ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 3 期
2018 年 3 月 15 日

目 次

长三角典型站点冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征 …… 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双(961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用…… 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇(972)
常州夏冬季 $PM_{2.5}$ 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 …… 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲(980)
天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的元素特征…… 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾(990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 ……
张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思(997)
山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析 ……
…… 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅营, 李金磊, 陈雨杉(1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征…… 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧(1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 …… 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 宫密秘, 张瑞芹(1023)
城市道路行道树树池裸地扬尘排放特征 …… 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎(1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响…… 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃(1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 …… 黄飘怡, 徐斌, 郭东良(1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 ……
…… 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬(1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 …… 张清华,孙平安,何师意,文化,刘明隆,于奭(1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 …… 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟(1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 ……
…… 曾维特,杨永鹏,张东强,刘兵,张航飞,吴多誉,王晓林(1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 …… 许萌萌,刘爱风,师荣光,蓝靖,田永,赵宗山(1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 …… 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮(1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性 ……
…… 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆(1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 ……
…… 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆(1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 ……
…… 孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽(1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 ……
…… 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤(1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 ……
…… 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一(1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性 …… 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江(1159)
污水氮浓度和 NH_4^+/NO_3^- 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 ……
…… 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水(1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 ……
…… 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥(1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 …… 訾之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉(1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水 …… 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩(1195)
草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 …… 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚娴(1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 …… 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东(1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 …… 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良于, 张潇(1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 …… 刘泽珺, 周少奇, 马福臻(1233)
二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 …… 马文静, 阎莉, 张建锋(1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 …… 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文(1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 ……
…… 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟(1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动与运行 …… 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰(1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 …… 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语(1272)
DO/NH_4^+-N实现短程硝化过程中生物膜特性 …… 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕(1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 …… 成翊, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛(1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 …… 李冬,王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰(1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 …… 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇(1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响…… 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良(1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 …… 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智(1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 …… 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力(1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响…… 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军(1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 …… 邢金良,张岩,陈昌明,张博康,郭威,马翔山(1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 …… 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振(1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 …… 薛松,张梦竹,李琳,刘俊新(1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 …… 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月(1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 …… 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰(1379)
近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 …… 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙(1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 …… 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴(1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 …… 解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵(1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 …… 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲(1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 …… 卢鑫,胡文友,黄标,李元,祖艳群,湛方栋,邝荣禧(1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 …… 费杨, 阎秀兰, 李永华(1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征…… 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英(1438)
《环境科学》征订启事(979)　《环境科学》征稿简则(996)　信息(1022, 1064, 1293)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制

李文江[1,2]，于莉芳[1]，苗瑞[1]，马百文[2*]
(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院，西安 710055；2. 中国科学院生态环境研究中心，中国科学院饮用水科学与技术重点实验室，北京 100085)

摘要：近年来，一体式吸附剂-超滤膜组合工艺以其效率高、膜污染程度低且占地面积小等优势逐渐在水处理中广泛应用. 然而，目前所用吸附剂多为颗粒型，如粉末活性炭、碳纳米管、纳米铁等. 不仅长期运行极易引起膜表面损伤，且多数吸附剂成本较高. 为有效克服上述问题，以水处理中广泛应用的铝盐混凝剂水解絮体为吸附剂，以天然水体中普遍存在的腐殖酸为目标污染物，考察了松散且密度低的絮体直接注入膜池后腐殖酸的去除效率及膜污染行为. 结果表明，曝气方式、絮体注入频率及注入量均能不同程度地影响该组合工艺效能. 与间歇曝气和一次性注入相比，采用连续曝气且分批次注入时，絮体在膜表面形成松散"保护膜"，充分发挥了絮体作用，腐殖酸去除效率较高，膜污染程度显著降低. 单独 HA 污染超滤膜时，5 d 内跨膜压差急剧增至 74.8 kPa，而连续曝气且每次 2 d 注入 5.4 $mmol \cdot L^{-1}$ 絮体运行 8 d 后跨膜压差仅增至 6.3 kPa. 此时 HA 去除率为 73.3%（8 d），远高于无絮体注入时（5 d，32.1%）. 此外，分批次注入絮体时仅有少量腐殖酸吸附于膜孔，松散滤饼层为主要污染方式，且单次注入量越大，运行结束经水洗后膜表面平均孔径也越大. 本研究表明一体式松散絮体-超滤膜组合工艺在水处理中具有潜在应用前景.

关键词：超滤；铝盐絮体；一体式工艺；腐殖酸；去除机制
中图分类号：TU991.2 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2018)03-1248-08 **DOI**：10.13227/j.hjkx.201706137

Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Floc-ultrafiltration Process

LI Wen-jiang[1,2], YU Li-fang[1], MIAO Rui[1], MA Bai-wen[2*]
(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In recent years, the integrated ultrafiltration (UF) membrane process has been widely used due to its high removal efficiency, slight membrane fouling, and small land use. However, a number of problems gradually occurred regarding the integrated UF process caused by the granular adsorbents used, such as powdered activated carbon, carbon nano-tube, nanoscale zerovalent iron, etc. Severe membrane surface damage was easily caused by these granular adsorbents after a long running time, and the cost of most adsorbents was very high. In this study, to effectively overcome these problems, cheap and loose aluminum hydrolyzed flocs were directly injected into the membrane tank in the presence of humic acid (HA), with the aim of investigating the removal efficiency of HA and the corresponding membrane behavior. The results showed that the removal efficiency of HA could be influenced by aeration mode, floc injection frequency, and floc dosage. Compared with intermittent aeration and one-time injection, a loose "protection membrane" layer was formed with continuous aeration and batch injections. Therefore, HA molecules were largely removed, leading to the dramatic alleviation of membrane fouling. The transmembrane pressure significantly increased to 74.8 kPa in the absence of flocs after running for 5 days, but that only increased by 6.3 kPa with continuous aeration and an injection frequency of once every 2 d (each addition consisted of 5.4 $mmol \cdot L^{-1}$ flocs) after running for 8 days. The removal efficiency of HA was 73.3% (8 d), which was much higher than in the absence of flocs (5 d, 32.1%). Additionally, only a few HA molecules were adsorbed onto the membrane pores with the batch injections, and a loose cake layer was the main fouling mechanism. With higher dosages of flocs injected each time, the average membrane pore diameter was larger after washing. Based on this excellent performance, this floc-integrated UF membrane technology indeed shows large application potential in water treatment.

