, GUO Jian-bo^{1*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Dalian Environmental Engineering Assessment Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Three autotrophic packed-bed reactors, each with a different sulfur/quartz sand ratio(R1, 2:1; R2, 1:1; R3, 1:2,) were used to remove high-concentration perchlorate from contaminated water. The perchlorate removal efficiency, kinetics, and biofilm of the reactors were studied using different perchlorate concentrations and hydraulic retention times (HRTs). The perchlorate removal efficiency decreased with higher perchlorate concentration and shorter HRT, and the removal efficiency of R1 was higher than of R2 and R3. The maximum removal loading of R1 was $2.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ at an HRT of 3.2 h and perchlorate concentration of $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The half-order kinetics model fit the reactors' experimental data well; the reaction rate constants of R1, R2, and R3 were 8.036 , 6.596 , and $4.212 \text{ mg}^{1/2} \cdot (\text{L}^{1/2} \cdot \text{h})^{-1}$. The yield of SO_4^{2-} was greater than the stoichiometric yield of sulfur autotrophic reduction owing to sulfur disproportionation. The disproportionation was inhibited with a higher perchlorate concentration or shorter HRT. Moreover, disproportionation of R3 was the weakest because the SO_4^{2-} yield of R3 was lower than of R1 and R2. The pH and alkalinity of the effluent increased with lower perchlorate concentration and shorter HRT. The development of biofilm in R2 and R3 was better than in R1. The secretion of extracellular polymeric substances can promote the formation of biofilm.

Key words: sulfur autotrophic; perchlorate; kinetics; hydraulic retention time; sulfur disproportionation; extracellular polymeric substances(EPS)

近年来,地表水和地下水中高氯酸盐(ClO_4^-) 的污染引起人们的关注^[1]. 有研究发现^[2],在军工企业、火箭推进剂制造厂附近的地下水 ClO_4^- 浓度达 $160 \sim 3\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Gu 等^[3]发现离子交换法所产生的盐卤水中, ClO_4^- 浓度高达 $500 \sim 60\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. ClO_4^- 可降低人体甲状腺激素的分泌,影响人体的生长发育^[4]. 常见 ClO_4^- 的去除方法主要包括:吸附法、离子交换法、化学还原法、生物法^[5-7]. 相比于传统物理和化学方法,生物法因其高效环保、低成本成为了最具有潜力的 ClO_4^- 去除

方法^[8,9]. 生物法包括异养生物法和自养生物法:异养生物法是以有机物作为电子供体,该方法污泥产率高,出水有机物易造成二次污染^[10];自养生物法所需电子供体为硫、氢气等无机物^[11],硫自养生物法因其成本较低,无二次污染,环境友好,安全高

收稿日期: 2017-06-19; 修订日期: 2017-08-19

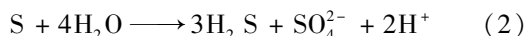
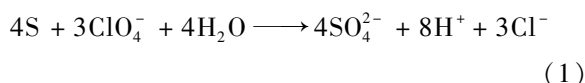
基金项目: 国家自然科学基金项目(51678387); 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC39300)

作者简介: 陶华强(1992~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: taohuaqianglin@163.com

* 通信作者, E-mail: jianbguo@163.com

效等优点受到研究者的广泛关注.

硫自养去除 ClO_4^- 的计量方程式如(1)所示^[12~14]:



根据式(1)可知微生物以硫单质作为电子供体, ClO_4^- 作为电子受体, 将 ClO_4^- 还原产生 Cl^- , 同时产生 SO_4^{2-} 并生成 H^+ ^[14]. 此外, 硫自养填充床反应器中还存在着单质硫的歧化反应, 也增加了 SO_4^{2-} 和 H^+ 的产生[如式(2)].

2007 年 Ju 等^[13]比较了不同无机电子供体去除 ClO_4^- 的能力, 发现硫酸化的细菌去除 ClO_4^- 的速率最快, 并证实了硫歧化反应的发生导致出水 SO_4^{2-} 浓度过高的问题; 2015 年 Gao 等^[14]通过运行硫自养-电化学氢自养反应器同时去除 ClO_4^- 和 NO_3^- , 将 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 去除至 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下; 2015 年万东锦等^[15]运行硫自养填充床反应器, 在 HRT 为 1 h 时, 将 $21.50 \sim 22.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 去除 99.3% 以上. 然而, 这些研究仅限于对小于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度 ClO_4^- 的去除, 并且都存在着硫歧化反应导致出水 SO_4^{2-} 过高的问题.

针对上述问题, 结合硫自养生物法的优点, 展开对硫自养生物法去除高浓度 ClO_4^- 的研究非常有必要. 在硫自养填充床中相比传统的石灰石填料, 石英砂填料具有出水硬度较低的优点^[16]. 基于以上背景, 以硫自养填充反应器去除高浓度 ClO_4^- , 通过控制硫和石英砂填充比, 改变进水 ClO_4^- 浓度和 HRT 等条件, 以考察各反应器去除 ClO_4^- 的最高浓度及其动力学, 并考察研究了反应器的最佳填料比及运行条件, 使其在保证 ClO_4^- 完全去除的前提下减少 SO_4^{2-} 产量.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验采用 3 个内径均为 10 cm、高度为 40 cm 的升流式固定床反应器. 实验装置如图 1 所示. 3 个反应器均填有 2.5 L 的硫和石英砂的混合填料, 填充高度均为 32 cm, 硫、石英砂的粒径均为 2~3 mm. 硫和石英砂体积比分别为 2:1(R1)、1:1(R2)、1:2(R3), 孔隙率为 $(40 \pm 1.5)\%$. 根据计量方程式(1)进行物料衡算(HRT 为 3.2 h, 进水 ClO_4^- 为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), R1、R2、R3 的硫颗粒填料可分别使用

3.5、5.2、7.0 a, 可根据运行时间适量补充.

