

# 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



目次

长三角典型站点冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 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, 许骜鹏, 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<sub>2.5</sub> 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, 翟帅莹, 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, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道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 ..... 黄飘逸, 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, 于爽 (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, 刘爱凤, 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, 笄文怡, 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<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 ..... 菅之舆, 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, 龚烟 (1202)

生物基纳米 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, 史良干, 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 ..... 刘泽瑛, 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<sub>4</sub><sup>+</sup>-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 ..... 成朔, 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, 濮励珊, 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, 卞荣禧 (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 ..... 费琦, 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)

# 硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动与运行

李冬<sup>1</sup>, 曹瑞华<sup>1</sup>, 杨航<sup>2</sup>, 王艳菊<sup>1</sup>, 吕赛赛<sup>1</sup>, 张杰<sup>1,2</sup>

(1. 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 在某生物除铁除锰水厂, 以中试模拟滤柱开展了硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动与运行试验, 并分析了氨氮转化去除路径. 结果表明, 生物除铁除锰滤池历经 164 d 驯化培养, 可实现硝化耦合 CANON 去除氨氮并稳定运行, 特征值  $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N} / \Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$  为 1.49, 生物滤柱对  $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$  和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的氧化去除量分别为  $(9.87 \pm 1.17)$ 、 $(2.25 \pm 0.06)$  和  $(1.51 \pm 0.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 基于氮素守恒和溶解氧 (DO) 守恒分析, 通过 CANON 过程去除的氨氮质量分数为 33.48% ~ 38.87%, 氨氮去除量与实际需氧量的平均比例为 1:3.79 ~ 1:3.94. 温度越低, 氨氮经 CANON 过程去除的质量分数越低.

**关键词:** 铁锰; 氨氮; CANON; 氮素守恒; DO

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1264-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708020

## Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen

LI Dong<sup>1</sup>, CAO Rui-hua<sup>1</sup>, YANG Hang<sup>2</sup>, WANG Yan-ju<sup>1</sup>, LÜ Sai-sai<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** A pilot-scale bio-filter coupled nitrification and CANON was started up to remove iron, manganese and ammonia nitrogen from groundwater in a plant, and the main removal route of ammonia nitrogen was analyzed. The experiment showed that the bio-filter could be started up successfully and achieved stable operation after 164 days of culture development. The value of  $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N} / \Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$  was 1.49, and the oxidation and removal of  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ , and  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  were  $(9.87 \pm 1.17)$ ,  $(2.25 \pm 0.06)$ , and  $(1.51 \pm 0.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. The calculation based on the quantitative relationship between nitrogen conservation and dissolved oxygen (DO) measurement indicated that the contribution of CANON to  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  removal was 33.48% - 38.87%, and the average ratio of ammonia nitrogen removal amount to DO was 1:3.79 - 1:3.94. The removal ratio of ammonia nitrogen was lower with lower temperature.

**Key words:** iron and manganese; ammonia nitrogen; CANON; nitrogen conservation; dissolved oxygen

生物除铁除锰工艺中,  $\text{Fe}(\text{II})$  会在化学作用下, 以 DO 作为电子受体被氧化成  $\text{Fe}(\text{III})$  (氢氧化物并被滤料截滤去除,  $\text{Mn}(\text{II})$  则会在锰氧化菌 ( $\text{MnOB}$ ) 胞外酶的作用下, 以 DO 作为电子受体, 被氧化成  $\text{Mn}(\text{IV})$  氧化物, 沉积并黏附于滤料表面去除<sup>[1,2]</sup>, 单位  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$  氧化去除需氧量分别为  $0.143 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[1,3]</sup>. 氨氮作为我国微污染水源水中的主要污染物之一, 它不仅会影响水的色度和嗅味, 而且在铁锰氨复合污染地下水净化过程中, 还会和锰的生物氧化争夺电子受体, 导致生物固锰除锰效能下降. 除铁除锰生物滤池中, 沿滤层纵向分布的氨氧化细菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化细菌 (NOB), 会以 DO 作为电子受体, 将氨氮氧化为硝态氮去除<sup>[1,2]</sup>, 但是, 氨氮去除量与 DO 平均比例为 1:4.57, 分别是  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Mn}(\text{II})$  氧化需氧量的 32 倍和 16 倍. 因为除铁除

锰生物滤池 DO 主要依靠进水, 因此 DO 浓度直接关乎同池净化铁锰和氨氮的效果. 实际上, 由于水流沿滤层流动过程中, 与生物膜的接触是瞬间过程<sup>[4]</sup>, 因此微生物对进水中 DO 的网捕能力有限, 所以工程上设计的实际进水 DO 通常采取理论值的 1.5 倍作为过剩系数<sup>[2,3,5]</sup>. 基于以上原因, 伴生氨氮污染的高铁锰地下水常常由于进水氨氮浓度过高导致滤后水锰和氨氮不合格.

吴月华等<sup>[6]</sup>的研究表明, 在活性炭和活性无烟煤生物滤池去除氨氮的过程中, 氨氮去除量与 DO 的平均比例为 1:4.25. Yu 等<sup>[7]</sup>在用生物滤池处理受氨氮 (平均浓度为  $3.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 污染的地表水时

收稿日期: 2017-08-03; 修订日期: 2017-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51678006)

作者简介: 李冬 (1976 ~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水环境恢复理论及关键技术, E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn

发现, 由于短程硝化-厌氧氨氧化<sup>[8]</sup>过程, 导致氨氮去除过程中, DO 消耗量比氨氮硝化理论值低 30%. 于鑫等<sup>[9]</sup>的研究表明, 短程硝化和厌氧氨氧化偶联致使石英砂-颗粒活性炭(GAC)生物滤池在处理受氨氮(平均为  $2.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )污染的地表水时 DO 消耗量比氨氮硝化理论值低 32%. 李冬等<sup>[10]</sup>在利用单级生物滤池处理常温低铁锰氨氮(浓度为  $1.10 \sim 1.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )模拟地下水时, Cai 等<sup>[11]</sup>和蔡言安<sup>[12]</sup>在单级生物滤池上向流小试试验处理常温低铁锰氨氮(平均浓度为  $1.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )模拟地下水时均发现氨氮的去除存在 CANON 过程. 由于氨氮经 CANON 过程去除理论需氧量仅为  $1.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 这为高铁锰氨氮地下水生物净化 DO 供需矛盾提供了新的研究方向. 基于此, 本文试验在某地下水厂实地开展了硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动与运行试验, 并探究了低温条件下的氨氮转化去除路径.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

采用如图 1 所示装置进行试验. 中试滤柱内径 250 mm, 高 3 000 mm. 滤柱内装填 1 600 mm 厚的锰砂滤料, 级配 0.6 ~ 1.2 mm. 承托层为 250 mm 厚的鹅卵石, 级配 1.2 ~ 20 mm.

