

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于δ ¹⁵ N和δ ¹⁸ O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合 As(Ⅲ) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

O_3 -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析

张超¹, 单明皓¹, 许丹宁¹, 古明哲¹, 代蓓蓓², 纪轩², 孙井梅^{1*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 中石化天津分公司水务部, 天津 300271)

摘要: 采用连续流 O_3 -BAC 对华北某石化废水处理厂尾水进行了中试处理实验, 研究了 O_3 氧化对 COD 及 UV_{254} 处理效果的影响, 同时对处理过程中有机物的变化特性及稳定运行 30 d 时 BAC 填料中的微生态环境进行了分析. 结果表明, 在 O_3 接触时间为 40 min, O_3 投加量为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BAC 单元空床停留时间为 1.5 h 条件下, O_3 -BAC 工艺出水 COD 为 $24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均去除率为 40.4%, 相对于单独 BAC 工艺去除率提高 10.0%, UV_{254} 的平均去除率为 55.1%, 且 COD 与 UV_{254} 之间呈一定的相关性, 相关系数 R^2 为 0.89; O_3 氧化后相对分子质量 $<1\times 10^3$ 的比例由尾水中的 69.0% 提高到了 87.0%, O_3 -BAC 工艺中 NPOC 的去除率为 45.8%, 较单独 BAC 工艺提高 23.0%, 且 BAC 单元去除的 NPOC 主要由相对分子质量 $<1\times 10^3$ 的组分所贡献; 经 GC-MS 图谱及有机物统计分析, 经 O_3 氧化后烷烃类、不饱和酯类及酚类等有机物得到明显的去除; O_3 氧化后 BAC 单元的微生态环境得到明显改善, 其中微生物种类(丰度在 1.0% 以上)由 6 种增加到了 11 种. O_3 -BAC 工艺可以有效应用于石化尾水的深度处理中.

关键词: 石化尾水; 深度处理; O_3 -BAC; 相对分子质量; 菌群分析

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4628-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801276

Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O_3 -BAC and Analysis of Consortium Structure

ZHANG Chao¹, SHAN Ming-hao¹, XU Dan-ning¹, GU Ming-zhe¹, DAI Bei-bei², JI Xuan², SUN Jing-mei^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Department of Water Affairs, Tianjin Petrochemical Company of Sinopec, Tianjin 300271, China)

Abstract: The advanced treatment of treated petrochemical water by Ozone-Biological Activated Carbon (O_3 -BAC) was carried out in this study. The effect of O_3 on the removal of Chemical Oxygen Demand (COD) and Spectral Absorption Coefficient (UV_{254}) were investigated. The characteristics of organic matter and the microbial consortium structure of BAC were also investigated at $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of O_3 dosage concentration, 40 min of O_3 single stage contact time and 1.5 h of the empty bed residence time of BAC. Results showed that the effluent COD concentration of O_3 -BAC was $24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ with the removal efficiency of 40.4%. The COD removal efficiency of O_3 -BAC was higher than that for the BAC process. The UV_{254} removal efficiency of O_3 -BAC was 55.1%. Meanwhile, UV_{254} correlated with COD with a correlation coefficient of 0.89. The percentage of dissolved organic matters with relative molecular weight less than 1×10^3 increased from 69.0% to 87.0% after O_3 oxidation. The NPOC removal efficiency of O_3 -BAC (45.8%) was higher than that of the BAC process (23.0%). The NPOC removal efficiency of the BAC unit was mainly achieved by reduction of dissolved organic matters with relative molecular weight less than 1×10^3 . GC-MS analysis results showed that organic substances such as alkanes, unsaturated esters, and phenols had been removed by O_3 oxidation. The micro ecological environment of the BAC unit had been significantly improved after O_3 oxidation, and the genera with relative abundance over 1.0% increased from 6 to 11. The combined O_3 -BAC system can be applied to the advanced treatment of petrochemical treated water.

Key words: treated petrochemical water; advanced treatment; O_3 -BAC; relative molecular weight; consortium structure

石油化工废水(石化废水)种类繁多、成分复杂、污染物浓度较高、部分有机物具有生物或环境毒性、可生化性较差且水质水量波动大,属于较难处理的工业废水,对环境污染十分严重^[1,2]. 石化废水处理厂尾水可生化性较差,主要为结构复杂、难被生物降解,且具有一定的生物毒性的有机污染物^[3,4]. 目前我国对环境保护日渐重视,其中天津市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB

12599-2015)将 COD 排放浓度限值定为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可见,亟需开发适当的深度处理技术,通过提升二级处理工艺的效能以提高出水水质,来满足排放要求.

