

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

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

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

焦化废水 A/O² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析

吴海珍¹, 孙胜利¹, 刘国新¹, 韦景悦², 吴超飞², 韦朝海², 钟练文³, 彭亚环³

(1. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 3. 广东华欣环保科技有限公司, 韶关 512122)

摘要: 多环芳烃(PAHs)是焦化废水的特征污染物, 不同的焦化废水处理工艺会影响其归趋行为与削减量。基于此, 本文追踪了焦化废水厌氧/好氧/好氧(A/O²)和厌氧/好氧/水解/好氧(A/O/H/O)处理工艺中 PAHs 的分布行为, 使用气质联用色谱(GC-MS)检测并分析了两种工艺中各单元反应器内废水及污泥样品的 PAHs 浓度, 通过通量衡算, 评估工艺系统处理效果的差异性。结果表明, 两种工艺的前置 A 厌氧池对 PAHs 的削减不明显, PAHs 在 A 池富集, 浓度远高于 O 池及 H 池, 低环 PAHs 经水相从 A 池进到 O 池后得到有效降解, 高环 PAHs 则大部分富集于污泥相中, 风险比较大, 应该区别处理; A/O/H/O 工艺对低环的 PAHs 生物削减率略高于 A/O² 工艺, 对 4 环以上的 PAHs, A/O/H/O 则表现出更明显的降解有效性, 理解为 A/O/H/O 工艺的 H 池促进了大分子有机物的水解, 对 PAHs 具有针对性。综合研究结果认为, A/O/H/O 工艺表现出比 A/O² 更明显的降解 PAHs 的优势。

关键词: 焦化废水; A/O²; A/O/H/O; 多环芳烃(PAHs); 生物降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4265-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201801079

Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O² and A/O/H/O Processes

WU Hai-zhen¹, SUN Sheng-li¹, LIU Guo-xin¹, WEI Jing-yue², WU Chao-fei², WEI Chao-hai², ZHONG Lian-wen³, PENG Ya-huan³

(1. School of Biology and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Huaxin Environmental Technology Company, Shaoguan 512122, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical organic pollutants found in coking wastewater, and their behavior and reduction can be affected by different treatment processes. Based on these considerations, this study investigated the behaviors of PAHs in coking wastewater under A/O² and A/O/H/O treatment processes, respectively. In order to evaluate variations in PAH removal under two different treatment processes, samples were taken from different treatment units for quantification of PAHs using gas chromatography-mass spectrometry. Results showed that PAHs were barely degraded in anaerobic tanks of either treatment process and accumulated much higher concentrations than in aerobic and hydrolytic tanks. While low molecular weight PAHs (LMW PAHs) in aqueous phase from anaerobic tanks were degraded effectively in aerobic tanks, high molecular weight PAHs (HMW PAHs) mostly accumulated in the sludge phase; these potentially pose a higher environmental risk and therefore need to be treated separately. Moreover, the A/O/H/O process showed higher degradation of PAHs bioavailability and higher removal effectiveness for PAHs with four or more benzene rings than the A/O² process; this is attributed to the hydrolytic tank's ability to promote hydrolysis of macromolecular organic compounds and therefore improve biodegradability of PAHs. Comprehensive results from the study indicated that the A/O/H/O process is more advantageous for degradation of PAHs than the A/O² process.

Key words: coking wastewater; A/O²; A/O/H/O; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); biodegradation

炼焦过程是中国环境中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的重要来源, 贡献了全国 PAHs 总量的 16% 以上, 早在 2003 年, 就有 1602 t 的 PAHs 随焦化废水排放到水环境中, 按照现在的焦炭产量估算, 焦化行业每年排放到环境中的 PAHs 会达到 5000 t 以上^[1,2]。针对从煤油和焦油中提取的 PAHs, 经过动物实验证实, 发现其具有较强的致癌性^[3]。PAHs 除了表现出潜在的致癌

性外, 它还可以在生物体内蓄积, 同时通过食物链传递, 从而给自然环境和人类健康带来极大危害。因此, 由工业废水中的 PAHs 而引起的环境污染特

收稿日期: 2018-01-09; 修订日期: 2018-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21377040, 51778238); 广东省省级科技计划项目(2015A020215008, 2017A020216001); 广东省应用型科技研发专项(2015B020235005)

作者简介: 吴海珍(1969~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物工程, E-mail: hzhwu2@scut.edu.cn

别是其归趋行为必须重点关注. 作为焦化废水中的特征有机污染物, PAHs 会以各种形式存在于废水处理的各个工艺阶段, 在此过程中, 强疏水性的 PAHs 极易转移到污泥相中, 导致其在焦化污泥中不断累积^[4, 5], 因此, 污泥处理也将是值得挑战的课题. 2012 年开始实施的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012) 明确规定了焦化废水中 PAHs 的排放限值, 其中总 PAHs 的限值为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯并[a]芘的限值为 $0.03 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 此标准的提出进一步表明 PAHs 是煤焦化行业控制的重点. 目前的焦化废水工艺设计主要集中于满足 BOD、COD、总氮和挥发酚等常规指标的合格性, 虽然可以通过活性炭尾水吸附等手段满足焦化废水中 PAHs 的出水排放限值的要求, 但作为焦化废水中的特征有机污染物, PAHs 会以较高浓度的形式存在于焦化废水处理的各个工艺阶段中, 中间物料特别是污泥的排放值得关注. 废水处理工程在去除焦化废水中的有机污染物发挥了重要作用, 国内焦化废水处理站主要采用 A/O²、O/A/O、A/O/H/O、SBR、生物膜等工艺^[6~11]. 本课题组于 2004 年设计的韶钢焦化厂一期废水处理工程采用 A/O² 处理工艺, 且在总结韶钢焦化厂一期 A/O² 生物流化床工艺基础上, 于 2007 年在韶钢二期工程上进行了改进, 采用了新型的 A/O/H/O 生物流化床工艺. 这两种工艺在主要的污染指标上均表现出良好的处理效果, 达到排放标准, 其中 A/O/H/O 新型生物工艺对 COD、氨氮、挥发酚和氰化物具有更好的