### 1.2 试验水质及检测方法

试验过程中, 根据各个阶段试验目的, 通过蠕动泵向水厂曝气后的原水中添加硫酸铵和硫酸锰, 模拟高铁锰及氨氮复合污染地下水, 试验主要水质指标为: 总铁(TFe)  $10 \sim 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Fe(II)  $8 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Mn(II)  $0.6 \sim 3.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$   $0.5 \sim 2.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^- -\text{N}$   $0.2 \sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2^- -\text{N}$  痕量, 高锰酸盐指数  $< 1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 6 ~ 7.

$\text{NH}_4^+-\text{N}$ : 纳氏试剂比色法; TFe 和 Fe(II): 二氯杂菲分光光度法; Mn(II): 过硫酸铵分光光度法; 化学需氧量: 高锰酸盐指数(酸法);  $\text{NO}_2^- -\text{N}$ : N-(1-萘基)-乙二胺光度法;  $\text{NO}_3^- -\text{N}$ : 紫外分光光度法; DO、pH、T: 便携式测定仪(Qxi 315i-WTW).

### 1.3 硝化耦合 CANON 工艺启动与分析方法

试验初期, 向滤柱中接种: ①实验室运行稳定的 CANON 污泥上清液 1 L; ②生物滤池成熟滤料 7.85 L(占滤料总量的 10%). 以  $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$  循环培养 3 d 后启动滤柱. 设计滤速同水厂运行滤速  $3.0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , 滤柱运行期间根据滤料成熟情况适当调整进水锰及氨氮浓度. 试验期间, 当滤柱运行滤速低

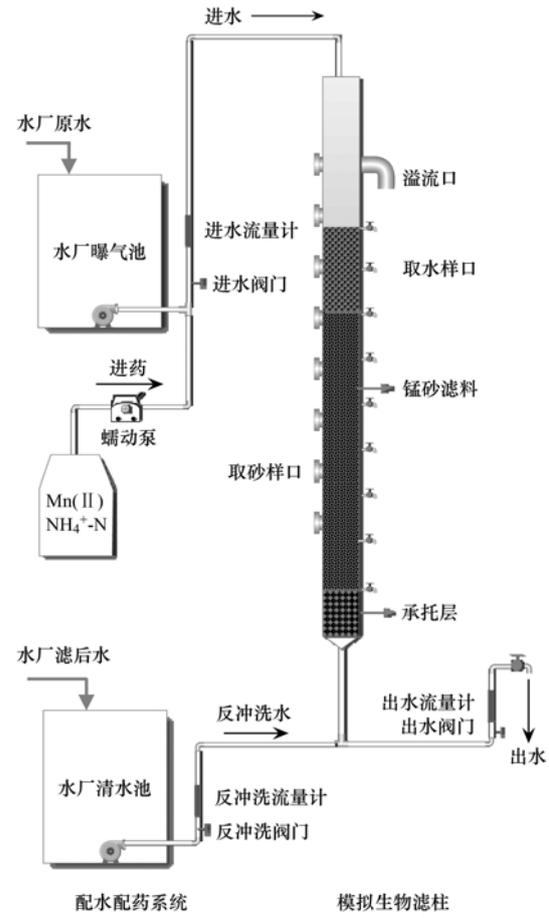


图 1 反应器装置示意

Fig. 1 Experimental equipment for the reactor

于设计值且无法调节时进行反冲洗, 以保证老化的生物膜排出系统, 保证生物量及种类的相对平衡, 反冲洗强度  $12 \sim 15 \text{ L}\cdot(\text{s}\cdot\text{m}^2)^{-1}$ , 反冲洗历时 3 ~ 4 min. 试验期间, 对进出水铁锰、“三氮”(氨氮、硝态氮、亚硝态氮)、DO 进行检测, 判断滤柱成熟情况. 根据 DO 计量关系和氮素守恒关系等, 对滤柱中氨氮转化去除路径进行分析计算. 生物滤柱内氮素守恒关系如式(1) ~ (6)所示:

$$\text{TN} = \text{NH}_4^+-\text{N} + \text{NO}_3^- -\text{N} + \text{NO}_2^- -\text{N} \quad (1)$$

$$\text{TN}_{\text{loss}} = \text{TN}_{\text{in}} - \text{TN}_{\text{out}} \quad (2)$$

$$\Delta(\text{NO}_3^- -\text{N}) = \Delta(\text{NO}_3^- -\text{N})_{\text{out}} - \Delta(\text{NO}_3^- -\text{N})_{\text{in}} \quad (3)$$

$$\Delta(\text{NH}_4^+-\text{N}) = \Delta(\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{in}} - \Delta(\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{out}} \quad (4)$$

$$\Delta(\text{NO}_2^- -\text{N}) = \Delta(\text{NO}_2^- -\text{N})_{\text{out}} - \Delta(\text{NO}_2^- -\text{N})_{\text{in}} \quad (5)$$

$$\text{NLR} = \frac{\text{TN}_{\text{loss}}}{\Delta(\text{NH}_4^+-\text{N}) + \Delta(\text{NO}_2^- -\text{N})} \times 100\% \quad (6)$$

式中, TN 为氮素总量;  $\text{TN}_{\text{loss}}$  为进出水氮素损失量;  $\text{TN}_{\text{in}}$  为进水氮素总量;  $\text{TN}_{\text{out}}$  为出水氮素总量;  $(\text{NO}_3^- -\text{N})_{\text{out}}$  为出水硝态氮量;  $(\text{NO}_3^- -\text{N})_{\text{in}}$  为进水硝态氮量;  $\Delta(\text{NO}_3^- -\text{N})$  为进出水硝态氮变化量;

$(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{out}}$  为出水氨氮量;  $(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{in}}$  为进水氨氮量;  $\Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  为氨氮减少量;  $(\text{NO}_2^- - \text{N})_{\text{out}}$  为出水亚硝态氮量;  $(\text{NO}_2^- - \text{N})_{\text{in}}$  为进水亚硝态氮量;  $\Delta(\text{NO}_2^- - \text{N})$  为进出水亚硝态氮变化量; 以上各参数单位均为  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; NLR 为氮素损失率, %.