收稿日期: 2018-01-30; 修订日期: 2018-03-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07203-011)

作者简介: 张超(1990~),男,博士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: 15690327278@163.com

* 通信作者, E-mail: jmsun@tju.edu.cn

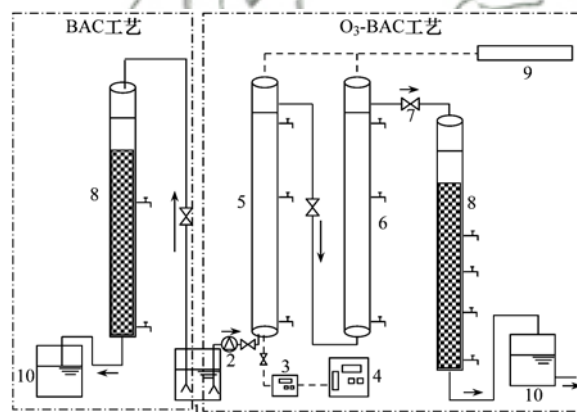
石化废水处理厂尾水中对 COD 贡献较大的多为含不饱和键、难被生物降解的有毒有机物及部分溶解性微生物产物, 这些物质具有很强的环境毒性. 直接采用传统的生化深度处理工艺, 如曝气生物滤池等, 很难有效大幅度提高出水水质^[5]. 目前主要的石化废水深度处理技术包括: 超滤-反渗透^[6]、混凝-沉淀-过滤^[7]、Fenton 氧化^[3]、O₃ 氧化和活性炭吸附^[8,9]等. 采用超滤-反渗透工艺对石化废水进行深度处理, 出水水质好, 但是成本较高; 混凝-沉淀-过滤工艺具有技术成熟、原理简单、可操作性强和成本低, 但工艺对溶解性有机物处理效果有限, 易造成二次污染; Fenton 氧化工艺具有反应迅速、氧化彻底、所需构筑物简单和占地面积小等特点, 然而, Fenton 工艺在研究过程中通常都需要通过投加化学药剂调节处理废水的 pH, 不仅增加了工艺的复杂性, 同时也提高了处理成本. O₃ 具有极强的氧化性能, 既具有将一些小分子有机物直接矿化, 还具有能将环烷烃类、长链醛酮类、长链酯类等难降解大分子物质降解为毒性小的小分子有机物, 从而有效地提高石化尾水的可生化性^[10]. 虽然 O₃ 氧化特性明确、技术成熟, 但是由于 O₃ 在水处理中利用率较低, 且其氧化性能有限, 无法将石化废水中难降解有机物完全矿化为 CO₂ 和 H₂O, 致使必须加大用量才能有效降低污染物浓度, 导致处理成本较高, 因此在大多数情况下, O₃ 更适宜与生化处理技术配合使用, 以达到进一步去除石化废水中有机物的目的. O₃-BAC 工艺是先利用臭氧的氧化作用将难降解有机物氧化成易被微生物利用的有机物, 再利用 BAC 单元生物活性炭进行吸附及微生物降解, 共同去除有机污染物的物化-生化处理工艺. 该工艺具有吸附作用强、去除效率高、成本低及操作简单等优点, 在废水深度处理工艺中已被广泛引用^[8,9].

尽管近年来对于 O₃-BAC 工艺研究已逐渐成熟, 但对于 O₃-BAC 工艺深度处理石化尾水的机制探讨还不够深入, 尤其是对于 O₃ 氧化前后对 BAC 单元的微生态环境的影响研究得还不多. 基于以上研究背景, 本实验以华北某石化企业污水处理厂尾水作为研究对象, 采用 O₃-BAC 工艺进行污水处理厂尾水的深度处理. 分别从 O₃ 氧化前后水质变化特性及分子生物学角度分析 O₃-BAC 工艺深度处理石化尾水机制. 同时, 探讨了 O₃ 氧化前后水质变化对 BAC 单元微生态环境影响, 以期 O₃-BAC 工艺用于石化废水尾水深度处理提供理论依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 中试实验装置及运行参数