Key words: ultrafiltration; alum-based flocs; integrated process; humic acid; removal mechanism

近年来膜法净化理论和应用已成为饮用水净化领域的研究热点，膜处理技术也被广泛应用于实际饮用水净化工程[1~5]，但由天然有机物（nature organic matter，NOM）导致的膜污染仍是限制膜技术推广应用的主要瓶颈[6~10]. 有研究表明，通过预处理改变水中污染物表面性质及其存在形态，可以提高超滤对水中 NOM 的去除效率并有效减缓膜污

收稿日期：2017-06-14；**修订日期**：2017-08-24
基金项目：国家重点研发计划项目(2016YFC0400802)；国家自然科学基金青年基金项目(51608514)；中国科学院饮用水科学与技术重点实验室专项(17Z03KLDWST)
作者简介：李文江(1991～)，男，硕士研究生，主要研究方向为膜应用及膜污染控制，E-mail:18293189215@163.com
* 通信作者，E-mail:bwma@rcees.ac.cn

染[11~19]．截至目前，已研究了 3 种膜组合工艺：常规膜组合工艺、直接过滤膜组合工艺及一体式膜组合工艺．已有的研究表明，常规膜组合工艺可以较好地去除污染物，减缓膜污染，但占地面积大，排泥量多，且原水经混凝、沉淀单元后剩余小颗粒物质易堵塞膜孔．对于直接过滤膜组合工艺而言，污染物经混凝处理后直接进入膜池，去除效率较高，且占地面积小．此外，进入膜池的颗粒粒径较大，不易吸附/堵塞膜孔，但膜池内大颗粒絮体极易沉淀，排泥量较大．

为有效解决常规膜组合工艺与直接过滤膜组合工艺出现的问题，近年来提出了将吸附剂与超滤膜直接联用的一体式组合工艺，试图在保证污染物去除效率的基础上更好地保护超滤膜，并取得了较好效果[20~26]．与常规膜组合工艺相比，一体式膜组合工艺无需混凝和沉淀单元，因而占地面积较小；与直接过滤膜组合工艺相比，一体式膜组合工艺是以曝气等方式将吸附剂预先"吸附"在膜表面，污染物经吸附和截留后不易沉淀，排泥量较小．因此，一体式膜组合工艺逐渐受到重视[22,23]．

以往关于一体式膜组合工艺的研究多以颗粒型吸附剂为主，如粉末活性炭、碳纳米管、纳米零价铁、铝颗粒氧化物、铁颗粒氧化物、磁性树脂等[27~30]．尽管污染物去除效果较好，但长期运行后存在吸附剂刮伤膜表面的风险．同时，部分吸附剂价格较高，且长期运行后，不易进行原位化学清洗．因此，有必要进一步探索合适的吸附剂及方法以提高一体式膜组合工艺效能．

截至目前，混凝工艺已经历了 100 余年，成为水处理工艺中最普遍且经济有效的方法．铝盐是水处理中常用混凝剂，主要是通过水解后松散絮体与颗粒凝聚包裹/吸附作用去除水中污染物．基于此，以天然水体中常见污染物腐殖酸为目标污染物，系统研究了松散且密度低的铝盐絮体直接注入膜池后腐殖酸的去除效率及膜污染行为，考察了曝气方式、絮体注入频率及注入量等因素对去除效率及膜污染行为的影响．

1　材料与方法

1.1　实验材料

实验中所用试剂，如 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$、HCl、NaOH 均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司(北京)．选取粉末状腐殖酸钠盐(HA，Aldrich，USA)来代表腐殖酸[21]．实验所用原水由自来水和 HA 配置而成，其浓度为 20 $mg \cdot L^{-1}$．原水性质如表 1 所示．

表 1　原水各项理化指标

Table 1　Characteristics of the raw water

指标	参数
pH	7.53 ±0.16
温度/℃	21.1 ±2.7
浊度/NTU	1.56 ±0.22
电导率/$mS \cdot cm^{-1}$	93.3 ±5.1
余氯/$mg \cdot L^{-1}$	0.5 ±0.1
DOC/$mg \cdot L^{-1}$	8.82 ±0.31
UV_{254}/cm^{-1}	0.386 ±0.008

1.2　铝盐絮体配置

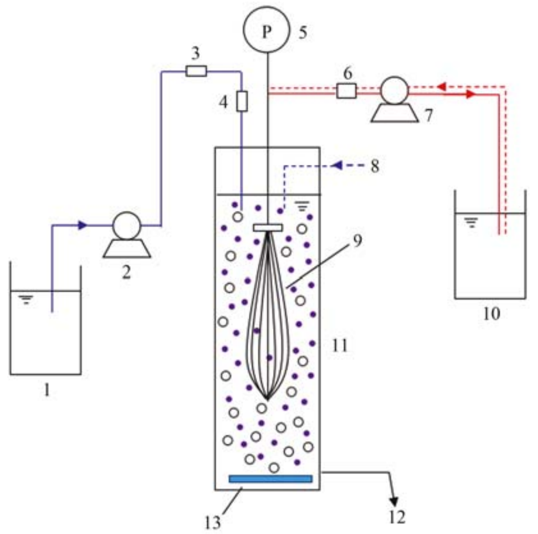
用去离子水配置 400 mL 氯化铝溶液，用 1 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 至 7.5，与自来水 pH 保持一致(7.37 ~7.69)．将上述配置好的溶液静置 1 h，倒掉上清液，将铝盐絮体慢慢注入膜池．以往的研究表明，中性条件下约 60% 铝水解产物为絮体，因此铝盐絮体(以铝计，下同)含量为铝盐浓度的 60%[31]．

1.3　膜组件工艺参数

实验所用的中空纤维超滤膜(100×10^3)购自天津膜天膜科技股份有限公司，材质为聚偏氟乙烯(PVDF)．中空纤维超滤膜的平均孔径为 25.4 nm ±3.2 nm(厂商提供)，膜组件表面积为 0.025 m^2．