#### 1.4 成熟滤料吸附性能分析

生物滤柱培养成熟后, 从生物滤柱取砂样口 30、60、90、120 和 160 cm 处取成熟滤料各 5 g, 并用去离子水清洗干净后, 置入高压灭菌器 (新华 LMQ. C 型立式灭菌器) 中, 于  $120^\circ\text{C}$  温度下高温灭活 2 h 后取出备用.

分别称取 4 组上述不同位置的灭活滤料颗粒各 0.1 g, 然后分别置于 500 mL 具塞锥形瓶中进行氨氮吸附试验. 锥形瓶中分别加入 250 mL 浓度分别为 1.0、1.5、2.0 和  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  溶液, 在

$25^\circ\text{C}$  条件下, 以  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速恒温振荡 12 h 后, 取上清液, 用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜过滤后测试溶液剩余氨氮浓度, 并重复试验 2 次.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝化耦合 CANON 的铁锰氨净化工艺启动

#### 2.1.1 培养阶段铁锰净化能力

滤柱启动运行过程中, 进出水铁锰变化如图 2 所示. 分析图 2(a) 可知, 由于生物除铁除锰滤池中铁的氧化去除以化学氧化作用为主<sup>[13-15]</sup>, 所以, 滤柱启动之初便对铁具有良好的去除效果, 且在滤柱运行过程中, 滤柱对总铁的去除率大于 99.08%, 滤后水总铁始终小于  $0.095 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中对总铁的限值标准 ( $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

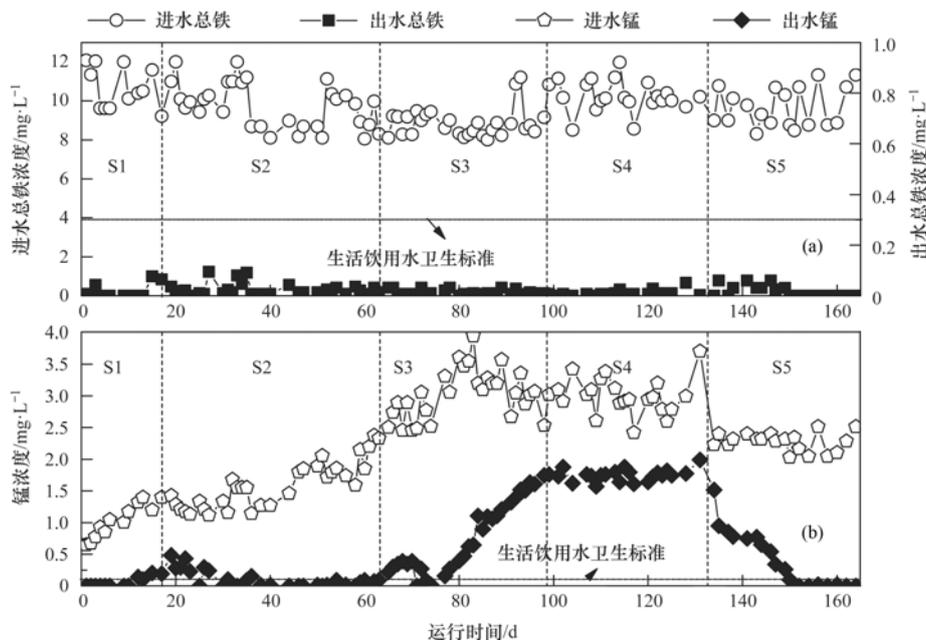


图 2 进出水铁锰变化情况

Fig. 2 Variation of iron and manganese concentration

S1 阶段初期, 由于滤料的物理吸附作用<sup>[12,16]</sup>, 滤柱对锰具有良好的去除效果, 当进水中锰浓度平均为  $0.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 滤柱对锰的去除率高达 100%, 滤后水锰浓度低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 对锰的限值标准 ( $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 但是, 由于滤料的吸附位有限<sup>[16]</sup>, 因此, 随着进水锰浓度升高, 滤后水锰随之升高, 当进水锰的平均浓度由 S1 阶段初期 (1~11 d) 的  $0.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  提升至 S1 阶段中后期 (12~19 d) 的  $1.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 滤后水锰不再满足《生活饮用水卫生标准》, 滤柱对锰的去除率降至 83.55%. 然而, 随着运行时间延长, 锰

氧化菌历经第一活性增长期后, 生物固锰除锰效能逐渐增强<sup>[1,17]</sup>, 如图 2(b) 所示, S2 阶段, 滤后水锰浓度不断降低, 并于第 38 d 降低至  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 低于《生活饮用水卫生标准》中对锰的限值要求, 滤后水合格; 此外, 当进水锰平均浓度提升至  $1.80 \sim 2.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 滤后水锰亦能连续 18 d 满足《生活饮用水卫生标准》, 滤柱对进水锰浓度升高具有一定的抗冲击负荷能力, 由此可知生物除锰启动成功<sup>[18,19]</sup>, 锰氧化菌进入了稳定期<sup>[1,17]</sup>. 但是 S3 阶段, 随着进水锰浓度继续升高, 滤后水锰浓度出现先升高再降低后又持续升高的现象, 并于 S4 阶