降解效率^[12~15]. 到目前为止, 极少有文献研究不同的工艺对 PAHs 分布行为及削减效果的影响. 本文以韶钢一期工程的 A/O² 生物流化床工艺及韶钢二期工程的 A/O/H/O 生物流化床工艺为研究案例, 以 16 种 PAHs 作为研究对象, 分析焦化废水处理过程中 PAHs 在两种工艺中的水相和污泥相的分布, 计量 PAHs 在废水处理过程中的通量变化, 然后进行质量衡算, 通过对该类物质在两种工艺中水相和污泥相中的浓度及削减量的计算, 考察 PAHs 在两种工艺中的削减行为及去除效果, 评估两种工艺在 PAHs 削减方面的优劣, 以期为焦化废水中 PAHs 的削减在工艺方面的选择提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 研究案例

广东韶关宝钢集团韶钢公司焦化废水处理厂一期 A/O² 工艺流程图和二期 A/O/H/O 工艺流程图如图 1 所示, 两个工艺设计负荷及工艺参数可参考文献[12~15]. 其中, A/O² 工艺已经稳定运行 12 a, A/O/H/O 工艺已经稳定运行 9 a. 根据两期工程采样时间时的进水负荷, 对于生物处理系统, A/O² 工程进水为焦化废水原水经过洗涤水、地坑排水、反冲洗水等的稀释, 日处理水量约为 $1500 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 干污泥排放量约为 $7 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$; A/O/H/O 工程进水为未经稀释的焦化废水原水, 日处理水量约为 $1000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 干污泥排放量约为 $9 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$.

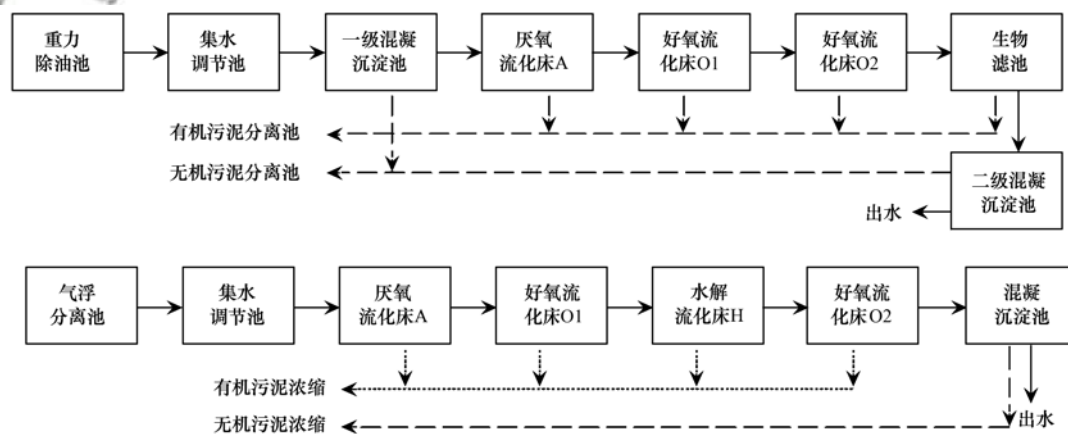


图1 A/O² 和 A/O/H/O 工艺流程示意

Fig. 1 Flow chart of A/O² and A/O/H/O

1.2 样品的采集方法

对两焦化废水处理工程中的废水进行了采集, 采样时间分别为 2017 年 3 月 10 日~4 月 10 日, 每天早、中、晚 3 次采样, 用平均比例混合水样的分

析平均值作为监测报告数据, 水样保存于事先用丙酮和 Milli-Q 水清洗过的棕色容量瓶中. 取样后立即经 $0.7 \text{ } \mu\text{m}$ 玻璃纤维膜 (GF/F) 过滤, 并用浓硫酸将水样 pH 值调至 2 左右于 4°C 低温保存. 焦化污

泥在每天下午 15:00 ~ 17:00 间, 采自于焦化废水工程各处理单元污泥池。污泥样用样品袋进行保存, 然后在 -20℃ 条件下进行冷冻保存。

1.3 样品的预处理及目标物的富集分离

1.3.1 水样及其水中颗粒的目标物富集分离

将采集的各个工艺段的 100 mL 水样用 0.7 μm 直径的纤维滤膜过滤, 分离水相及颗粒相。滤膜使用之前, 用锡箔纸包好, 置马弗炉 450℃ 烧 5 h, 然后于干燥器中平衡过夜后称量。过滤后的水样加入定量的蔡-d8、苊-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12 这 5 种氘代物, 后续进行固相萃取。

固相萃取的步骤: 采用 10 mL 的二氯甲烷冲洗小柱, 二氯甲烷抽干后再用 10 mL 的甲醇冲洗以达到活化小柱的目的, 在甲醇将要流完时加入去离子水, 然后加入处理后的水样进行固相萃取。水样流完后再真空干燥 10 min, 然后 3 000 r·min⁻¹ 下离心 6 min, 除去柱子内剩余的水分。

目标物 PAHs 的洗脱: 用 30 mL 二氯甲烷对固相萃取小柱进行洗脱, 洗脱液于旋转蒸发仪中浓缩至 1 mL, 加入 5 mL 正己烷替换溶剂, 再浓缩至 0.5 mL, 然后过硅胶氧化铝层析柱(柱子内填充物自下到上为: 脱脂棉, 6 cm 去活化氧化铝, 12 cm 去活化硅胶, 1 cm 无水硫酸钠)。浓缩的样品加入层析柱后, 先用 15 mL 正己烷淋洗, 再用 75 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)混合溶液淋洗, 收集第二次的淋洗液于鸡心瓶中。将收集的淋洗液旋转蒸发至 0.5 mL, 用少量正己烷淋洗鸡心瓶后将溶液转移至进样瓶中。进样瓶中的样品用氮吹法浓缩至 1 mL, 并加入 20 μL 的六甲基苯(内标物, 100 mg·L⁻¹), 压盖封存于 -4℃ 冰箱中待测。