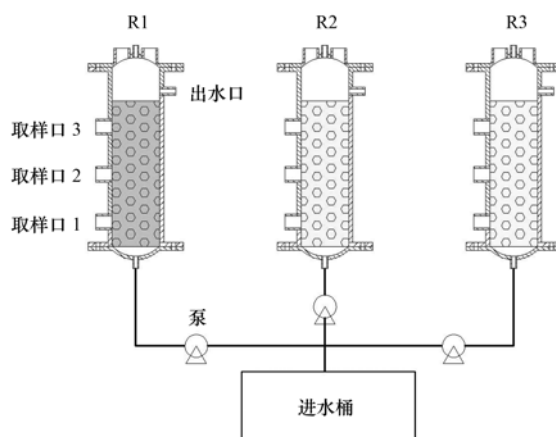


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

1.2 接种污泥及进水配方

每个反应器接种 200 mL 经硫颗粒驯化 120 d 后的自养高氯酸盐污泥, 接种污泥 VSS 为 $11.71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 取接种污泥与硫和石英砂均匀混合, 而后加入反应器中. 实验所用 ClO_4^- 废水采用自来水人工配置, 其主要成分为: $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0.125 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; NH_4Cl , $0.150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.071 \sim 0.494 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (进水 ClO_4^- 由 $50 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化); 微量元素的投加和张超等^[12]的研究一致.

1.3 运行条件

反应器的运行参数如表 1 所示, 共分为 10 个运行阶段, 共运行 117 d. 第 I 阶段为启动期, 采用间歇式进水(进水 12 h, 然后停止进水 12 h, 依次重复)的方式培养生物膜 7 d, 而后变成连续进水运行至反应器启动成功; 第 II~VIII 阶段为浓度提升阶段, 考察反应器所能去除的最大 ClO_4^- 浓度及不同浓度下的去除效果, HRT 为 3.2 h, ClO_4^- 浓度由 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升至 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每个阶段提升 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 待 ClO_4^- 去除效果连续 5 d 稳定之后, 则提升进水浓度; 第 IX 阶段为稳定阶段, 在高浓度 ClO_4^- 冲击后恢复反应器生物活性, 维持 HRT 为 3.2 h, 进水 ClO_4^- 浓度降为 $194 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 第 X 阶段考察反应器 ClO_4^- 去除的动力学, 进水 ClO_4^- 浓度保持 $194 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 每次降低 0.2 h, 由 2.4 h 降至 1.2 h. R1、R2、R3 均放置在 $(30 \pm 2.0)^\circ\text{C}$ 的保温间内运行.

1.4 分析方法

每个周期定时检测各离子浓度、碱度、pH 等

表 1 运行参数

Table 1 Operation parameters					
运行阶段	运行时间 /d	HRT /h	ClO ₄ ⁻ 浓度 /mg·L ⁻¹	流量 /mL·h ⁻¹	ClO ₄ ⁻ 负荷 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹
I	1 ~ 14	4.8	50	208	0.25
II	15 ~ 20	3.2	50	312	0.38
III	21 ~ 27	3.2	100	312	0.75
IV	28 ~ 32	3.2	150	312	1.13
V	33 ~ 40	3.2	200	312	1.50
VI	41 ~ 47	3.2	250	312	1.88
VII	48 ~ 59	3.2	300	312	2.25
VIII	60 ~ 75	3.2	350	312	2.63
IX	76 ~ 85	3.2	194	312	1.45
X	86 ~ 117	2.4 ~ 1.2	194	416 ~ 833	1.94 ~ 3.88

出水指标, 以及生物膜生物量 (VSS) 和 EPS 等. ClO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 的检测采用离子色谱仪 (美国戴安 ICS-1500) 测定, 所有样品分析前均经 10 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 然后经过 0.22 μm 微孔滤膜过滤. 所用色谱柱为 AS20 (4 mm × 250 mm) 和保护柱 AG20 (4 mm × 50 mm), 采用梯度淋洗, 淋洗液为 KOH (0 ~ 10 min 为 15 mmol·L⁻¹ 淋洗, 10 ~ 26 min 为 40 mmol·L⁻¹ 淋洗), 淋洗液流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温为 30℃. pH 使用梅特勒 ~ ME20 进行测量, 碱度利用标准法进行滴定. VSS 的测量是将生物膜从填料上振动脱落后, 利用标准法测定. EPS 采用加热法

进行提取, 蛋白质采用考马斯亮蓝法进行测定, 多糖采用蒽酮比色法进行测定^[17].