段达到稳定. 分析认为, 当进水锰浓度升高至  $2.33 \sim 3.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 进水锰浓度过高, 超过了滤柱的抗冲击负荷能力<sup>[20]</sup>, 所以滤后水锰出现了先升高的现象, 但是, 随着进水锰深入滤层下部, 该滤层段内的锰氧化菌与锰浓度所处的动态平衡受到破坏, 锰氧化菌迎来了第一活性增长期<sup>[1,17,21]</sup>, 所以随着培养时间延长, 滤后水锰出现了降低的现象. 然而, 有研究表明<sup>[22~24]</sup>, 当进水氨氮浓度超过  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 会显著抑制锰氧化菌的生物活性, 且这种抑制具有迟滞期, 所以, 当进水氨氮浓度由 S2 阶段后期 (50 ~ 61 d) 的  $1.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至 S3 阶段的  $2.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 滤后水锰浓度出现了持续升高的现象. 基于以上分析, S5 阶段, 当进水锰和氨氮浓度降低至  $1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下后, 滤后水锰逐渐减小并于第 150 d 时再次满足了《生活饮用水卫生标准》.

### 2.1.2 培养阶段氨氮净化能力

滤柱运行过程中进出水“三氮”及总氮变化如图 3 所示. 分析图 3(a) 和图 3(c) 可知, S1 阶段, 滤料的物理吸附对氨氮和硝态氮亦具有良好的去除效果<sup>[12,16]</sup>, 出水总氮低于进水总氮. 该阶段出水亚硝态氮高于进水, 说明接种的成熟滤料中存在 AOB

菌且活性高于 NOB 和 AnAOB 菌. S2 阶段, 由于滤料尚未吸附饱和, 且历经 S1 阶段培养, AnAOB 的生物活性可能有所增强, ANAMMOX 过程逐渐建立, 所以进出水总氮不守恒, 进水总氮高于出水总氮. 由图 3(c) 知, 该阶段内, AOB、NOB 菌大量增殖, 生物硝化能力增强, 出水硝态氮高于进水. S2 阶段出水亚硝态氮积累消失, 如图 3(b) 所示, 说明此时 NOB 和 AnAOB 的生物量和生物活性有所提高. S2 阶段内, 出水氨氮随着进水氨氮浓度增大而趋于痕量, 这不符合物理吸附趋于饱和的规律, 说明氨氮的生物去除作用增强, 生物滤柱对进水氨氮浓度的提高具有了一定的抗冲击负荷能力<sup>[20]</sup>. S3 和 S4 阶段, ①随着滤料吸附逐渐达到饱和, 氮素损失量逐渐减小, 如图 3(d) 所示; ②由于进水氨氮浓度较高 ( $>2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), DO 不足 (出水仅有  $0.2 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  剩余), 所以出水亚硝态氮略高于进水<sup>[24]</sup>, 如图 3(b) 所示. 基于以上原因, 滤后水氨氮不再稳定合格, 在  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右波动变化.

S3 阶段末期 (85 ~ 98 d), 氮素平均损失量为  $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , S4 阶段末期 (120 ~ 135 d) 时, 氮素损失量增加至了  $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这显然与滤料吸附逐渐达到饱和、吸附容量逐渐减少的特征不相

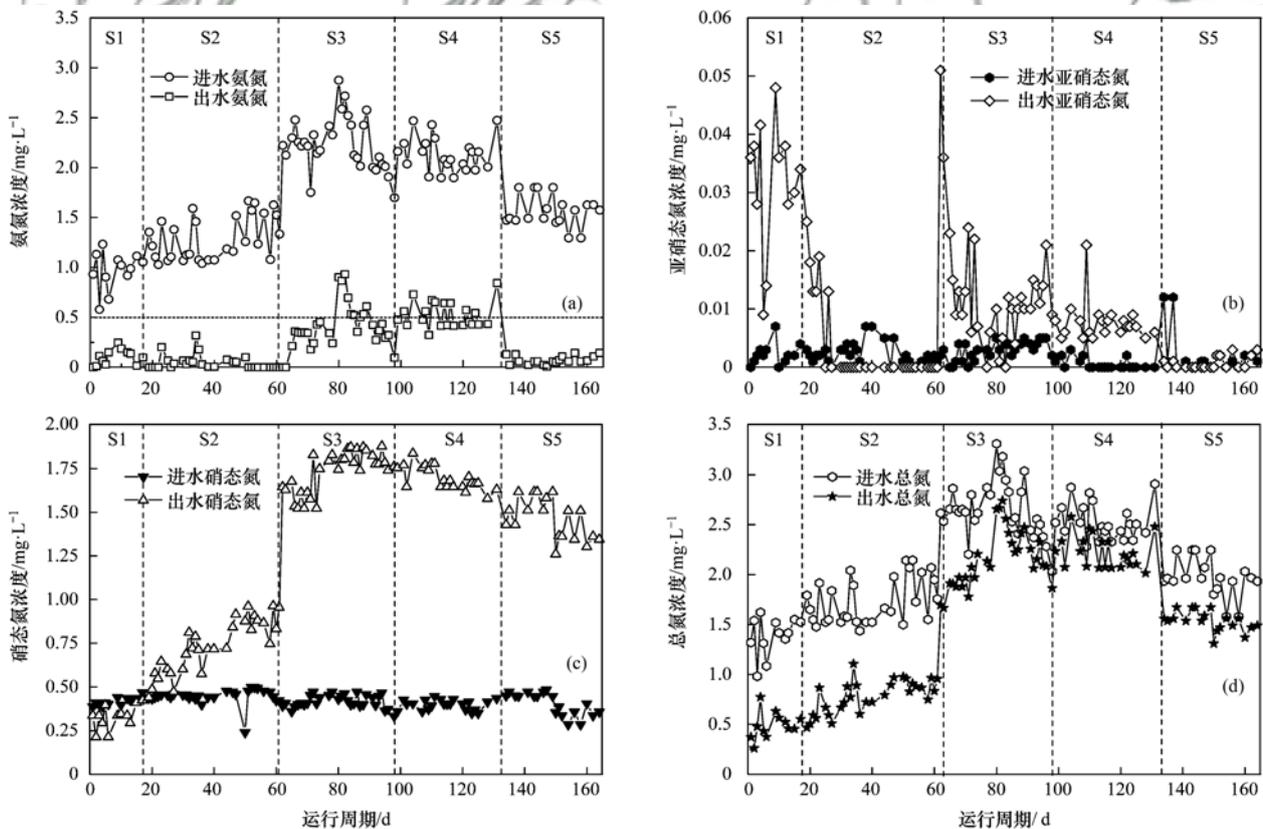


图 3 进出水“三氮”变化情况

Fig. 3 Variation of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, and nitrite nitrogen concentration