颗粒相抽提: 过滤颗粒相后的玻璃纤维膜立即放入冰箱中 -20℃ 冷冻保存, 然后冷冻干燥 48 h。平衡称重后, 将玻璃膜剪碎, 放入滤纸筒中, 加入氘代回收率标样, 用 200 mL 二氯甲烷抽提 48 h。底瓶中放入处理好的铜片脱硫。抽提完毕后, 抽提液旋转蒸发浓缩至 20 mL 左右转移到鸡心瓶中浓缩至 1 mL, 加入 10 mL 正己烷替换溶剂, 继续浓缩至 0.5 mL。以下步骤与水相中 PAHs 的净化过程相同。

1.3.2 污泥中目标物的富集分离

污泥冷冻干燥后, 研碎称取约 5 g 放入滤纸筒中, 加入氘代回收率标样, 用 200 mL 二氯甲烷抽提 48 h。底瓶中放入处理好的铜片脱硫。以下步骤与 1.3.1 节所述的目标物的提取和净化过程相同。

1.4 目标物的测定

1.4.1 仪器分析条件

PAHs 的定性定量分析采用 GC-MS 内标法, 其分析条件为: GC-MS (Agilent 7890A, 5975C), HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: 氦气; 流速为 1 mL·min⁻¹; 进样口温度 250℃; 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 60 ~ 640 u; 离子源温度 230℃; 升温程序为: 5℃·min⁻¹ 上升至 310℃, 在 300℃ 保持 10 min; 进样量为 1 μL; 不分流进样。

1.4.2 分析方法的质量控制

水相固相萃取富集分离及泥相抽提 PAHs 均采用空白加标验证方法的可靠性。水相: 往蒸馏水中加入定量的标准样品, 用 1.3 节设定的方法及条件处理及检测, 加标回收率介于 60% ~ 120%。固体样: 往索氏提取器的抽滤筒中直接加入定量的标准样品, 该方法的加标回收率介于 60% ~ 110%。在实际样品的分析过程中, 通过加入蔡-d8、苊-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12 这 5 种氘代物来校对各个物质的回收率, 进一步提高检测的准确性。

2 结果与讨论

2.1 两种工艺的进水、出水的 PAHs 浓度分析

按照 1.2 节中采集方式, 以及 1.3 及 1.4 节的样品处理及分析方法, 对韶钢焦化废水处理厂一期 A/O² 工艺和二期 A/O/H/O 工艺中的 A 池进水(包括悬浮物)与混凝沉淀池出水(包括悬浮物)的 PAHs 进行了检测分析, 结果如图 2 所示。A/O² 工艺的进水经过了其他工艺如反冲洗水等的稀释, 进水的各项指标包括 PAHs 浓度都明显低于 A/O/H/O 工艺, A/O/H/O 工艺总 PAHs 的进水浓度为 124.210 μg·L⁻¹, 而 A/O² 工艺总 PAHs 的进水浓度是 42.953 μg·L⁻¹。两种工艺进水中各 PAHs 浓度所占比例相似, 四环及四环以下的芳烃占比较大, 其中二环的蔡浓度较高, 在高环 PAHs 中苯并[a]蒽浓度最高。和本研究相近, Zhang 等^[5] 在 2012 年检测的数据中发现水相中高环 PAHs 占比不高, 但苯并[a]蒽所占浓度较高。PAHs 浓度占比差异可能与焦炭用煤及工艺条件有关。在最后的混凝池出水中, A/O/H/O 工艺的出水总 PAHs 浓度为 3.522 μg·L⁻¹, 与进水相比, 去除率达到 97.2%; A/O² 工艺的出水总 PAHs 浓度为 8.051 μg·L⁻¹, 与进水相比, 其去除率达到 85.3%; A/O² 工艺苯并[a]芘出水浓度为 0.040 μg·L⁻¹, A/O/H/O 工艺