整体实验装置主要由两个工艺组成, 分别是 BAC 工艺和 O₃-BAC 工艺, 装置示意图如图 1 所示. 通过两个工艺对比分别考察了 O₃ 氧化对石化尾水中污染物特征及 BAC 单元中微生态环境的影响. 其中, O₃ 发生器选用 3S-A10 型 O₃ 发生器(北京同林高科科技有限责任公司), 以氧气作为气源, O₃ 产量最大为 10 g·L⁻¹, 进气流量为 1 L·min⁻¹. O₃ 浓度测定仪选用 3S-J5000 型气态 O₃ 浓度测定仪(北京同林高科科技有限责任公司). O₃ 接触柱及 O₃ 缓冲柱主体材质均为有机玻璃, 有效高度均为 2.5 m, 内径均为 200 mm, O₃ 接触柱底部设置钛合金 O₃ 曝气盘. O₃ 尾气由内部填充有活性炭的破坏器分解破坏. BAC 柱主体材质为有机玻璃, 填料为石油化工专用果壳活性炭(冀北燕山活性炭有限公司), 粒径 2~4 mm, 活性炭层有效高度为 2.5 m, 内径为 200 mm. 前期实验优化了 O₃ 投加量、停留时间及生物活性炭柱运行条件分别为: O₃ 接触时间为 40 min, O₃ 投加量为 20 mg·L⁻¹, BAC 单元空床停留时间为 1.5 h.



1. 进水箱; 2. 提升泵; 3. O₃ 浓度测定仪; 4. O₃ 发生器; 5. O₃ 接触柱; 6. O₃ 缓冲柱; 7. 流量计; 8. BAC 柱; 9. O₃ 尾气破坏器; 10. 出水箱

图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

1.2 实验用水

本实验用水为华北某石化综合污水处理厂净化车间生化处理尾水, 该净化车间的设计运行能力为 1.32 万 m³·d⁻¹, 进水主要为炼油常减压电脱盐废水, 车间污水处理主要工艺是二级气浮-二级曝气工艺, 出水基本满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)的要求. 实验进水水质如表 1 所示.

表 1 实验装置进水水质

Table 1 Influent water quality

指标	COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	pH
数值	32.6~46.1	2.9~4.5	1.0~4.6	19.2~36.4	6.7~8.7
均值	39.0	3.8	2.7	31.2	8.0

1.3 分析方法

GC-MS 测试方法: 水样预处理采用李文锦^[11]的研究方法, 之后经 GC-MS 联用仪定性分析 (Agilent 7890A-5975C, 美国安捷伦科技有限公司), 所测得图谱与 NIST 质谱图数据库进行对比获得样品信息. 毛细色谱柱采用 HP-5 MS 型. 升温程序为: 初始温度 60℃ 保持 3 min, 以 8℃·min⁻¹ 的速率升温至 300℃, 保持 3 min, 共计 36 min; 溶剂延迟时间: 6 min; 进样口温度: 260℃; 载气: 高纯氮气 (>99.999%); 载气流速: 0.7 mL·min⁻¹, 分流比 1:1; 进样量: 1 μL; 检测器温度: 300℃; 质谱电离方式为电子轰击源; 离子源温度: 230℃, 四级杆温度: 150℃, EI 源为 70 eV, 扫描所示. 此外, 经 GC-MS 分析, 水中含有烃类和脂肪酸类等物质 22 种.

溶解性有机物相对分子量截留分布: 采用 Models 8050 超滤杯 (美国 Millipore 公司), 超滤杯有效容积 50 mL, 有效过滤面积 1.77×10⁻³ m², 内置磁力搅拌装置, 采用压力为 0.1 MPa 高纯氮气加压. 将水样调至中性, 经 0.45 μm 滤膜过滤, 滤后水样依次经截留相对分子量分别为 100×10³、30×10³、10×10³、5×10³ 和 1×10³ 的 Millipore 新型再生纤维素膜, 采用并联方式超滤. 分别测定各组分的 NPOC, 以各组分 NPOC 占未超滤组分 NPOC 的百分比确定各组分的质量分数.

菌群结构分析: BAC 填料上生物膜 (0.5 g) 的菌群结构基于 16S rDNA 基因的 V3~V4 区 DNA 序列 PCR 扩增与高通量测序技术进行分析, 所用扩增引物分别为 338F (ACTCCTACGGGAGGCAGCAG) 和 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT) (北京奥维森基因科技有限公司)^[12]. 使用 Usearch 软件 (版本 8.1.1831) 进行 OTU 聚类, 聚类标准为 97% 相似, 基于前述 OTU 聚类结果, 调用 Mothur 软件 (版本 1.30.1), 计算各个样品 Shannon 指数、Chao1 指数、ACE 指数、Simpson 指数、盖度. 采用 RDPclassifier 软件 (版本 2.12) 将前述各样品合格序列进行物种分类操作, 阈值设置为 0.8, 低于该阈值的分类结果被划归为 unclassified 一类. 分类完成后采用自写 perl 脚本统计各物种门和属比例并绘制

柱状图.