符,说明 AnAOB 生物量和生物活性增强, CANON 过程导致的氮素损失在逐渐强化. S5 阶段,当降低进水氨氮浓度至  $1.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,滤后水氨氮浓度随之迅速合格,亚硝态氮积累消失,但是氮素损失量继续增大至了  $0.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,高于 S3 和 S4 阶段,这说明, AnAOB 历经 S3 和 S4 阶段低 DO 环境的培养后,生物量和生物活性得到进一步增强,硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动成功. 取 S4 和 S5 阶段任意一天对滤层内“三氮”沿程变化分析,如图 4 所示,滤层内有微量的亚硝态氮积累,在总氮损失最大段存在亚硝态氮和氨氮共存现象,满足 CANON 工艺的条件,这进一步证明硝化耦合 CANON 去除氨氮的过程成功建立.

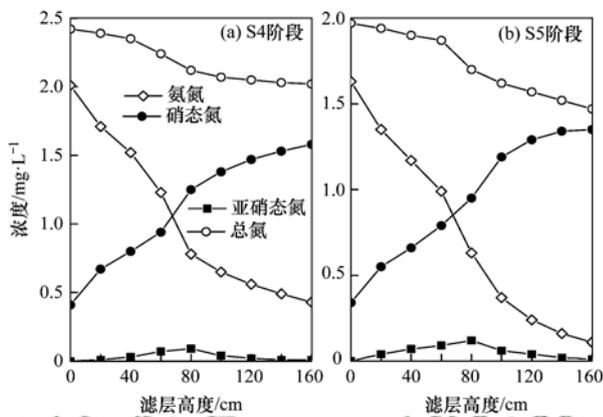
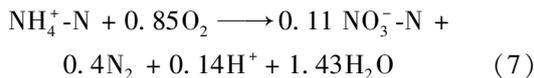


图 4 “三氮”沿程变化情况

Fig. 4 Variation of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, and nitrite nitrogen concentration in the filter column

### 2.1.3 NLR 及特征值分析

郑平等<sup>[25]</sup>和 Pynaert 等<sup>[26]</sup>的研究表明,在限氧条件下氨氮的 CANON 过程为:①在好氧环境中,在生物膜外, AOB 菌将  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化成  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ; ②通过扩散作用,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和过程①中生成的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  进入到缺氧的生物膜内部,再在厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 的作用下,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  得到同时去除. 其反应过程如式 (7) 所示.



据式 (7),如果滤柱内的氨氮全部通过 CANON 过程去除,则  $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$  (氨氮的减少量) 与  $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}$  (硝态氮产生量) 的理论比值应该为 8,如果氨氮全部通过硝化反应转化去除,则  $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}/\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}$  的理论值应该为 1<sup>[27]</sup>,如果  $1 < \Delta\text{NH}_4^+\text{-N}/\Delta\text{NO}_3^-\text{-N} < 8$ ,且连续稳定,则表征硝化耦合 CANON 工艺启动成功. 滤柱运行过程中的 NLR 和特征值变化如图 5

所示. S1 阶段,由于滤料的物理吸附作用,  $\text{TN}_{\text{loss}}$  大于  $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NLR} > 100\%$ . 基于此原因, S1 阶段,特征值为负值. 但是由于滤料的吸附位有限<sup>[12,16]</sup>,随着滤料吸附性能下降,生物去除氨氮的能力不断增强,所以 NLR 不断减小,  $\text{NLR} < 100\%$ . S2 阶段,硝化能力增强,导致出水硝态氮大于进水,特征值由负值变为正值. 虽然 S2 阶段滤料对氨氮的物理吸附量逐渐降低,特征值逐渐减小并趋于稳定,但是由于吸附过程依旧存在,所以特征值波动明显. S3 阶段,当增大进水基质锰和氨氮浓度后,滤料的吸附平衡受到破坏,滤料快速吸附饱和,特征值快速降低. 在历经 S1 和 S2 阶段培养后, AOB 和 NOB 的生物量增多,所以, S3 阶段,当进水氨氮浓度升高后,硝化菌网捕基质氨氮的量增多,硝化能力增强,由于此时物理吸附作用较差且 CANON 工艺尚未培养成熟,所以 NLR 持续减小. S3 阶段,由于氨氮的硝化导致滤层中的 DO 迅速下降(出水仅有  $0.2 \sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  剩余), AnAOB 生物量和生物活性逐渐增强,经由 CANON 过程去除氨氮的能力不断强化,所以氮素平均损失率由 S3 阶段末期 (85 ~ 98 d) 的 16.58% 增加至 S4 阶段末期 (120 ~ 135 d) 的 24.31%,特征值为 1.33,继续培养至 S5 阶段末期 (149 ~ 164 d),氮素损失率增加至 32.80%,特征值稳定在 1.49,这进一步说明生物除铁除锰滤池硝化耦合 CANON 工艺启动成功.