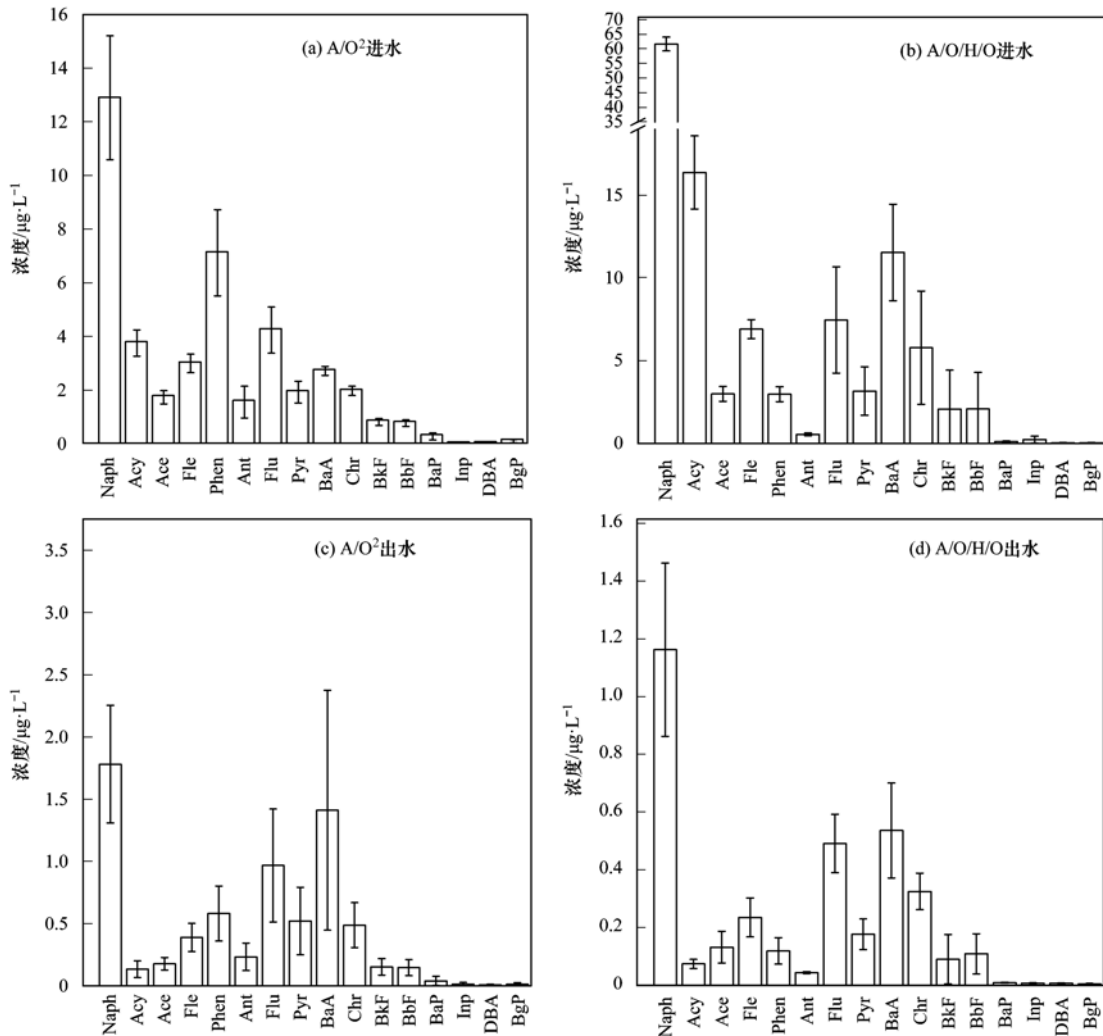


图2 A/O²与A/O/H/O工艺进出水中16种PAHs的浓度

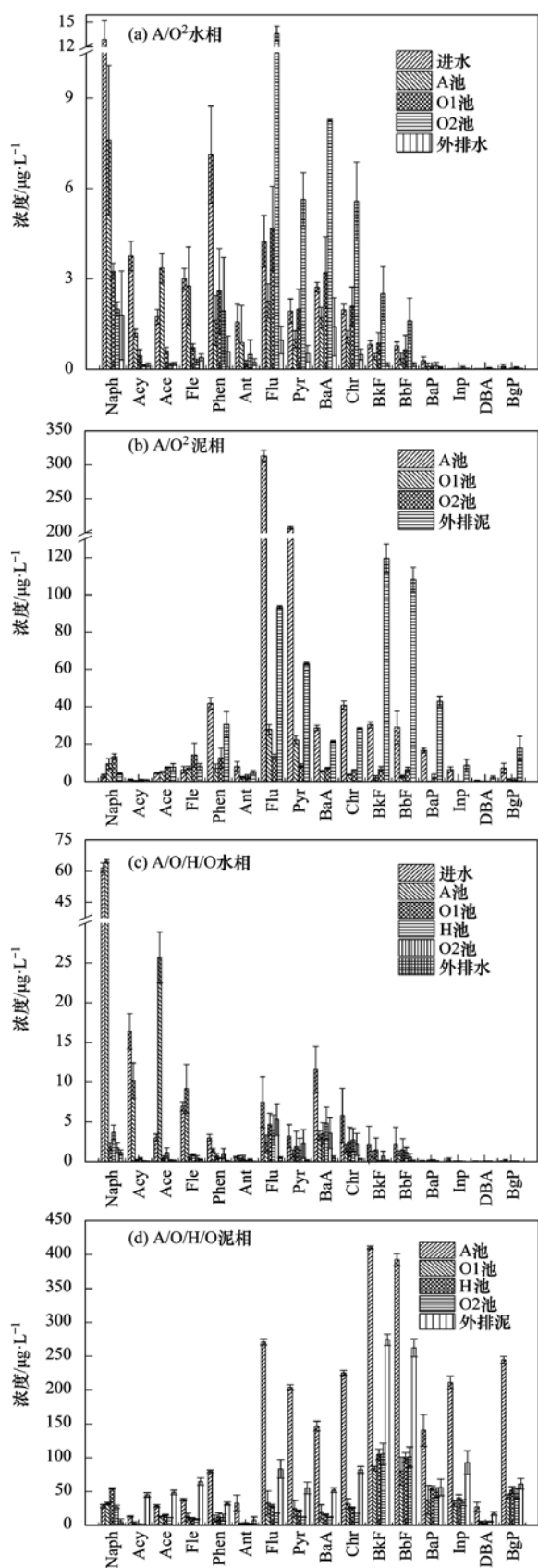
Fig. 2 Concentrations of 16 PAHs in influent and effluent of A/O² and A/O/H/O processes

为 $0.010 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 即排放水中总 PAHs 和苯并[a]芘的浓度分别低于国家二级排放标准中 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的排放限值, 只有 A/O² 工艺中的苯并[a]芘出水浓度略高于排放限值. 从进出水 PAHs 削减率及削减量的数值可知, A/O/H/O 工艺明显优于 A/O² 工艺. 但 PAHs 具有强疏水性, 在废水处理过程中, PAHs 会吸附于污泥中, 使大量的 PAHs 转移到污泥相中, 所以进出水的数值不代表 PAHs 在处理工艺中的实际削减量. 两种工艺的生物出水经混凝沉淀池后, PAHs 被有效吸附, 焦化废水处理工艺的生物出水通常都需要高级氧化、混凝沉淀及吸附等手段以符合达标排放的要求^[16], 韦朝海团队多个工程实践也证明了混凝沉淀及活性炭吸附是 PAHs 最终达标排放行之有效的方法^[17, 18], 对于 A/O² 工艺苯并[a]芘出水浓度略高于排放限值, 需要强化混凝工艺以达标排放. 因

此, PAHs 中的成分特别是苯并[a]芘如何转移到污泥相及其降解量的分析显得重要.