1.4　实验装置及方法

本实验装置如图 1 所示．原水经高位水箱到达恒位水箱(用浮球阀控制相应液面)，之后进入膜池



1. 原水水箱；2. 原水进水泵；3. 水位控制器；4. 水位计；5. 压力表；6. 继电器；7. 抽吸/反洗蠕动泵；8. 絮体注射管；9. 膜组件；10. 出水；11. 膜池；12. 污泥排放阀；13. 曝气装置

图 1　实验装置示意

Fig. 1　Schematic diagram of the experimental set up

(外径 5 cm, 内径为 4 cm, 高 80 cm). 超滤膜采用浸没式, 絮体从膜池顶部慢慢注入. 过滤通量恒定为 20 L·(m^2·h)$^{-1}$, 原水在膜池中的水力停留时间为 30 min. 膜清洗方式采用气/水反冲洗, 每 30 min 反洗一次, 反洗时间为 1 min, 反洗水流速为 40 L·(m^2·h)$^{-1}$, 采用膜池底部曝气, 曝气量为 0.01 L·min^{-1}[32]. 因原水中含有余氯(表 1), 为避免长期运行过程中微生物的生长, 运行时间共计 11 d. 运行期间不排泥.

1.5 分析方法

(1)凝胶渗透色谱分析

通过凝胶色谱(GPC, Agilent Technologies, USA; TSK gel: G3000PWXL; 柱子型号: S0127; 柱温: 30℃; 检测器: UV_{254})检测 HA 浓度和相应分子量分布峰值, 去除率由相应锋面积计算得到.

(2)扫描电子显微镜(SEM)分析

运行结束后, 取 2 cm 清洗前后膜丝, 通过扫描电子显微镜观察(JEOL Ltd., Tokyo, Japan)膜表面形貌.

(3)絮体粒径及膜表面孔径分析

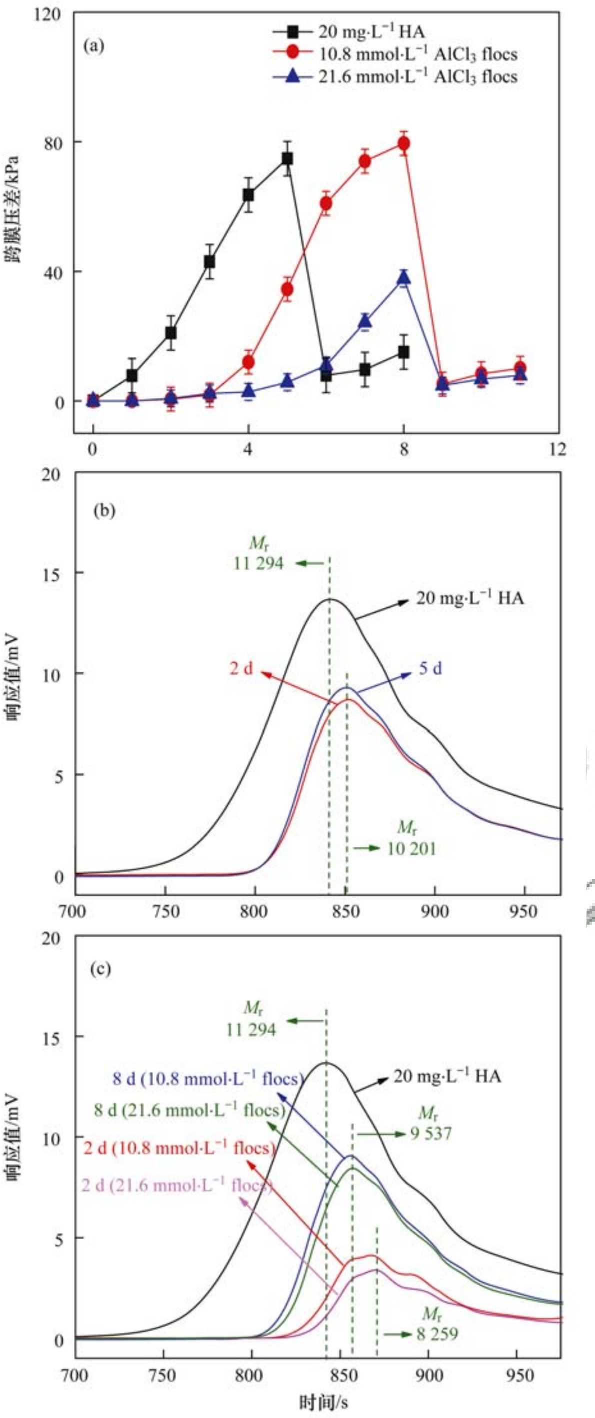
通过激光粒度仪(Mastersizer 2000, UK)测定膜池内絮体粒径. 通过 ImageJ software 软件分析膜污染前后 SEM, 进一步考察清洗后超滤膜平均孔径的变化.

2 结果与讨论

2.1 间歇曝气与絮体一次性注入时膜污染情况和机制分析

跨膜压差可以直观地反映膜污染情况, 考察了曝气方式和絮体投加方式对膜污染地影响. 为降低能耗, 首先考察了铝盐絮体一次性注入及间歇曝气引起的膜污染. 此时, 曝气仅在反冲洗时运行, 以考察经自然沉降后残余在膜池内的铝盐絮体减缓超滤膜污染的效能. 图 2 表明, 无絮体注入时, 膜污染程度较高, 5 d 内跨膜压差上升至 74.8 kPa. 这是由于 HA 相对分子质量分布较广(几千至几十万), 小分子 HA 很快吸附于膜孔, 随着运行时间的增加, 大分子 HA 在超滤膜表面形成较致密的滤饼层, 最终引起严重膜污染[33]. 运行结束后, 将膜组件取出, 用自来水清洗膜表面后, 跨膜压差迅速降低至 7.9 kPa, 表明致密滤饼层是腐殖酸引起膜污染的主要原因.