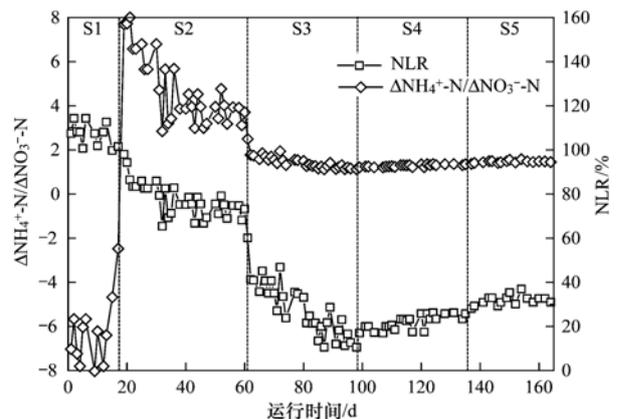


图 5 氮素损失与特征值的变化

Fig. 5 Variation of NLR and  $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}$

取 S4 和 S5 阶段的滤料经高温灭菌后进行静态吸附试验,结果如表 1 所示,从中可知, S4 阶段和 S5 阶段滤料吸附能力已经达到饱和, S4 和 S5 阶段的氮素损失与吸附作用无关,氮素损失由 CANON 过程的第二步,即 ANAMMOX 过程导致.

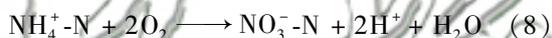
表 1 成熟滤料吸附试验

阶段	编号	氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
		1.000	1.500	2.000	2.500
S4	1	0.989	1.492	1.993	2.503
	2	0.995	1.495	2.005	2.495
S5	1	1.002	1.498	1.996	2.503
	2	1.000	1.503	1.996	2.500

## 2.2 氨氮转化去除路径分析

### 2.2.1 氮素守恒计算模型

由表 1 分析知, S4 和 S5 阶段的滤料已经吸附饱和, 可以忽略其对氨氮转化去除的影响; 由于氨氮转化去除过程中, 进出水亚硝态氮含量很低 ( $< 0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 模型计算时未予以考虑. 由于滤柱进水高锰酸盐指数较低 ( $< 1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 且滤柱中高锰酸盐指数的减少量仅为进水的 15% 左右, 不足以异养反硝化提供足够的电子受体, 忽略其对氮素转化去除的影响; 由于滤柱培养成熟后, 生物同化作用处于动态平衡, 对氮素转化去除的贡献少于 5%<sup>[10,11,28]</sup>, 模型计算时未予以考虑. 因此采用式 (7) 和 (8) 进行硝化反应和 CANON 去除氨氮的比例计算.



设经硝化反应去除的氨氮量为  $x$ , 经 CANON 过程去除的氨氮量为  $y$ , 则有式 (9) 和式 (10):

$$x + y = \Delta\text{NH}_4^+-\text{N} \quad (9)$$

$$x + 0.11y = \Delta\text{NO}_3^--\text{N} \quad (10)$$

经计算可推得, 经 CANON 去除氨氮的比例为:

$$\frac{\Delta\text{NH}_4^+-\text{N} - \Delta\text{NO}_3^--\text{N}}{0.89 \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}} \times 100\%$$

$$\text{的比例为: } \left( 1 - \frac{\Delta\text{NH}_4^+-\text{N} - \Delta\text{NO}_3^--\text{N}}{0.89 \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}} \right) \times 100\%$$

根据上述模型, 对 CANON 过程启动成功且稳定运行的 S4 阶段和 S5 阶段进行氨氮去除过程中硝化和 CANON 的贡献率计算, 如表 2 所示, S4 阶段, 当进水氨氮平均浓度为  $2.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 氨氮的去除量为  $1.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中经 CANON 过程去除的氨氮为  $0.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占比 22.61%; S5 阶段, 当进水氨氮平均浓度为  $1.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 氨氮的去除量为  $1.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中经 CANON 过程去除的氨氮为  $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占比 33.48%, S5 阶段 CANON 去除氨氮的比例略有升高, 标准差由 S4 阶段的 1.78 降至 S5 阶段的 1.44, 这说明, 历经 S4 和 S5 阶段的培养, CANON 去除氨氮的过程在 S5 阶段达到相

对稳定. 由表 2 分析知, S5 阶段氨氮去除量与实际需氧量的平均比例为 1:3.79.

表 2 氮素守恒模型分析氨氮转化去除路径

阶段	$\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\frac{\Delta\text{NH}_4^+-\text{N} - \Delta\text{NO}_3^--\text{N}}{0.89 \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}} \times 100\%$
S4	1.59	1.27	22.61
S5	1.51	1.06	33.48

### 2.2.2 DO 守恒计算模型

S4 和 S5 阶段, 生物除铁除锰滤池中, DO 的消耗主要源自①CANON 过程, 单位  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  氨氮去除理论需氧量为  $1.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ②氨氮的硝化去除过程, 单位  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的氨氮去除理论需氧量为  $4.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ③铁的接触氧化过程, 单位  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  铁的氧化去除理论需氧量为  $0.143 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ④锰的生物氧化去除过程, 单位  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  锰的氧化去除理论需氧量为  $0.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ⑤亚硝态氮的氧化去除过程, 单位  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的亚硝态氮去除理论需氧量为  $1.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ⑥生物同源呼吸过程、可降解有机物的氧化去除过程等.

$$\text{DO}_{\text{CANON}} = \Delta\text{DO} - 0.143\Delta\text{Fe}^{2+} - 0.29\Delta\text{Mn}^{2+} - 1.14 \Delta\text{NO}_2^--\text{N} - 4.57 \Delta\text{NO}_3^--\text{N} - \Delta\text{DO}_{\text{其他}} \quad (11)$$

$$\Delta\text{DO} = \text{DO}_{\text{in}} - \text{DO}_{\text{out}} \quad (12)$$

式中,  $\text{DO}_{\text{CANON}}$  为 CANON 过程耗氧量;  $\Delta\text{DO}$  为滤池总耗氧量;  $\text{DO}_{\text{in}}$  为进水溶解氧量;  $\text{DO}_{\text{out}}$  为出水溶解氧量;  $\Delta\text{DO}_{\text{其他}}$  为微生物内源呼吸耗氧量和有机物降解耗氧量之和. 各参数的单位均为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