2.2 两种工艺水相和泥相中 PAHs 浓度

图3是两种工艺进水、混凝出水及各单元反应器(工段)水相及污泥相中的16种PAHs浓度分布. 为了更加清晰地对检测结果进行分析比较, 将16种PAHs按照物质对应的氘代物分为5大类, 分别为萘类化合物: 萘; 茚类化合物: 茚、茚烯、茚; 菲类化合物: 菲、蒽; 蒽类化合物: 蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽; 芘类化合物: 苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘. 结果如图4所示. 在两种工艺各阶段的水样中, A池水样中PAHs削减都不明显, 进水和A池水相中PAHs浓度差别不大, 有些PAHs的浓度还高于进水. 而在好氧的O1池中, 2~3环的萘类化合物、茚类化合物和菲类化

图3 A/O² 与 A/O/H/O 各单元水相及泥相中

16 种 PAHs 的浓度

Fig. 3 Concentrations of 16 PAHs in aqueous phase and sludge of A/O² and A/O/H/O processes

合物呈现出明显降低的趋势, 特别萘类化合物削减最快. A/O² 工艺中萘类化合物在 O1 池水相中削减了 75%, 在 A/O/H/O 工艺中削减了 97%, 但四环以上的 PAHs 经 O1 池之后的水相浓度没有表现出明显的规律. PAHs 是疏水性有机物, 在固相和水相的分配行为受较多因素影响, 其中辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 是一项重要的参数. 它可衡量有机物的吸附特征, K_{ow} 越大, 疏水性越强, 越容易被污泥吸附, 表 1 列出了 16 种 PAHs 的 $\lg K_{ow}$ 及 25℃ 下纯水中的溶解度^[19, 20]. PAHs 在污泥和水相的分布主要受该类物质的物理化学性质的影响^[21~24], 但也受工艺运行过程中的操作参数的影响, 例如搅拌状况、曝气强度、流速和温度等, 污泥的有机物及无机物含量^[4, 24]. 高环的 PAHs 在水相中的浓度受到上述因素的影响, 因而没有明显的规律.

在污泥相中, 由于 A/O² 工艺进水 PAHs 浓度远远低于 A/O/H/O 工艺, 因而吸附在污泥相中的 PAHs 量相对较低. 从图 3 及图 4 可以看出, 两种工艺污泥均表现出高环 PAHs 的浓度富集, 特别在 A 池污泥中总 PAHs 浓度远远大于各池中的浓度. 表 2 是两个工艺中各反应单元污泥中总 PAHs 的浓度. 从中可以看出, 由于 A/O² 和 A/O/H/O 两种工艺进水总 PAHs 的浓度相差较大, 污泥富集的浓度对应有所差异. 两种工艺 A 池污泥的总 PAHs 浓度都比 O 池大很多, A/O² 工艺 A 池 PAHs 浓度是 O 池的 10 倍左右, 两个 O 池污泥表现出非常相近的总 PAHs 浓度; A/O/H/O 工艺也表现出同样规律, A 池 PAHs 浓度是 O 池的 6 倍左右, 两个 O 池污泥表现几乎相同的总 PAHs 浓度, H 池略高于 O 池.

A/O² 和 A/O/H/O 两种工艺 A 池水相及污泥相 PAHs 的浓度稳定, 说明其在 A 池中并没有得到有效削减. 低环的 PAHs 相对溶解度较高, 相当一部分可以从 A 池水相进入 O 池, 从而在 O 池得到降解; 而高环的 PAHs 则在 A 池的污泥相中不断富集, 导致 A 池污泥中总 PAHs 浓度很高, 因而 A 池厌氧污泥的生物毒性也相对很高, 针对这部分污泥, 应该考虑单独处置.

因厌氧生物技术具有低污泥产量、低能耗和能源可回收等优点, 国内外大部分钢铁企业的焦化废水处理工艺都包含厌氧 A 单元技术, 从已有研究中统计的一些 AO、AO²、A²O、A²O² 工艺中, 尽管都前置厌氧 A 单元技术对焦化废水进行处理, 但效果甚微, 均无法实现产甲烷的目标^[25]. 例如, Zhao