膜池内絮体粒径为 128 μm ± 17 μm, 远大于超滤膜孔径(25.4 nm ± 3.2 nm), 且絮体松散, 因此 8



(a) 跨膜压差变化; (b)无絮体注入时 HA 浓度及相对分子质量随时间变化; (c) 絮体一次性注入时 HA 浓度及相对分子质量随时间变化

图 2 间歇曝气条件下参数的变化

Fig. 2 Variation of parameters with intermittent aeration

d 内由絮体本身引起的跨膜压差可忽略不计. 当一次性注入 10.8 mmol·L^{-1} 铝盐絮体时, 由于间歇曝气, 少量絮体残留于膜池, 部分 HA 被吸附/截留, 降低了 HA 分子到达膜表面的概率. 因此, 短时间内(3 d)跨膜压差几乎无变化, 但随着运行时间的

增加，一方面间歇曝气导致大量絮体逐渐沉积于膜池底部，另一方面絮体随时间发生老化[34]，吸附效能降低．因此，运行 4 d 后，跨膜压差急剧增加，第 8 d 时跨膜压差已增至 79.5 kPa．提高絮体投加量（21.6 $mmol \cdot L^{-1}$）后，虽然能延缓跨膜压差增长，但膜污染依然严重，运行 8 d 后跨膜压差增加至 37.8 kPa．

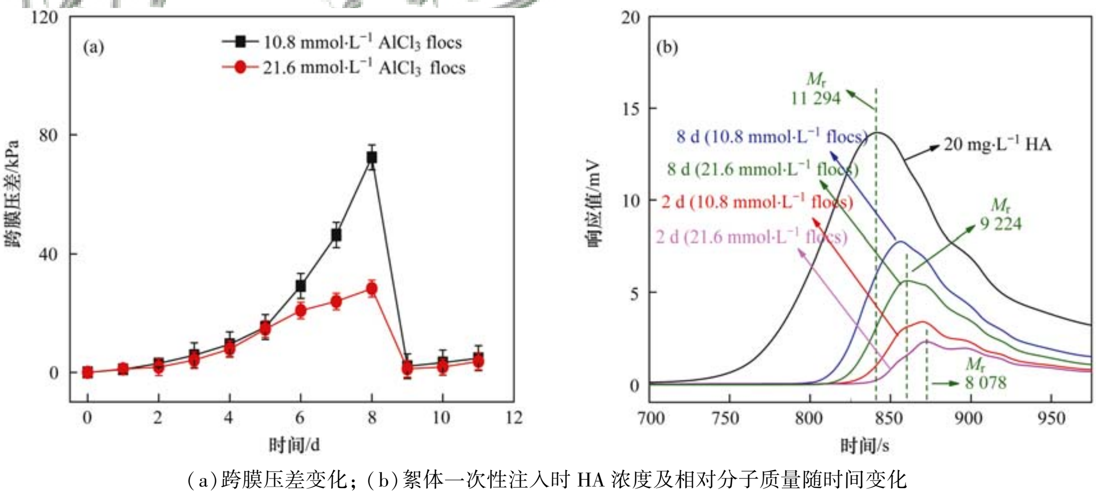
凝胶色谱表明，单独 HA 污染超滤膜时，运行 2 d 后 HA 去除率为 36.5%，运行 5 d 时 HA 去除率略降低，为 32.1%．随着 HA 分子的去除，HA 相对分子质量峰值从 11 294 降低至 10 201（5 d）[图 2（b）]．当间歇曝气且絮体一次性注入时，HA 去除率略有增加．絮体注入量越大，HA 去除率越高．一次性注入 21.6 $mmol \cdot L^{-1}$ 絮体且运行 2 d 时，HA 去除率高达 75.2%．随着絮体吸附饱和及老化，HA 去除率逐渐降低，运行 8 d 时 HA 去除率降低至 38.3%．HA 相对分子质量峰值分别降低至 8 259（2 d）和 9 537（8 d）[图 2（c）]．

2.2　连续曝气与絮体一次性注入时膜污染情况和机制分析

由于间歇曝气并不能有效地减缓膜污染．因此，进一步考察了膜池底部连续曝气时膜污染程度（图 3）．首先研究了连续曝气时 HA 对膜污染的影响，发现当 HA 存在且连续曝气（0.01 $L \cdot min^{-1}$）时，运行 5 d 后跨膜压差增至 73.9 kPa，与未曝气时几乎无差别[图 2（a）]．由此可以看出，连续曝气并不能有效减缓 HA 对超滤膜的污染．

从图 3 可以看出，与间隙曝气相比，膜池底部连续曝气时跨膜压差也呈现短时间内增长缓慢，长期运行时增长迅速的特点．虽然连续曝气使得絮体充分悬浮于膜池，但随着运行时间增加，絮体仍发生老化，活性降低．同时，部分絮体吸附于膜表面形成滤饼层，内层絮体无法发挥作用．因此，与间歇曝气相比，连续曝气时膜污染程度虽有所减缓，但程度较低，尤其絮体注入量较低时．从图 3（a）可知，一次性注入 10.8 $mmol \cdot L^{-1}$ 絮体后，运行 8 d 后跨膜压差升高至 72.4 kPa（间歇曝气时为 79.5 kPa）．增加絮体投加量（一次性注入 21.6 $mmol \cdot L^{-1}$）后，大部分 HA 被吸附/截留．因此 8 d 后跨膜压差进一步降低，为 28.3 kPa（间歇曝气时为 37.8 kPa）．此时，用自来水清洗膜表面后，跨膜压差均显著降低，分别为 2.1 kPa（10.8 $mmol \cdot L^{-1}$）和 1.2 kPa（21.6 $mmol \cdot L^{-1}$），表明滤饼层仍为导致膜污染的主要原因．

进一步地研究表明，当连续曝气且一次性注入絮体时，HA 去除率较间歇曝气且一次性注入时增加[图 2（b）和图 2（c）]．絮体注入量越大，HA 去除率越高．一次性注入 21.6 $mmol \cdot L^{-1}$ 絮体且运行 2 d 时，HA 去除率高达 83.1%．随着絮体吸附饱和及老化，HA 去除率逐渐降低．运行 8 d 时 HA 去除率降低至为 58.8%．HA 相对分子质量峰值分别降低至 8 078（2 d）和 9 224（8 d）[图 3（b）]．