由于滤柱培养成熟后, 生物内源呼吸和可降解有机物降解的耗氧量恒定, 因此  $\Delta\text{DO}_{\text{其他}}$  为定值, 因为  $\Delta\text{DO}_{\text{其他}}$  无法准确测量, 所以假设 CANON 过程耗氧量为  $[\text{DO}_{\text{CANON}} + \Delta\text{DO}_{\text{其他}}]$ , 由此进行模型计算, 可知, CANON 去除氨氮的比例为:

$$\frac{\text{DO}_{\text{CANON}} + \Delta\text{DO}_{\text{其他}}}{1.94 \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}} \times 100\% \quad (13)$$

根据上述模型, 对 S4 阶段和 S5 阶段进行硝化和 CANON 在去除氨氮过程中的贡献率计算, 如表 3 所示, S4 阶段, 当进水氨氮平均浓度为  $2.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 氨氮的去除量为  $1.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中经 CANON 过程去除的氨氮比例为 29.17%, 约  $0.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; S5 阶段, 当进水氨氮平均浓度为  $1.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 氨氮的去除量为  $1.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 经 CANON 过程去除的氨氮比例为 38.87%, 约  $0.59$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 显然, 由于 DO 守恒计算模型中, 考虑了同化作用及有机物的降解耗氧量, 所以计算所得的 CANON 比例稍高于氮素守恒计算模型中的氨氮经 CANON 过程去除的比例. 由表 3 数据可知, S5 阶段, 滤柱启动成功并稳定运行后, 氨氮去除量与实际需氧量的平均比例为 1:3.94. 进一步分析表 3 可知, 硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺启动成功后, 实际曝气溶氧量未考虑过剩系数 1.5 的情况下亦可实现高铁锰氨氮地下水的同池净化, 铁锰

氨的氧化去除量分别为  $(9.87 \pm 1.17)$ 、 $(2.25 \pm 0.06)$  和  $(1.51 \pm 0.06) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

综合 2.2.1 节和 2.2.2 节分析, 本文试验中, 当生物滤柱启动成功并稳定运行后, 氨氮转化去除的过程中, 经 CANON 路径去除的质量分数为 33.48% ~ 38.87%, 相比于文献[7,10,11]在研究饮用水氨氮转化去除路径时得出的比例都要低, 如表 4 所示, 这可能是因为本文试验水温较低, 生物活性受到影响所致.

表 3 DO 守恒模型分析氨氮转化去除路径

Table 3 Calculation of the contribution of CANON to  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  removal based on DO conservation

阶段	$\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta\text{DO}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	铁锰耗氧量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硝化耗氧量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	CANON 及其他 耗氧量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\frac{\text{DO}_{\text{CANON}} + \Delta\text{DO}_{\text{其他}}}{1.94 \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}} \times 100\%$
S4	1.59	8.53	1.66	5.97	0.90	29.17
S5	1.51	7.67	1.72	4.82	1.13	38.87

表 4 氨氮硝化去除率和 CANON 去除率

Table 4 Contribution of nitrification and CANON to ammonia nitrogen removal

$\text{NH}_4^+-\text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mn / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	CANON /%	文献
2.08	8.0 ~ 12.0	2.2 ~ 3.4	8.80 ~ 9.20	5 ~ 8	22.61 ~ 29.17	本研究 S4 阶段末期
1.58	8.0 ~ 12.0	2.0 ~ 2.6	8.70 ~ 9.40	5 ~ 8	33.48 ~ 38.87	本研究 S5 阶段末期
3.76	0	0	10.40 ~ 12.80	—	43.00	[7]
3.76	0	0	10.40 ~ 12.80	—	42.80	[7]
1.26	0.70 ~ 1.10	0.70 ~ 0.90	9.3 ~ 10.2	11 ~ 17	48.58	[10]
2.30	0	0	8.8 ~ 9.5	11 ~ 17	60.77	[10]
3.11	0	0	7.2 ~ 9.0	11 ~ 17	68.40	[10]
1.03	0	0.65	5.0 ~ 8.0	17 ~ 23	48.50	[11]
1.75	0	0.69	5.0 ~ 8.0	17 ~ 23	46.60	[11]

### 3 结论

(1) 除铁除锰生物滤池历经 120 d 驯化培养可成功启动硝化耦合 CANON 的铁锰氨生物净化工艺, 历经 149 d 运行培养可达到稳定运行,  $1 < \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N} < 8$ , 特征值为 1.49.

(2) 滤柱运行稳定后, 可以实现高铁锰氨氮地下水生物同池净化, Fe(II)、Mn(II) 和氨氮的氧化去除量分别为  $(9.87 \pm 1.17)$ 、 $(2.25 \pm 0.06)$  和  $(1.51 \pm 0.06) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

(3) 滤柱运行稳定后, 当进水氨氮平均浓度为  $1.58 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 通过 CANON 过程去除的氨氮比例为 33.48% ~ 38.87%, 氨氮去除量与 DO 平均比值为 1:3.79 ~ 1:3.94, 低于氨氮硝化理论去除量与 DO 的比值 1:4.57. 低温条件下, 生物活性受到抑制, 会降低经 CANON 过程去除氨氮的比例.

#### 参考文献:

[1] 李冬, 曾辉平. 高铁锰地下水生物净化技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015.

[2] 曾辉平. 含高浓度铁锰及氨氮的地下水生物净化效能与工程应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

Zeng H P. Biological purification of iron, manganese and ammonia with high concentration in groundwater and engineering application[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

[3] 李灿波. 溶解氧对含氨氮地下水生物除铁除锰效果的影响[J]. 供水技术, 2009, 3(3): 16-18.

Li C B. Effects of dissolved oxygen in water on the removal of iron and manganese by biofilter for groundwater with ammonia nitrogen[J]. Water Technology, 2009, 3(3): 16-18.

[4] 高洁, 李碧清, 杨宏, 等. 生物滤层中锰去除反应动力学研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(10): 1339-1343, 1387.

Gao J, Li B Q, Yang H, et al. Kinetics study on manganese removal reaction in biological filter[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2005, 37(10): 1339-1343, 1387.

[5] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 生物除铁除锰滤层的溶解氧需求及消耗规律研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(21): 37-40.