2 结果与讨论

2.1 高氯酸盐去除效果分析

ClO₄⁻ 的去除效果如图 2 所示. 第 I 阶段, 由于接种污泥具有较高的 ClO₄⁻ 去除率, 运行至第 5 d, R1、R2、R3 的出水 ClO₄⁻ 均低于检测限. 第 8 ~ 14 d 改为连续进水, 出水 ClO₄⁻ 仍未被检出, 反应器启动成功. 第 II 至 VI 阶段, 进水 ClO₄⁻ 浓度由 50 mg·L⁻¹ 增加至 250 mg·L⁻¹, R1、R2、R3 出水 ClO₄⁻

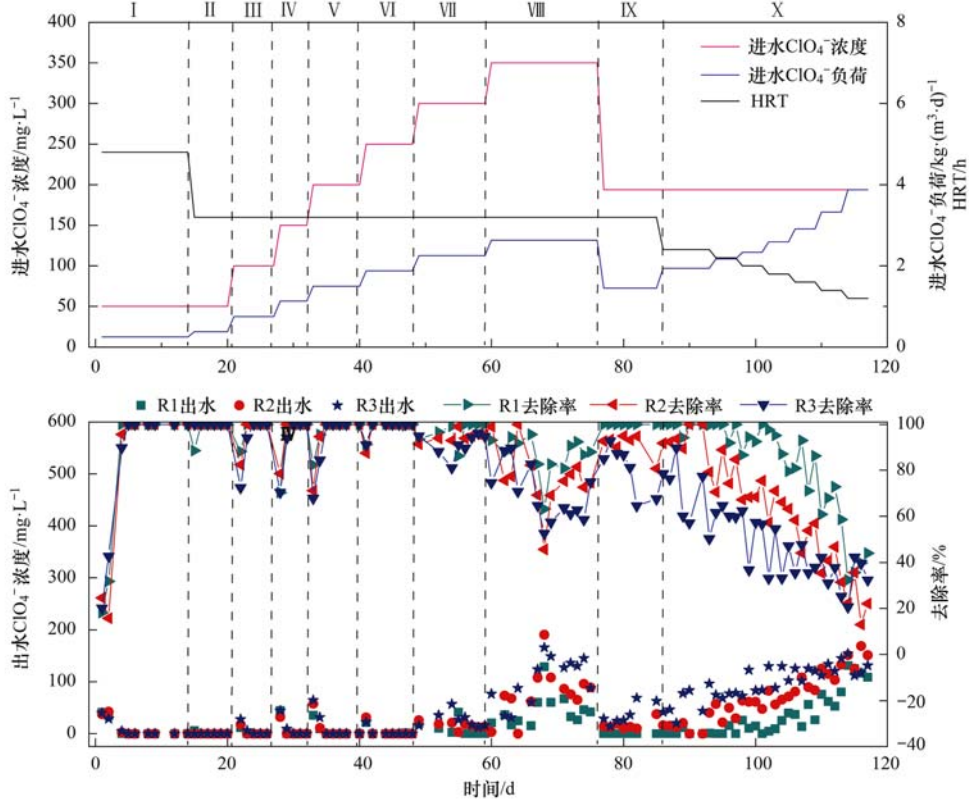


图 2 反应器运行期间 ClO₄⁻ 浓度变化

Fig. 2 Perchlorate concentration variations in the sulfur-based reactors

稳定之后均未检出. 第Ⅶ阶段, 进水 ClO_4^- 浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, R1、R2、R3 对 ClO_4^- 的去除效果开始出现不同程度的恶化. 第Ⅷ阶段, 继续提升进水 ClO_4^- 浓度至 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器去除效果继续恶化, R1、R2、R3 的最低去除率分别为 63%、45%、52%. 运行至第Ⅸ阶段, R1、R2、R3 保持 HRT 为 3.2 h 不变, 进水 ClO_4^- 由 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $194 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 运行 10 d 以恢复生物膜活性. 第Ⅹ阶段, 初始 HRT 为 2.4 h, 每次降低 0.2 h, 最终降至 1.2 h, 考察不同反应时间下 ClO_4^- 去除的动力学. 结果表明, R1、R2、R3 的 ClO_4^- 去除率随着 HRT 的下降均出现了不同程度的下降. R1 反应器在 $\text{HRT} \geq 2 \text{ h}$ 时, ClO_4^- 去除率保持在 97% 以上, HRT 进一步降低后, ClO_4^- 去除率出现了较大幅度的下降, 最终降低至 39%. R2、R3 反应器在第Ⅹ阶段中, ClO_4^-

去除率均低于 80%、70%.

结果表明, R1、R2、R3 对高浓度 ClO_4^- 耐受性良好, 当 ClO_4^- 低于 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时均能完全去除; 当浓度提升至 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上时, 反应器对 ClO_4^- 去除效果出现恶化, 此时生物膜的传质速率影响了 ClO_4^- 的去除效果^[12]; 当 $\text{HRT} \leq 2.4 \text{ h}$ 时, 随着 HRT 的减小, 上升流速增加, 减少了 ClO_4^- 进入生物膜的时间并限制了硫的溶解^[18], 导致 ClO_4^- 去除率不断下降. 整个过程中 R1 反应器去除率最高, R2、R3 依次减小, 主要由于 R1 硫含量最高, 可提供电子供体最多. 本实验与相关研究的运行条件和 ClO_4^- 去除负荷的对比如表 2 所示. 在保证 ClO_4^- 去除率高于 95% 的情况下, R1 反应器在第Ⅶ阶段, 达到最大去除负荷为 $2.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 高于其他研究.