（a）跨膜压差变化；（b）絮体一次性注入时 HA 浓度及相对分子质量随时间变化

图 3　连续曝气条件下参数的变化

Fig. 3　Variation of parameters with continuous aeration

2.3　连续曝气与絮体分批次注入时膜污染情况及机制分析

2.3.1　跨膜压差（TMP）变化

由 2.1 和 2.2 节可知，由于絮体老化或未能充分发挥絮体作用，因此无论采用间歇曝气一次性注入或连续曝气一次性注入，运行 8 d 后膜污染程度仍较严重．为充分发挥絮体作用，进一步考察了连续曝气且分批次注入絮体时跨膜压差变化（图 4）．

从图4可以看出，每次注入2.7 mmol·L^{-1}(4次共计10.8 mmol·L^{-1})和5.4 mmol·L^{-1}(4次共计21.6 mmol·L^{-1})，膜污染程度显著降低. 运行8 d后，跨膜压差仅分别增长至8.1 kPa[图4(a)]和6.3 kPa[图4(b)]，远低于间歇曝气一次性注入和连续曝气一次性注入. 这是由于：与一次性注入絮体相比，分批次注入不仅能有效避免絮体吸附于膜表面无法发挥作用，尤其内层絮体，同时能保证絮体活性，避免因絮体老化发生板结等现象[34]，吸附HA效能较高. 因此膜污染程度显著降低. 此外，每次增加注入量时，HA分子进一步被吸附，膜污染程度随之减缓[图4(b)].

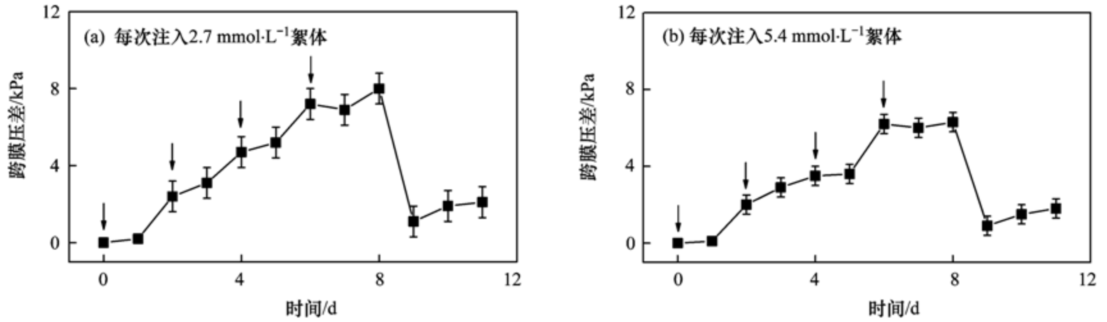
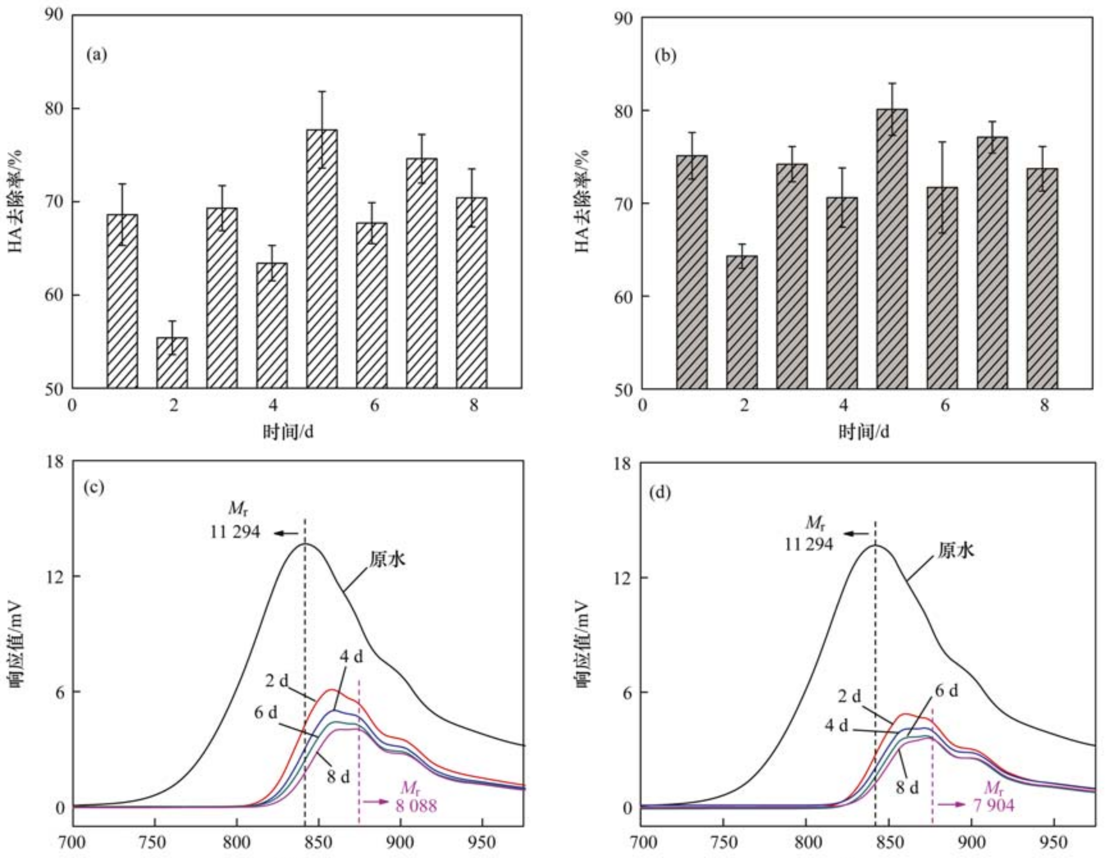