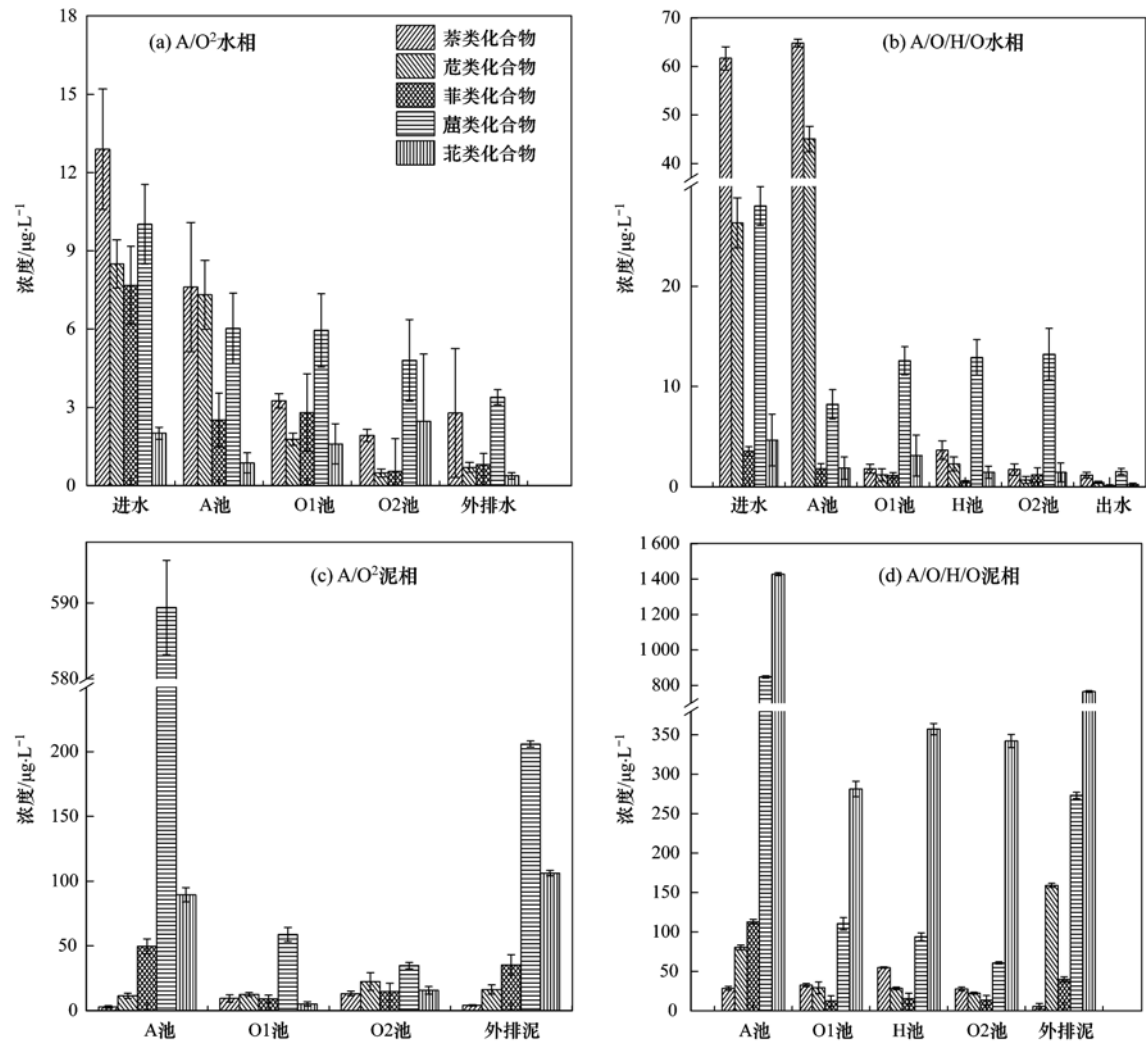


图 4 A/O²与A/O/H/O各单元水相及泥相中5类PAHs的浓度

Fig. 4 Concentrations of 5 types of PAHs in aqueous phase and sludge of A/O² and A/O/H/O processes

表 1 16 种 PAHs 的溶解度及 lgK_{ow} 值

Table 1 Solubility of 16 PAHs in water and lgK_{ow} value of 16 PAHs

PAHs	简称	环数	$S_w^{1)}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\lg K_{ow}^{2)}$
萘	Naph	2	31 700	3.37
苊烯	Acy	3	3 900	3.72
苊	Ace	3	3 900	3.92
芴	Fle	3	1 980	4.18
菲	Phen	3	1 000	4.46
蒽	Ant	3	45	4.45
荧蒽	Flu	4	262	5.30
芘	Pyr	4	135	5.32
苯并[a]蒽	BaA	4	14	5.61
蒽	Chr	4	3	5.61
苯并[b]荧蒽	BbF	5	1.2	6.11
苯并[k]荧蒽	BkF	5	0.55	6.11
苯并[a]芘	BaP	5	3.8	6.11
二苯并[a,h]蒽	DBA	5	0.5	6.33
茚并[1,2,3-cd]芘	Inp	6	62	6.90
苯并[g,h,i]芘	BgP	6	0.26	6.90

1) S_w 为 25℃ 下纯水中的溶解度^[19]; 2) $\lg K_{ow}$ 为辛醇-水分配系数对数值^[20]

表 2 A/O² 和 A/O/H/O 工艺中各工段的总 PAHs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Total concentrations of PAHs for each unit in A/O²
and A/O/H/O processes/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

工艺	A 池	O1 池	H 池	O2 池	外排泥
A/O ²	939.70	94.61	—	100.65	467.54
A/O/H/O	2 496.1	465.81	550.33	466.29	1 242.93

等^[26]对本研究案例中韶钢二期 A/O/H/O 焦化废水处理工艺进行了研究,指出在第一个厌氧单元 A 进水 COD 为 $1\,530\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 COD 为 $1\,390\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;Zhu 等^[27]对该案例工程厌氧 A 单元中微生物的分析研究发现,污泥中没有产甲烷菌的存在;Sahariah 等^[28]采用 A1/A2/O 生物流化床对焦化废水进行降解,其 A1 厌氧反应器对苯酚和 COD 的去除率分别仅为 3% 和 2% 左右.本研究对 A/O² 和 A/O/H/O 两种工艺的 PAHs 浓度分析表明,厌氧 A 单元对 PAHs 的生物削减也没有起到作用,进一步证明了前置厌氧 A 单元在高浓度焦化废水处理工艺中效果不明显.

2.3 两种工艺 PAHs 通量变化及生物削减

在焦化废水处理过程中,如果 PAHs 未完全矿化,其剩余量将随着外排水进入到水环境中、吸附进入到污泥、挥发和随气体吹脱进入到大环境中.Zhang 等^[29]的研究表明,挥发和气体吹脱途径从水相中转移的 PAHs 占其总去除量的比率小于 1%,因而这两种途径对该类物质的去除可以忽略.因此采用公式(1)及公式(2)分别对进入系统的、系统外排的 PAHs 进行质量衡算,求得系统每天进入及排出的 PAHs,并给出平均削减率.

$$W_i = C_{wi}Q_w \tag{1}$$

$$W_o = C_{wo}Q_w + C_sQ_s \tag{2}$$

式中, W_i 为进入系统的 PAHs 量, μg ; C_{wi} 为进水的 PAHs 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_w 为处理水量, L; W_o 为排出系统的 PAHs 量, μg ; C_{wo} 为外排水的 PAHs 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C_s 为外排泥的 PAHs 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_s 为外排泥质量, g; 削减掉的 PAHs 即是: $W_i - W_o$, μg ; 削减的百分比为 $(W_i - W_o)/W_i \times 100\%$.