表 2 相关研究反应器运行条件及 ClO_4^- 去除负荷

Table 2 Summary of perchlorate removal rate and operating parameters compared with those in previous studies

反应器类型	电子供体	HRT /h	ClO_4^- 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率 /%	最大去除负荷 / $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	文献
硫-贝壳粉自养填充床	S	11.9	13.00	96.0	2.50×10^{-4}	[19]
硫自养填充床	S	0.75	19.64 ~ 22.06	97.0	0.61 ~ 0.68	[20]
硫自养填充床	S	1.00	21.50 ~ 22.40	99.3	0.51 ~ 0.53	[15]
硫-石英砂自养填充床	S	9.00	194.00	100.0	0.52	[12]
膜电解氢自养膜生物反应器	H_2	4.00	10.00	99.0	0.06	[21]
硫自养-电化学氢自养反应器	S、 H_2	0.50	124.38	24.0	1.43	[14]
硫-石英砂自养填充床	S	3.20	300.00	96.9	2.18	本研究

2.2 动力学研究

在实际应用中, 污染物去除的动力学研究是一个关键因素, 有相关研究利用零级和半级动力学模型对硫自养填充床去除 NO_3^- 和 ClO_4^- 进行研究^[20,22]. 零级动力学模型和半级动力学模型的公式如下^[22]:

$$c = c_0 - K_{0v}t \tag{3}$$

$$c^{1/2} = c_0^{1/2} - 1/2K_{1/2v}t \tag{4}$$

式中, c 为出水 ClO_4^- 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_0 为进水 ClO_4^- 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为反应时间 (h), 本实验利用第Ⅹ阶段的 HRT 作为反应时间; K_{0v} 、 $1/2K_{1/2v}$ 为零级反应和半级反应的反应速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $\text{mg}^{1/2} \cdot (\text{L}^{1/2} \cdot \text{h})^{-1}$].

R1、R2、R3 的零级和半级动力学分析如图 3 所示, R1、R2、R3 的零级反应的相关系数 (R^2) 分别为 0.778 9、0.965 9、0.971 8, 反应速率常数 K_{0v} 分别为 90.067、105.972、78.681 $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$. 半级反应的 R^2 分别为 0.918 3、0.976 5、0.965 2, 反应速率常数 $1/2K_{1/2v}$ 分别为 8.036、6.596、4.212

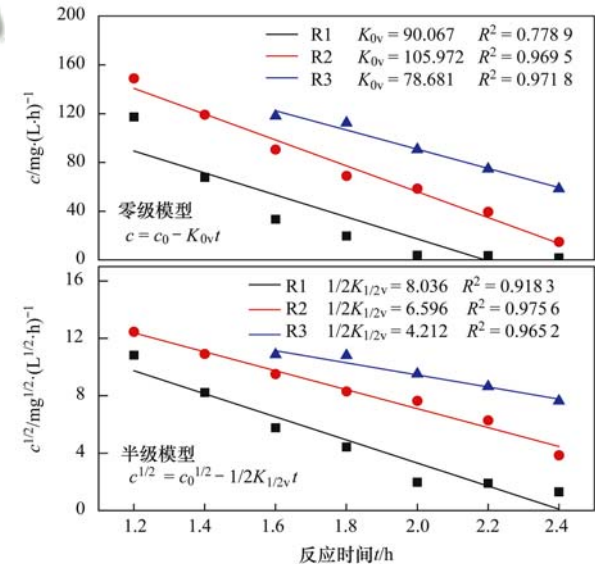


图 3 反应器零级和半级动力学分析

Fig. 3 Zero-order kinetics model and half-order kinetics model of the sulfur-based reactors

$\text{mg}^{1/2} \cdot (\text{L}^{1/2} \cdot \text{h})^{-1}$. 由 R^2 值可知, ClO_4^- 去除均符合半级动力学模型, 这主要由于 R1、R2、R3 在第Ⅹ阶段时 HRT 不断下降, 进水 ClO_4^- 负荷处于较高水平,

此时 ClO_4^- 不能穿透整个生物膜^[20]. 而 R2、R3 反应器的零级和半级动力学模型的 R^2 较高且相近, 说明在第 X 阶段, 零级和半级动力学模型均适用于 R2、R3 反应器. $1/2K_{1/2v}$ 值表明 ClO_4^- 去除速率为 R1 最高, R2 次之, R3 最低, 这是由于硫含量不同导致 ClO_4^- 去除速率的差异, 硫含量越高的反应器速率越快.

2.3 出水 SO_4^{2-} 浓度变化分析

硫单质还原 ClO_4^- 的副产物为 SO_4^{2-} , 硫歧化反应造成出水 SO_4^{2-} 浓度高于还原 ClO_4^- 所生成的 SO_4^{2-} 的理论值^[14,15]. 针对这种情况, 对反应器出水中 SO_4^{2-} 浓度的增加量和还原 ClO_4^- 生成 SO_4^{2-} 浓度的比值(n)进行计算, 以反映硫歧化反应的强度.

$$n = \frac{\text{SO}_4^{2-} \text{出水} - \text{SO}_4^{2-} \text{进水}}{\text{SO}_4^{2-} \text{理论}} \quad (5)$$

R1、R2、R3 的进出水 SO_4^{2-} 及 n 值变化如图 4 所示, 图 5 为不同的 HRT 和进水 ClO_4^- 浓度下 SO_4^{2-} 平均出水浓度. 由图 4 可知, 进水 SO_4^{2-} 浓度为 $25 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, R1、R2、R3 出水 SO_4^{2-} 浓度随着进水 ClO_4^- 浓度和 HRT 的增加而增加. R1、R2、R3 运行的过程中, n 值呈现相同的变化趋势: 在 22 d 之前(ClO_4^- 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时), n 值呈现上升趋势, 其均值分别为 3.37、3.29、3.16; 随着进水 ClO_4^- 浓度的提升, n 值不断减小, 在 48 d 后基本趋于稳定; 第 X 阶段, n 值波动较大, 但均小于 2. Ju 等^[13] 的研究发现, 硫歧化反应在 ClO_4^- 去除至低浓度之后发生. 本实验中 n 值随进水 ClO_4^- 浓度的增加而减小, 表明较高的 ClO_4^- 浓度可以抑制硫歧化反应, 这是由于: ClO_4^- 浓度较低时, 在反应器底