图4 连续曝气与絮体分批次注入时跨膜压差变化

Fig. 4 Variation of TMP with continuous aeration and batch injection of flocs

2.3.2 HA去除率及相对分子质量分布峰值变化

进一步考察了HA去除率及相应相对分子质量变化. 从图5可知，不论每次注入2.7 mmol·L^{-1}或5.4 mmol·L^{-1}絮体时，HA去除率随运行时间均呈现波浪式，即注入絮体后第1 d HA去除率较高，第2 d去除率降低. 这是因为絮体刚注入时活性最强，在短时间内会吸附大量HA分子，HA去除率升高，但随运行时间增加，部分絮体吸附饱和，使得膜池



(a)和(c)每两天注入2.7 mmol·L^{-1} 絮体；(b)和(d)每两天注入5.4 mmol·L^{-1} 絮体

图5 HA去除率及HA相对分子质量分布峰值随时间的变化

Fig. 5 Variation of the removal efficiency of HA and peak value of the HA MW distribution as a function of time

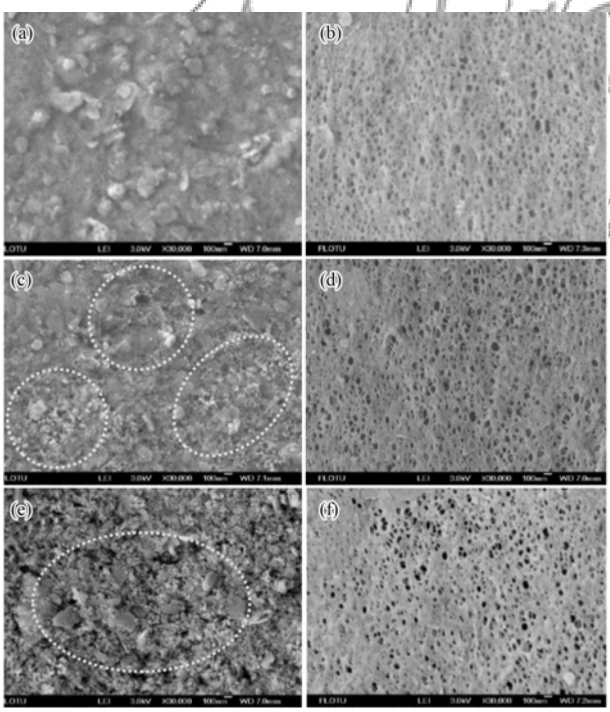
中悬浮的有效絮体减少，因而 HA 去除率降低.

随着絮体不断注入，HA 平均去除率增加. 每次注入 2.7 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体，运行 8 d 后 HA 去除率为 70.4% ±3.1%，8 d 内平均去除率为 68.4% ± 4.1%［图 5（a）］；每次注入 5.4 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体，运行 8 d 后 HA 去除率仅略有升高（73.7% ±2.4%），8 d 内平均去除率为 73.3% ±4.9%［图 5（b）］. 尽管注入絮体的量加倍，但 HA 平均去除率仅略有上升. 可能的原因为 HA 进入膜池后到达膜表面的时间较短（水力停留时间为 0.5 h），即使注入大量絮体，仍然不能完全吸附/截留 HA.

由于 HA 相对分子质量分布较大，从几千至几十万[33,35]. 因此，随着 HA 的去除，进一步考察了进出水 HA 相对分子质量峰值的变化. 从图 5（c）可以看出，运行 8 d 后，每次注入 2.7 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体时，出水中 HA 相对分子质量分布的峰值从11 294逐渐下降到8 088；每次注入 5.4 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体时，由于腐殖酸去除率增加，因此出水中 HA 相对分子质量分布的峰值进一步降低至7 904［图 5（d）］.

2.3.3　SEM 分析

SEM 能直观地反映膜表面形貌，考察了分批次注入铝盐絮体运行 8 d 后，超滤膜表面清洗前后的变化（图 6）. 当无絮体注入时，HA 分子在膜表面形成致密滤饼层［图 6（a）］，引起严重膜污染. 经自来水清洗后，部分膜孔清晰可见［图 6（b）］. 分批次注入絮体后（絮体粒径 128 μm ± 17 μm），大量 HA 分子被絮体吸附，因此滤饼层较疏松，且膜表面部分絮体可见［图 6（c）黄色标注区域］. 随着分批次注入絮体量的增加，滤饼层更疏松且膜表面更易观测到絮体［图 6（e）黄色标注区域］. 将上述超滤膜用自来水清洗后，大量膜孔清晰可见，表明此时 HA 堵塞膜孔的概率非常小，进一步证明了松散滤饼层为主要污染机制.



无絮体注入时运行 8 d 后超滤膜清洗前（a）和清洗后（b）；每次注入 2.7 $mmol\cdot L^{-1}$ 铝盐絮体时，运行 8 d 后超滤膜清洗前（c）和清洗后（d）；每次注入 5.4 $mmol\cdot L^{-1}$ 铝盐絮体时，运行 8 d 后超滤膜清洗前（e）和清洗后（f）

图 6　连续曝气与絮体分批次注入时膜表面分析

Fig. 6　Membrane surface analysis with continuous aeration and batch injection of flocs

利用 ImageJ software 软件分析相应 SEM 图[36,37]. 结果表明无絮体注入时，清洗后膜表面平均孔径为 15.0 nm ± 3.1 nm. 随着絮体的分批次注入，降低了 HA 分子到达膜表面的概率. 絮体投加量越大，经水洗后相应膜平均孔径也越大. 每次注入 2.7 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体时，运行 8 d 后膜表面平均孔径增至 18.7 nm ± 1.8 nm；每次注入 5.4 $mmol\cdot L^{-1}$ 絮体时，运行 8 d 后膜表面平均孔径增至 21.9 nm ± 2.6 nm（图 7）.