Zeng H P, Li D, Gao Y T, et al. Demand and consumption of dissolved oxygen in biofilter for manganese and iron removal[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(21): 37-40.

[6] 吴月华, 盛德洋, 张锡辉, 等. 饮用水处理中不同滤料除氨

- 氮效果及需氧量研究[J]. 给水排水, 2011, **37**(6): 22-26.
- Wu Y H, Sheng D Y, Zhang X H, *et al.* Study on ammonia nitrogen removal and oxygen demand of different filter media in drinking water treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, **37**(6): 22-26.
- [7] Yu X, Qi Z H, Zhang X J, *et al.* Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2007, **41**(7): 1455-1464.
- [8] Pynaert K, Smets B F, Wyffels S, *et al.* Characterization of an autotrophic nitrogen-removing biofilm from a highly loaded lab-scale rotating biological contactor [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, **69**(6): 3626-3635.
- [9] 于鑫, 叶林, 李旭东, 等. 饮用水生物处理小试工艺中  $\text{NH}_4^+$ -N 的非硝化去除途径分析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 909-914.
- Yu X, Ye L, Li X D, *et al.* Non-nitrification pathway for  $\text{NH}_4^+$ -N removal in pilot-scale drinking water biological processes [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(4): 909-914.
- [10] 李冬, 梁雨雯, 杨航, 等. 净化铁锰氨生物滤池内氨氮转化途径[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(2): 240-245.
- Li D, Liang Y W, Yang H, *et al.* Ammonia conversion process in a biofilter for iron and manganese removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(2): 240-245.
- [11] Cai Y A, Li D, Liang Y H, *et al.* Autotrophic nitrogen removal process in a potable water treatment biofilter that simultaneously removes Mn and  $\text{NH}_4^+$ -N[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **172**: 226-231.
- [12] 蔡言安. 含铁锰氨地下水生物净化试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [13] Michalakos G D, Nieva J M, Vayenas D V, *et al.* Removal of iron from potable water using a trickling filter [J]. *Water Research*, 1997, **31**(5): 991-996.
- [14] 张杰, 杨宏, 李冬, 等. 生物滤层中  $\text{Fe}^{2+}$  的作用及对除锰的影响[J]. *中国给水排水*, 2001, **17**(9): 14-16.
- Zhang J, Yang H, Li D, *et al.* The function of  $\text{Fe}^{2+}$  and its effect on manganese removal in biofilter bed[J]. *China Water & Wastewater*, 2001, **17**(9): 14-16.
- [15] 薛罡, 赵洪宾. 地下水中生物除锰的最佳运行条件及动力学[J]. *中国给水排水*, 2003, **19**(S1): 85-87.
- Xue G, Zhao H B. Optimal operational conditions and dynamics for biological manganese removal from ground water[J]. *China Water & Wastewater*, 2003, **19**(S1): 85-87.
- [16] Cai Y A, Li D, Liang Y W, *et al.* Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **176**: 149-155.
- [17] 张杰, 李冬, 杨宏, 等. 生物固锰除锰机理与工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- [18] Mann A T, Mendoza-Espinosa L, Stephenson T. Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state conditions[J]. *Water Research*, 1999, **33**(4): 1108-1113.
- [19] Fdz-Polanco F, Méndez E, Urueña M A, *et al.* Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification[J]. *Water Research*, 2000, **34**(16): 4081-4089.
- [20] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 高铁高锰高氨氮地下水的两级净化研究[J]. *中国给水排水*, 2010, **26**(11): 142-144.
- Zeng H P, Li D, Gao Y T, *et al.* Two-stage purification of groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, **26**(11): 142-144.
- [21] 李冬, 路健, 梁雨雯, 等. 低温生物除铁除锰工艺快速启动与滤速的探求[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 82-86.
- Li D, Lu J, Liang Y W, *et al.* Quick start-up and filter speed searching of biological iron and manganese removal process[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 82-86.
- [22] Gouzinis A, Kosmidis N, Vayenas D V, *et al.* Removal of Mn and simultaneous removal of  $\text{NH}_3$ , Fe and Mn from potable water using a trickling filter [J]. *Water Research*, 1998, **32**(8): 2442-2450.
- [23] 路健. 低温高铁高锰地下水生物净化试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [24] 蔡言安, 李冬, 曾辉平, 等. 生物滤池净化含铁锰高氨氮地下水试验研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(8): 1993-1997.
- Cai Y A, Li D, Zeng H P, *et al.* Removal of iron, manganese and high ammonia from groundwater by biofilter [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(8): 1993-1997.
- [25] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [26] 付昆明, 张杰, 曹相生, 等. 好氧条件下 CANON 工艺的启动研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1689-1694.
- Fu K M, Zhang J, Cao X S, *et al.* Study of CANON process start-up under aerobic conditions [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(6): 1689-1694.
- [27] 胡石, 甘一萍, 张树军, 等. 一体化全程自养脱氮(CANON)工艺的效能及污泥特性[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(1): 111-117.
- Hu S, Gan Y P, Zhang S J, *et al.* Performance and sludge characteristics of the CANON process[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(1): 111-117.
- [28] Wang J F, Qian F Y, Liu X P, *et al.* Cultivation and characteristics of partial nitrification granular sludge in a sequencing batch reactor inoculated with heterotrophic granules [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, **100**(21): 9381-9391.

## CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China .....	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM <sub>2.5</sub> During Summer-Winter in Changzhou City .....	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (980)
Characteristics of Elements in PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Road Dust Fall During Spring in Tianjin .....	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer .....	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province .....	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment .....	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool .....	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF .....	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs .....	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu .....	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir .....	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde .....	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics .....	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation .....	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process .....	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of $\alpha$ -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate .....	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal .....	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites .....	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> (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 <sub>2</sub> and the Regeneration of TiO <sub>2</sub> .....	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process .....	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier .....	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification .....	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor .....	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor .....	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> (1301)
Effect of NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process .....	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> (1309)
Effects of Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community .....	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System .....	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor .....	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge .....	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation .....	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea .....	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities .....	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model .....	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (1438)