部就能完全去除, 上部发生硫歧化反应; ClO_4^- 浓度较高时, 生物膜的传质速率有限, ClO_4^- 不能在反应器底部完全去除, 在上部仍有剩余, 从而限制了硫歧化反应的进行并增加了硫的利用率. Gao 等^[14] 的研究发现, 随着 HRT 的减小, 硫歧化反应会减弱. 万东锦等^[15] 的研究发现, 当 HRT 由 12 h 降至 8 h 时, 硫歧化反应受到的抑制较为明显; HRT 由 8 h 减小至 1 h 时, 硫歧化反应的变化并不显著. 第 V 阶段的 HRT 为 3.2 h, R1 出水 SO_4^{2-} 浓度高达 $473.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在第 X 阶段, HRT 为 2.4 h 时, R1 出水 SO_4^{2-} 为 $380.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这两种工况下, 去除 ClO_4^- 的浓度相近, SO_4^{2-} 产量相差较多, 证明 HRT 由 3.2 h 减至 2.4 h 时, 歧化反应受到明显的抑制. 图 4 中 n 值在第 X 阶段中当 HRT 由 2.4 h 减至 1.2 h 的过程中变化并不明显, 这证明 HRT 由 2.4 h 继续减小对硫歧化反应的影响较小, 与万东锦等^[15] 的研究相似.

图 5 表明, R3 平均出水 SO_4^{2-} 浓度均保持最低. 进水 ClO_4^- 浓度在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时(R1、R2、R3 的 ClO_4^- 去除率相同), R3 的 SO_4^{2-} 产量较低, 表明其硫歧化反应最弱. 其他情况下, R3 反应器 ClO_4^- 去除率最低, 是导致其出水 SO_4^{2-} 浓度最低的主要原因.

2.4 出水 pH 和碱度分析

R1、R2、R3 的 pH 和碱度变化如图 6 所示, 本实验进水的 pH 稳定在 8.0 左右, 进水碱度(以 CaCO_3 计)为 $(730 \pm 30) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 根据计量学方程式(1)知, 每去除 1 mol 的 ClO_4^- 时会消耗碱度, 生成 $8/3 \text{ mol H}^+$ ^[12,15]. R1、R2、R3 出水的 pH 在 7 d

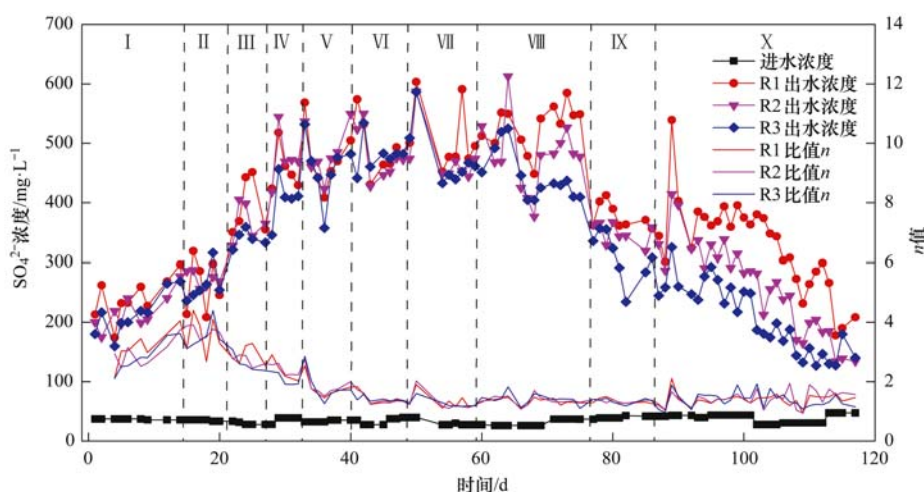


图 4 反应器 SO_4^{2-} 浓度及 n 值变化

Fig. 4 Sulfate concentration and n value variations for the sulfur-based reactors

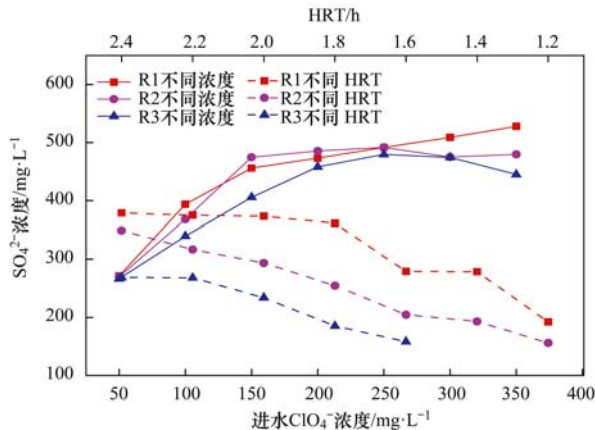


图5 不同的 HRT 和进水 ClO_4^- 浓度下 SO_4^{2-} 平均出水浓度

Fig. 5 Average effluent concentration of sulfate at different ClO_4^- concentrations and HRT