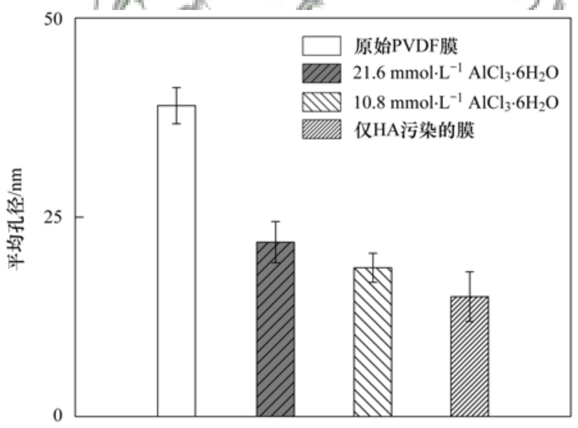


图 7　运行 8 d 后超滤膜清洗后膜平均孔径

Fig. 7　Average membrane pore diameter after washing following an 8 day operation

3　结论

（1）曝气方式、絮体投加方式及絮体投加量等对 HA 去除及跨膜压差等有不同程度地影响. 间歇曝气及一次性投加时均不能充分发挥絮体作用，大量 HA 分子仍能在膜表面形成致密滤饼层，导致严重膜污染.

（2）相比间歇曝气，连续曝气可以避免絮体沉积在膜池底部，使絮体充分悬浮于膜池内，形成一层“保护膜”，充分发挥絮体的吸附作用，提高絮

体利用率. 相比一次性注入，采用分批次注入时絮体能更好地维持活性，絮体效能较高，能高效吸附/截留 HA，膜污染程度显著降低.

(3)采用分批次注入时，单次絮体注入量越大，HA 去除效率越高，HA 分子到达膜表面的概率越低. 此时松散滤饼层为主要污染机制，经水洗后膜表面孔径清晰. 与无絮体注入相比，分批次注入时少量 HA 分子吸附于膜孔，且单次注入絮体量越大，经水洗后膜平均孔径也越大.

参考文献：

[1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al*. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, **452**(7185): 301-310.

[2] Lau W J, Ismail A F, Misdan N, *et al*. A recent progress in thin film composite membrane: a review[J]. Desalination, 2012, **287**: 190-199.

[3] Yu W Z, Graham N J D, Fowler G D. Coagulation and oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment: application of ozone at low dose in submerged membrane tank[J]. Water Research, 2016, **95**: 1-10.

[4] 王鹏, 夏冬前. 超滤膜净化微污染水效果及污染机理分析研究[J]. 环境科学与管理, 2016, **41**(4): 82-86.
Wang P, Xia D Q. Purification effects of ultrafiltration membrane on micro polluted water and analysis on fouling mechanism[J]. Environmental Science and Management, 2016, **41**(4): 82-86.

[5] 刘晋, 张婷, 陈敏敏. 微污染水源中腐殖酸的去除机理及动力学研究进展[J]. 应用化工, 2017, **46**(4): 744-748.
Liu J, Zhang T, Chen M M. Research progress of mechanism and kinetics for removal of humic acid in micro polluted water resource[J]. Applied Chemical Industry, 2017, **46**(4): 744-748.

[6] Gao W J, Lin H J, Leung K T, *et al*. Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2011, **374**(1-2): 110-120.

[7] Conlon W J, McClellan S A. Membrane softening: a treatment process comes of age[J]. Journal (American Water Works Association), 1989, **81**(11): 47-51.

[8] 郜玉楠, 王信之, 宗子翔, 等. 混凝-超滤短流程工艺膜污染特性及防治研究[J]. 水处理技术, 2017, **43**(3): 78-81.

[9] 王磊, 黄丹曦, 王旭东. 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3007-3011.
Wang L, Huang D X, Wang X D. Experimental study of adhesion properties between membrane surface and humic acid during microfiltration[J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 3007-3011.

[10] 王旭东, 周淼, 孟晓荣, 等. 蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2900-2905.
Wang X D, Zhou M, Meng X R, *et al*. Adhesion force analysis of protein fouling of PVDF ultrafiltration membrane using atomic force microscope[J]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 2900-2905.

[11] Lahoussine-Turcaud V, Wiesner M R, Bottero J Y. Fouling in tangential-flow ultrafiltration: the effect of colloid size and coagulation pretreatment[J]. Journal of Membrane Science, 1990, **52**(2): 173-190.

[12] Lahoussine-Turcaud V, Wiesner M R, Bottero J Y, *et al*. Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water[J]. Journal (American Water Works Association), 1990, **82**(12): 76-81.

[13] 王捷, 张宏伟, 贾辉, 等. 预处理技术在膜饮用水处理中的研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2005, **24**(5): 98-104.
Wang J, Zhang H W, Jia H, *et al*. Developments of pretreatment of membrane progress for potable water treatment[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2005, **24**(5): 98-104.

[14] 董秉直, 夏丽华, 陈艳, 等. 混凝处理防止膜污染的作用与机理[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(4): 530-534.
Dong B Z, Xia L H, Chen Y, *et al*. The effect and mechanisms of coagulation on preventing membrane from fouling[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, **25**(4): 530-534.

[15] 董秉直, 王洪武, 冯晶, 等. 混凝预处理对超滤膜通量的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(10): 2783-2787.
Dong B Z, Wang H W, Feng J, *et al*. Influence of coagulation pretreatment on UF membrane flux[J]. Environmental Science, 2008, **29**(10): 2783-2787.

[16] 刘飞宾, 刘兰. 混凝-超滤工艺中膜污染和膜清洗试验研究[J]. 广州化工, 2016, **44**(10): 129-130.
Liu F B, Liu L. Coagulation and ultrafiltration technology in experimental study of membrane fouling and membrane cleaning[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, **44**(10): 129-130.

[17] 杨海燕, 邢加建, 王灿, 等. 预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1046-1053.
Yang H Y, Xing J J, Wang C, *et al*. Effects of pretreatment on hydraulic irreversible membrane fouling during ultrafiltration short process: a pilot study[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1046-1053.

[18] 杨海洋, 杜星, 甘振东, 等. 混凝-助凝-超滤工艺处理地表水膜污染[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, **49**(2): 13-19.
Yang H Y, Du X, Gan Z D, *et al*. Membrane fouling on coagulation/aid-coagulation/ultrafiltration process for drinking water treatment[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, **49**(2): 13-19.

[19] 赵凯, 杨春风, 孙境求, 等. 超滤的预处理工艺对比研究: 化学混凝与电絮凝[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4707-4711.
Zhao K, Yang C F, Sun J Q, *et al*. Comparative study on pretreatment process of ultrafiltration: chemical coagulation and electrocoagulation[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4707-4711.