从两个工艺的日处理量及处理浓度计算,得到了图 5 所示 PAHs 在两种工艺中的削减率.从中可以看出, A/O/H/O 工艺对低环 PAHs 的削减率略高于 A/O² 工艺;对于 4 环以上的 PAHs, A/O/H/O 工艺的 PAHs 削减率明显提高,对蒽类化合物的削减率能达到 85.8%,而 A/O² 工艺对其削减率为 57.4%;对于茚类化合物, A/O/H/O 工艺对其削减率为 16.7%, A/O² 工艺则为 11.2%;在对总 PAHs 削减方面, A/O/H/O 工艺为 88.2%, A/O² 工艺则为 77.5%. A/O/H/O 工艺相对于 A/O², 多了一个水解 H 工段,研究发现,水解过程能够将大分子有机物分解为小分子物质,从而改善废水的可生化性^[30].张万辉等^[6]对焦化废水的特性及处理技术进行了数据调查及分析,发现水解工艺可以提高多元酚、多环芳烃及吡啶杂环类有毒有机物的去除率,对全过程产生促进作用.两个工艺对比,含有水解工艺的 A/O/H/O 对 PAHs 削减率及削减量都比 A/O² 明显增高,且正是由于 H 水解池对高环 PAHs 的水解作用,表现出 A/O/H/O 工艺对高环 PAHs 的生物削减明显优于 A/O² 工艺.前面的数据及论述证明了前置厌氧 A 工段对焦化废水 PAHs 的去除所起作用不大,主要是后续的 O² 或者是 O/H/O

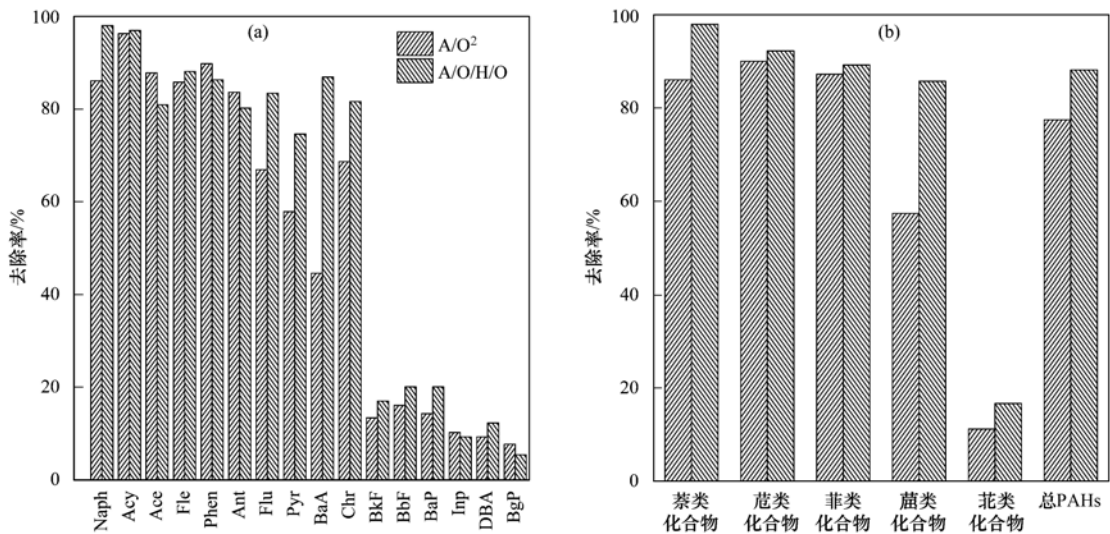


图 5 PAHs 在两种工艺中平均每天的削减率

Fig. 5 Average daily removal efficiency of PAHs in A/O² and A/O/H/O processes

O 发挥作用,表明了焦化废水经过微生物选择性降解大部分有机组分之后的 H 水解池设计可以更加有效去除 PAHs,本课题组于 2012 年在河北涉县的金牛天铁煤焦化有限公司工程项目中首次采用了 O/H/O 工艺,除了对难降解有机污染物的去除率达 98% 以上的优势外,在氰化物和总氮去除、缩短水力停留时间与节能降费方面亦取得了显著进步^[31,32]。

3 结论

(1)在焦化废水处理过程中,PAHs 无论是在 A/O² 工艺还是在 A/O/H/O 工艺的厌氧 A 池均难以生物降解,而且还会在 A 池污泥相中高倍数富集.在 A/O² 工艺中 A 池污泥相总 PAHs 浓度是 O 池的 10 倍,在 A/O/H/O 工艺中 A 池污泥相总 PAHs 浓度是 O 池或者 H 池的 6 倍,表明了 PAHs 归趋行为的差异性。

(2)A/O/H/O 工艺混凝出水的 PAHs 及苯并[a]芘的浓度均远低于国家排放限值,A/O² 工艺苯并[a]芘出水浓度略高于排放限值.A/O/H/O 对焦化废水 PAHs 的处理负荷及生物削减效果均高于 A/O² 工艺,特别对于难降解的高环 PAHs(4 环以上)的削减表现出更佳的效果.置于两个好氧池之间的 H 水解池能发挥更好的作用,构成了 A/O/H/O 工艺表现出明显优势的原因。

参考文献:

- [1] 韦朝海,廖建波,胡芸.煤的基本化工过程与污染特征分析[J].化工进展,2016,35(6):1875-1883.
Wei C H, Liao J B, Hu Y. Basic coal chemical processes and their pollution characteristics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(6): 1875-1883.
- [2] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 702-708.
- [3] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [4] Zhang W H, Wei C H, Chai X S, et al. The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant [J]. Chemosphere, 2012, 88(2): 174-182.
- [5] Zhang W H, Feng C H, Wei C H, et al. Identification and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in coking wastewater sludge [J]. Journal of Separation Science, 2012, 35(23): 3340-3346.
- [6] 张万辉,韦朝海.焦化废水的污染物特征及处理技术的分析[J].化工环保,2015,35(3):272-278.
Zhang W H, Wei C H. Analysis of pollutant characteristics and treatment technologies of coking wastewater [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35(3): 272-278.
- [7] 蒙小俊,李海波,曹宏斌,等. A²/O 工艺处理焦化废水过程中有机污染物迁移转化研究[J].给水排水,2015,41(S1):237-240.
- [8] 巴雅尔,李子富,张扬. A/O² 法在大型焦化废水处理系统中的应用[J].工业水处理,2012,32(11):87-89.
Bayaer, Li Z F, Zhang Y. Application of A/O² process in large-scale coking wastewater treatment system [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(11): 87-89.
- [9] 胡学斌,李志浩,吴正松,等. O/A/O 工艺强化处理焦化废水研究[J].给水排水,2013,39(S1):395-399.
- [10] 金鹏. O/A/O 工艺对焦化废水中有机污染物的去除效果[J].中国给水排水,2014,30(7):72-73.
Jin P. Removal of organic compounds from coking wastewater by oxic/anoxic/oxic process [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(7): 72-73.
- [11] 赖鹏,赵华章,叶正芳,等.生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究[J].环境科学,2007,28(12):2727-2733.
Lai P, Zhao H Z, Ye Z F, et al. Study on treatment of coking wastewater by A/O process of biological filter [J]. Environmental Science, 2007, 28(12): 2727-2733.
- [12] 张伟,韦朝海,彭平安,等. A/O/O 生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J].环境工程学报,2010,4(2):253-258.
Zhang W, Wei C H, Peng P A, et al. Components and degradation characteristics analysis of phenols in coking wastewater in biological fluidized bed A/O/O process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(2): 253-258.
- [13] 韦朝海,贺明和,吴超飞,等.生物三相流化床 A/O² 组合工艺在焦化废水处理中的工程应用[J].环境科学学报,2007,27(7):1107-1112.
Wei C H, He M H, Wu C F, et al. Engineering application of a biological three-phase fluidized bed A/O² process in coking wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1107-1112.
- [14] 李媛媛,潘霞霞,邓留杰,等. A/O₁/H/O₂ 工艺处理焦化废水硝化过程的实现及其抑制[J].环境工程学报,2010,4(6):1231-1237.
Li Y Y, Pan X X, Deng L J, et al. Achievement and inhibition of nitrification in coking wastewater treatment by A/O₁/H/O₂ processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(6): 1231-1237.
- [15] 黄会静,韦朝海,吴超飞,等.焦化废水生物处理 A/O/H/O 工艺中氰化物的去除特性[J].化工进展,2011,30(5):1141-1146.
Huang H J, Wei C H, Wu C F, et al. Characteristics of cyanide degradation in A/O/H/O coking wastewater treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5): 1141-1146.
- [16] 左晨燕,何苗,张彭义,等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究[J].环境科学,2006,27(11):2201-2205.
Zuo C Y, He M, Zhang P Y, et al. Study on Fenton oxidation cooperated with coagulation of biologically treated coking wastewater [J]. Environmental Science, 2006, 27(11): 2201-

- 2205.
- [17] 帅伟, 吴艳林, 胡芸, 等. 焦化废水生物处理尾水的活性炭吸附及条件优化研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1201-1207.
- Shuai W, Wu Y L, Hu Y, *et al.* Research on activated carbon adsorption of biologically treated coking wastewater and its condition optimization [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(6): 1201-1207.
- [18] 李登勇, 潘霞霞, 吴超飞, 等. 氧化/吸附/混凝协同工艺处理焦化废水生物处理出水的过程及效果分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1719-1725.
- Li D Y, Pan X X, Wu C F, *et al.* Process and effectiveness analysis of treatment of biologically treated coking wastewater by oxidation/adsorption/coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(8): 1719-1725.
- [19] Macherzyński B, Włodarczyk-Makuła M, Nowacka A. Desorption of PAHs from solid phase into liquid phase during co-fermentation of municipal and coke sewage sludge[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(19-21): 3859-3870.
- [20] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C, *et al.* Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: second edition[M]. Boca Raton: CRC Press, 2006. 617-919.
- [21] Fatone F, Di Fabio S, Bolzonella D, *et al.* Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: an overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs) [J]. Water Research, 2011, 45(1): 93-104.
- [22] Ozaki N, Takamura Y, Kojima K, *et al.* Loading and removal of PAHs in a wastewater treatment plant in a separated sewer system [J]. Water Research, 2015, 80: 337-345.
- [23] Qiao M, Qi W X, Liu H J, *et al.* Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant [J]. Water Research, 2014, 52: 11-19.
- [24] Liu J J, Wang X C, Fan B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5305-5311.
- [25] 林柱东, 韦朝海, 梁丽琨, 等. 焦化废水厌氧生物降解影响因素的识别[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3316-3326.
- Lin Z D, Wei C H, Liang L K, *et al.* Anaerobic biodegradation of coking wastewater: establishing the impact factors[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9): 3316-3326.
- [26] Zhao J L, Jiang Y X, Yan B, *et al.* Multispecies acute toxicity evaluation of wastewaters from different treatment stages in a coking wastewater-treatment plant[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(9): 1967-1975.
- [27] Zhu S, Wu H Z, Wei C H, *et al.* Contrasting microbial community composition and function perspective in sections of a full-scale coking wastewater treatment system [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(2): 949-960.
- [28] Sahariah B P, Anandkumar J, Chakraborty S. Treatment of coke oven wastewater in an anaerobic-anoxic-aerobic moving bed bioreactor system[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(31): 14396-14402.
- [29] Zhang W H, Wei C H, Fen C H, *et al.* Coking wastewater treatment plant as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the atmosphere and health-risk assessment for workers [J]. Science of the Total Environment, 2012, 432: 396-403.
- [30] 吴海珍, 曹臣, 吴超飞, 等. 水解/好氧双流化床工艺处理百事可乐生产废水[J]. 中国给水排水, 2010, 26(22): 64-68.
- Wu H Z, Cao C, Wu C F, *et al.* Hydrolysis/Aerobic double fluidized bed process for Pepsi-cola wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(22): 64-68.
- [31] 易欣怡, 韦朝海, 吴超飞, 等. O/H/O 生物工艺中焦化废水含氮化合物的识别与转化[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2190-2198.
- Yi X Y, Wei C H, Wu C F, *et al.* Identification and transformation of nitrogen compounds in coking wastewater during O/H/O biological treatment process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(9): 2190-2198.
- [32] 范丹, 廖建波, 韦聪, 等. 焦化废水处理工程运行能耗的单元解析模型——以 OHO 流化床工艺为例[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3709-3719.
- Fan D, Liao J B, Wei C, *et al.* Unit analytical model of energy consumption during the operation of coking wastewater treatment plant: a case study of OHO fluidized bed process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3709-3719.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Lujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)