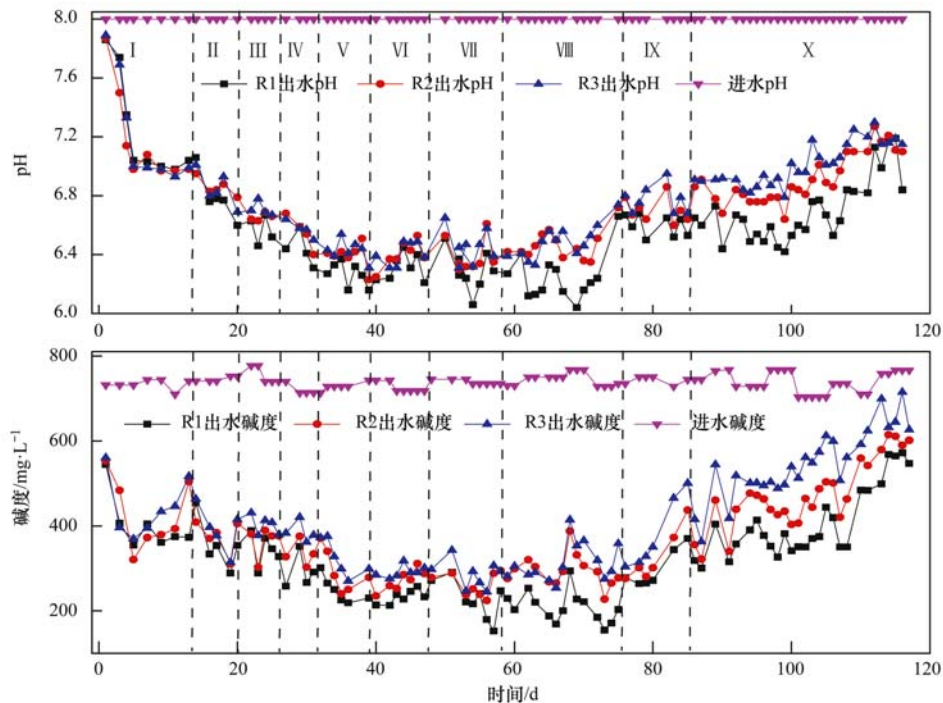


图6 反应器 pH 与碱度变化

Fig. 6 Variations in pH and alkalinity in the sulfur-based reactors

2.5 生物膜的变化规律

R1、R2、R3 底部和顶部 VSS 的变化如图 7 所示, R1、R2、R3 的顶部 VSS 在 15 d 时下降, 这是由于顶部的接种污泥受填料的过滤作用较弱, 被水流冲刷出反应器. R1、R2、R3 在 80 d 后, 可明显观察到填料表面覆盖了黄褐色生物膜; 随后至 94 d 顶部 VSS 均在增长, 在 94 ~ 117 d 时出现下降. 底部 VSS 的变化趋势和顶部基本一致. 有研究发现^[23], 较低的水力剪切力有利于生物膜形成, 水力剪切力较高时不利于生物膜形成. 文献[24]运行硫自养反硝化反应器, 发现提高氮负荷至一定程度时

之前由 7.9 逐渐降至 7.0 以下, 而后 pH 稳定在 6 ~ 7 之间. 第 II 至 VIII 阶段, 出水 pH 和碱度都随着进水 ClO_4^- 浓度的增大而减小, 进水 ClO_4^- 浓度为 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最低; 在第 X 阶段, pH 和出水碱度随着 HRT 的减小而逐渐增大, 这是由于 ClO_4^- 的去除量的减少, 导致反应器消耗碱度减少, 增大了 pH.

在 I 阶段, R1、R2、R3 出水 pH 比较接近, 之后的 II ~ X 阶段中, R1 的 pH 和碱度最低, R2 次之, R3 最高. 表明当 ClO_4^- 去除率基本相同时 (进水 ClO_4^- 浓度 $< 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时), R1 的硫酸化反应最强, R3 最弱; 当 ClO_4^- 去除率不一致时, R1、R2、R3 去除 ClO_4^- 所产生的 H^+ 浓度不同, 导致出水 pH 和碱度出现差异.

会导致生物膜脱落. VSS 在 94 ~ 117 d 期间下降也是由于 HRT 的减少使得 ClO_4^- 负荷和水力剪切力不断增大造成的.

对 R1、R2、R3 顶部和底部 VSS 的比值对比发现, 随着进水 ClO_4^- 浓度的提升, 比值不断增大. R2、R3 的顶部 VSS 增长比较快, 比值在 60 d 后稳定在 1 左右, 而 R1 顶部 VSS 一直较少, R2、R3 的挂膜效果优于 R1. 这是由于 R2、R3 反应器硫颗粒比例较少, 在底部只能去除部分 ClO_4^- , ClO_4^- 在整个反应器中均匀去除, 使得生物膜均匀生长. 由此表明, R2、R3 对硫颗粒的利用率较高.