[20] Cai Z X, Wee C, Benjamin M M. Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer[J]. Journal of Membrane Science, 2013, **433**: 32-38.

[21] Ma B W, Yu W Z, Liu H J, *et al*. Effect of iron/aluminum hydrolyzed precipitate layer on ultrafiltration membrane[J]. Desalination, 2013, **330**: 16-21.

[22] Thiruvenkatachari R, Shim W G, Lee J W, *et al*. A novel method of powdered activated carbon (PAC) pre-coated microfiltration (MF) hollow fiber hybrid membrane for domestic wastewater treatment[J]. Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **274**(1-3): 24-33.

[23] Kim J, Cai Z X, Benjamin M M. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2010, **349**(1-2): 35-43.

[24] 刘传生, 李映, 陈海燕. 中空纤维膜的开发与应用进展[J]. 合成技术及应用, 2014, **29**(2): 18-23.

[25] 黄国鑫, 陈鸿汉, 黄继国, 等. 中空纤维超滤膜处理油田清水注水中试[J]. 环境工程, 2009, **27**(3): 52-56.
Huang G X, Chen H H, Huang J G, *et al*. Pilot study on oil field rinsing water-injection by hollow fiber UF membrane[J]. Environmental Engineering, 2009, **27**(3): 52-56.

[26] 杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 等. 超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1460-1466.
Yang H Y, Wang C, Yan Z S, *et al*. Identification and PAC adsorption of foulants responsible for irreversible fouling during ultrafiltration of dongjiang river water[J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1460-1466.

[27] Zhang M M, Li C, Benjamin M M, *et al*. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(8): 1663-1669.

[28] Kim J, Cai Z X, Benjamin M M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2008, **310**(1-2): 356-364.

[29] 王利颖, 石洁, 王凯伦, 等. 碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 220-228.
Wang L Y, Shi J, Wang K L, *et al*. Effect of PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes modification with carbonnanotube on membrane fouling control during ultrafiltration of sewage effluent [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 220-228.

[30] 何欢, 董秉直, 许光红, 等. 颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1824-1831.
He H, Dong B Z, Xu G H, *et al*. Effects and mechanism on removing organics and reduction of membrane fouling using granular macro-porous anion exchange resin in drinking water treatment[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1824-1831.

[31] Zhao H, Liu H J, Hu C Z, *et al*. Effect of aluminum speciation and structure characterization on preferential removal of disinfection byproduct precursors by aluminum hydroxide coagulation[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(13): 5067-5072.

[32] Yu W Z, Xu L, Graham N, *et al*. Pre-treatment for ultrafiltration: effect of pre-chlorination on membrane fouling [J]. Scientific Reports, 2014, **4**: 6513.

[33] Ma B W, Yu W Z, Liu H J, *et al*. Effect of low dosage of coagulant on the ultrafiltration membrane performance in feedwater treatment[J]. Water Research, 2014, **51**: 277-283.

[34] Yu W Z, Liu H J, Xu L, *et al*. The pre-treatment of submerged ultrafiltration membrane by coagulation—Effect of polyacrylamide as a coagulant aid[J]. Journal of Membrane Science, 2013, **446**: 50-58.

[35] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(23): 5043-5050.

[36] Ajmani G S, Goodwin D, Marsh K, *et al*. Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control[J]. Water Research, 2012, **46**(17): 5645-5654.

[37] She F H, Tung K L, Kong L X. Calculation of effective pore diameters in porous filtration membranes with image analysis[J]. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2008, **24**(3): 427-434.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 3

Mar. 15, 2018

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in $PM_{2.5}$ During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China ······ KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, *et al.* (961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing ······ YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, *et al.* (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of $PM_{2.5}$ During Summer-Winter in Changzhou City ······ LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, *et al.* (980)
Characteristics of Elements in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Road Dust Fall During Spring in Tianjin ······ WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, *et al.* (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer ······ ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, *et al.* (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric $PM_{2.5}$ Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province ······ GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, *et al.* (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment ······ LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, *et al.* (1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province ······ WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, *et al.* (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool ······ LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, *et al.* (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF ······ LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, *et al.* (1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project ······ HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang (1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River ······ FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, *et al.* (1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet ······ ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, *et al.* (1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin ······ LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, *et al.* (1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China ······ ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, *et al.* (1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin ······ XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, *et al.* (1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China ······ ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, *et al.* (1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring ······ LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, *et al.* (1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins ······ ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, *et al.* (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs ······ SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, *et al.* (1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification ······ SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, *et al.* (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu ······ XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, *et al.* (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir ······ SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH_4^+/NO_3^- on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc ······ MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, *et al.* (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by *Vallisneria natans* and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics ······ ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, *et al.* (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation ······ JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, *et al.* (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an *In Situ* Copper Ferrite Process ······ HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, *et al.* (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α-FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate ······ MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, *et al.* (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal ······ QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, *et al.* (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites ······ ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, *et al.* (1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution ······ LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen (1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO_2 and the Regeneration of TiO_2 ······ MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Floc-ultrafiltration Process ······ LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, *et al.* (1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China ······ YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, *et al.* (1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen ······ LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, *et al.* (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier ······ GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, *et al.* (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification ······ ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, *et al.* (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor ······ CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, *et al.* (1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process ······ LI Dong, WANG Yan-ju, LÜ Yu-feng, *et al.* (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor ······ ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, *et al.* (1301)
Effect of NO_x^--N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process ······ LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, *et al.* (1309)
Effects of Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community ······ SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, *et al.* (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System ······ YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, *et al.* (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor ······ DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, *et al.* (1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System ······ XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, *et al.* (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge ······ WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, *et al.* (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation ······ XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, *et al.* (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea ······ XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, *et al.* (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities ······ YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, *et al.* (1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years ······ JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, *et al.* (1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County ······ WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, *et al.* (1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China ······ XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, *et al.* (1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau ······ ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, *et al.* (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model ······ LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, *et al.* (1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions ······ FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua (1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities ······ WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, *et al.* (1438)