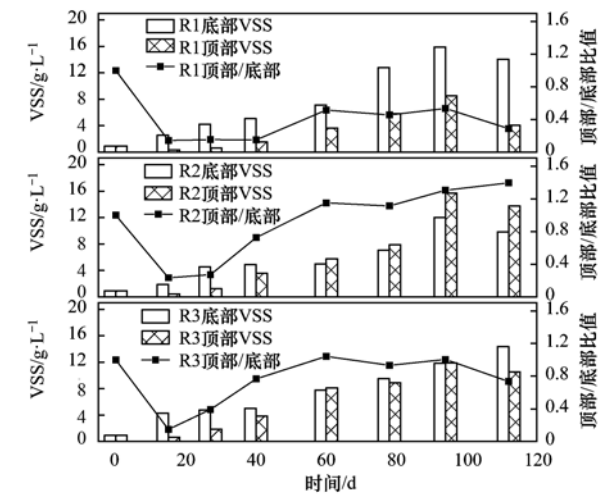


图7 反应器底部和顶部 VSS 变化

Fig. 7 Variations in the VSS at the top and bottom of the sulfur-based reactors

戚韩英等^[25]发现 EPS 可以增强细胞间架桥作用, 利于细胞聚集、成膜, 其在生物膜形成过程起作用的主要组分为多糖、蛋白. 由表3可知, R1、R2

的 EPS 含量在 60 d 之前处于增长状态; 而 R3 在第 40 ~ 60 d 出现小幅度下降, 但也处于较高状态. 与此相关, 反应器 VSS 在 60 d 之前增长速度较快. 有研究表明较短的 HRT 不利于 EPS 的形成^[26], 在本研究中反应器在第X阶段, R1、R2、R3 所分泌的 EPS 随着 HRT 的减小出现不同程度的下降.

作为 EPS 的主要组成部分, 蛋白质具有疏水性, 而多糖具有亲水性. 所以当蛋白质与多糖的比值(PN/PS)越高时, 细菌表面的疏水性越强^[27]. 有研究表明, 疏水性的增强可以降低细胞互相靠近的表面自由能, 增强细胞之间的相互作用力, 从而引发细胞聚集的现象, 加速生物膜的形成^[28]. 对反应器 PN/PS 值的检测发现: R1 反应器的 PN/PS 值在 60 d 和 94 d 时均大于 1, 在 40 ~ 60 d、60 ~ 94 d 时 VSS 的增速也达到最快; R2、R3 的 VSS 的增长速度也随着对应时间内 PN/PS 值的变大而加快, 因此反应器的生物膜增长速度随 PN/PS 的变大而加快.

表3 反应器底部 EPS 及 PN/PS 变化

Table 3 Variations in the EPS and PN/PS at the bottom of the sulfur-based reactors									
时间/d	R1			R2			R3		
	EPS(以 VSS 计)/mg·g ⁻¹	PN/PS	VSS/g·L ⁻¹	EPS(以 VSS 计)/mg·g ⁻¹	PN/PS	VSS/g·L ⁻¹	EPS(以 VSS 计)/mg·g ⁻¹	PN/PS	VSS/g·L ⁻¹
15	971.3	0.31	2.58	787.5	0.19	1.88	638.1	1.31	4.3
40	977.1	0.97	5.07	720.8	1.24	4.9	1151.6	0.68	5.02
60	1297.2	1.58	7.1	1523.2	0.85	5	1099.1	0.95	7.76
94	796.6	1.11	15.9	821.6	1.35	12.02	703.6	1.09	11.82
117	774.1	0.65	14.05	694.3	1.13	9.85	467.4	1.29	14.35

3 结论

(1) R1、R2、R3 具有高效的 ClO₄⁻ 去除能力, R1 去除 ClO₄⁻ 能力最强, 最大的 ClO₄⁻ 去除负荷为 2.18 kg·(m³·d)⁻¹, R1、R2、R3 均适用于半级动力学, 且反应速率 R1 > R2 > R3.

(2) 反应器 SO₄²⁻ 产量随进水 ClO₄⁻ 浓度和 HRT 的增加而增加, 提高进水 ClO₄⁻ 浓度、减小 HRT 均能抑制硫歧化反应. R3 出水 SO₄²⁻ 相对较少, 硫歧化反应最弱. 出水 pH 和碱度随进水 ClO₄⁻ 浓度和 HRT 的增大而减小, R3 出水 pH 和碱度最高.

(3) R2、R3 的顶部和底部的 VSS 之比接近 1, 挂膜效果好, 对硫利用率高; EPS 随着 HRT 的减小而减少, PN/PS 越大时, 越有利于生物膜的增长.

(4) R1、R2、R3 在进水 ClO₄⁻ 浓度为 250

mg·L⁻¹时可以完全去除. 此时, HRT 为 3.2 h, 综合出水 SO₄²⁻、pH、碱度及挂膜效果: R3(硫和石英砂比例为 1:2)效果最好, 硫歧化反应相对最弱, SO₄²⁻ 产量最少, 为 479.7 mg·L⁻¹.

参考文献:

[1] Xu X, Gao B Y, Jin B, *et al.* Study of microbial perchlorate reduction: considering of multiple pH, electron acceptors and donors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **285**: 228-235.

[2] Nor S J, Lee S H, Cho K S, *et al.* Microbial treatment of high-strength perchlorate wastewater [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(2): 835-841.

[3] Gu B H, Ku Y K, Brown G M. Treatment of perchlorate-contaminated groundwater using highly selective, regenerable ion-exchange technology: a pilot-scale demonstration [J]. Federal Facilities Environmental Journal, 2003, **14**(1): 75-94.

[4] Zhang C, Guo J B, Lian J, *et al.* Characteristics of electron transport chain and affecting factors for thiosulfate-driven perchlorate reduction[J]. Chemosphere, 2017, **185**: 539-547.

[5] 王红宇, 刘艳. 类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的

- 吸附[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2585-2589.
- Wang H Y, Liu Y. Adsorption of perchlorate by calcined Mg/Zn/Al layered double hydroxides[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2585-2589.
- [6] Zhu Y P, Gao N Y, Chu W H, *et al.* Bacterial reduction of highly concentrated perchlorate: kinetics and influence of co-existing electron acceptors, temperature, pH and electron donors[J]. Chemosphere, 2016, **148**: 188-194.
- [7] 张媛媛, 郭延凯, 张超, 等. 非水溶性醌加速菌 GWF 生物还原高氯酸盐的研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 988-993.
- Zhang Y Y, Guo Y K, Zhang C, *et al.* Effect of non-dissolved Quinone on perchlorate reduction by strain GWF [J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 988-993.
- [8] Zhu Y P, Wu M, Gao N Y, *et al.* Impacts of nitrate and electron donor on perchlorate reduction and microbial community composition in a biologically activated carbon reactor [J]. Chemosphere, 2016, **165**: 134-143.
- [9] 王蕊, 刘菲, 陈楠, 等. 树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2704-2710.
- Wang R, Liu F, Chen N, *et al.* Perchlorate removal from underground water by anaerobic biological reduction with bark [J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2704-2710.
- [10] Sun J, Dai X H, Peng L, *et al.* A biofilm model for assessing perchlorate reduction in a methane-based membrane biofilm reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 555-563.
- [11] Wang Z C, Gao M C, Zhang Y, *et al.* Perchlorate reduction by hydrogen autotrophic bacteria in a bioelectrochemical reactor[J]. Journal of Environmental Management, 2014, **142**: 10-16.
- [12] 张超, 陶华强, 宋圆圆, 等. 硫自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 247-252.
- Zhang C, Tao H Q, Song Y Y, *et al.* Characteristics of perchlorate reduction and analysis of consortium structure in a sulfur-based reactor at a high perchlorate concentration [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 247-252.
- [13] Ju X M, Sierra-Alvarez R, Field J A, *et al.* Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors[J]. Chemosphere, 2008, **71**(1): 114-122.
- [14] Gao M C, Wang S, Ren Y, *et al.* Simultaneous removal of perchlorate and nitrate in a combined reactor of sulfur autotrophy and electrochemical hydrogen autotrophy [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **284**: 1008-1016.
- [15] 万东锦, 刘永德, 樊荣, 等. 硫自养填充床生物反应器去除水中的高氯酸盐[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(11): 5267-5272.
- Wan D J, Liu Y D, Fan R, *et al.* Sulfur-autotrophic reduction of perchlorate from aqueous solution using a packed bed reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(11): 5267-5272.
- [16] Liu H J, Jiang W, Wan D J, *et al.* Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 23-28.
- [17] Guo J B, Wang S H, Lian J, *et al.* Rapid start-up of the anammox process: effects of five different sludge extracellular polymeric substances on the activity of anammox bacteria[J]. Bioresource Technology, 2016, **220**: 641-646.
- [18] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, *et al.* Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production [J]. Water Research, 2011, **45**(20): 6661-6667.
- [19] Boles A R, Conneely T, McKeever R, *et al.* Performance of a pilot-scale packed bed reactor for perchlorate reduction using a sulfur oxidizing bacterial consortium [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, **109**(3): 637-646.
- [20] Wan D J, Liu Y D, Wang Y Y, *et al.* Simultaneous bio-autotrophic reduction of perchlorate and nitrate in a sulfur packed bed reactor: kinetics and bacterial community structure [J]. Water Research, 2017, **108**: 280-292.
- [21] 张健, 高孟春, 张优, 等. 膜电解氢自养膜生物反应器还原水中的 ClO_4^- [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(11): 5182-5186.
- Zhang J, Gao M C, Zhang Y, *et al.* Perchlorate reduction in a membrane electrolytic hydrogen autotrophic membrane bioreactor [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(11): 5182-5186.
- [22] Guo J B, Zhang C, Lian J, *et al.* Effect of thiosulfate on rapid start-up of sulfur-based reduction of high concentrated perchlorate: a study of kinetics, extracellular polymeric substances (EPS) and bacterial community structure [J]. Bioresource Technology, 2017, **243**: 932-940.
- [23] Escudie R, Cresson R, Delgenès J P, *et al.* Control of start-up and operation of anaerobic biofilm reactors: an overview of 15 years of research[J]. Water Research, 2011, **45**(1): 1-10.
- [24] Di Capua F, Milone I, Lakanen A M, *et al.* High-rate autotrophic denitrification in a fluidized-bed reactor at psychrophilic temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **313**: 591-598.
- [25] 戚韩英, 汪文斌, 郑昱, 等. 生物膜形成机理及影响因素探究[J]. 微生物学通报, 2013, **40**(4): 677-685.
- Qi H Y, Wang W B, Zheng Y, *et al.* Mechanism of biofilm formation and analysis of influencing factors [J]. Microbiology China, 2013, **40**(4): 677-685.
- [26] Wang Z C, Gao M C, Wei J F, *et al.* Extracellular polymeric substances, microbial activity and microbial community of biofilm and suspended sludge at different divalent cadmium concentrations [J]. Bioresource Technology, 2016, **205**: 213-221.
- [27] Liu Y, Yang S F, Tay J H, *et al.* Cell hydrophobicity is a triggering force of biogranulation [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, **34**(5): 371-379.
- [28] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review[J]. Biotechnology Advances, 2010, **28**(6): 882-894.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing	 HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province	 YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors	 JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	 TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing	 YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China	 WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis	 LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China	 LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter	 ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils	 LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)