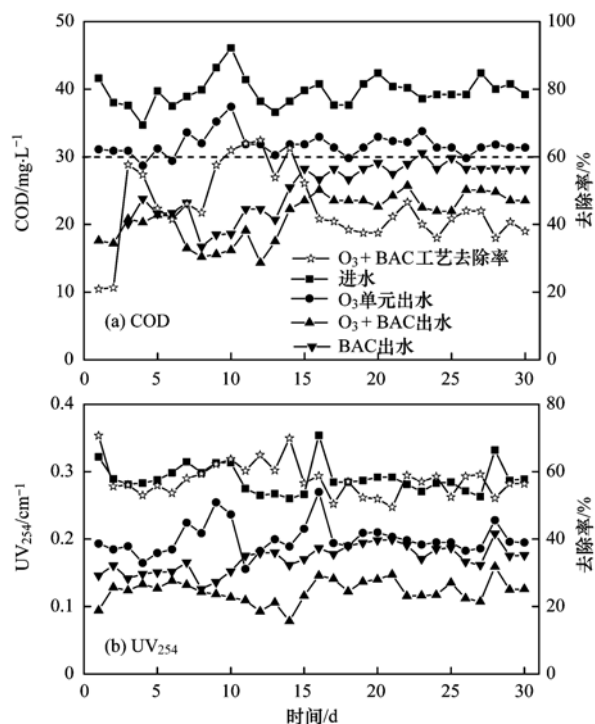
其他分析方法: O₃ 发生器产气及 O₃ 尾气的浓度利用 3S-J5000 型气相 O₃ 浓度检测仪在线测定 (测量范围 0.001~800 mg·L⁻¹, 精度 0.001 mg·L⁻¹), O₃ 柱出水中的 O₃ 浓度采用 FIX550-DO3-W 型液相 O₃ 浓度检测仪测定 (测量范围 0.5~20 mg·L⁻¹, 精度 0.01 mg·L⁻¹), 两种仪器在测试前先通过碘量法^[13]进行校准; COD 采用重铬酸钾法测定 (HJ 828-2017); UV₂₅₄ 采用分光光度法测定 (GB/T 5750.11-2006); NPOC 采用 TOC-L 分析仪测定 (HJ 501-2009); TN 采用凯氏定氮法 (HJ 717-2014); NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法 (GB 7479-87); BOD₅ 采用稀释接种法 (GB 7488-1987); pH 采用玻璃电极检测法 (GB/T 6920-1986).

2 结果与讨论

2.1 COD 及 UV₂₅₄ 的去除

为解决单纯 O₃ 氧化矿化度不高, 中间产物致使出水 COD 浓度较高的问题, 在 O₃ 氧化预处理单元后连接 BAC 单元. O₃ 氧化后生成的小分子更易被活性炭吸附, 并最终由附着在其上的微生物所降解, 此外活性炭层还具有一定的过滤作用, 既具备化学氧化的有效性, 又有生物处理的经济性. O₃-BAC 工艺对石化污水处理厂尾水 COD 及 UV₂₅₄ 去除的影响如图 2 所示.

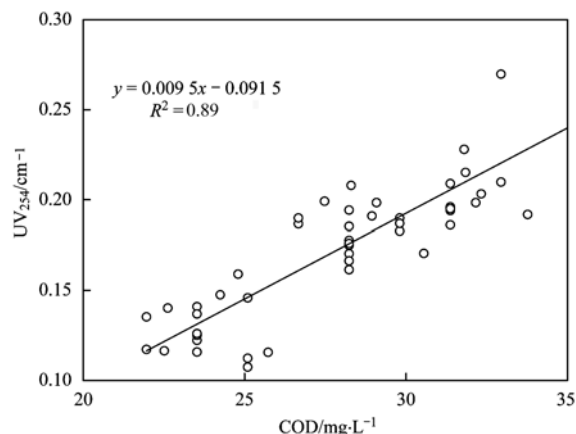
由图 2(a) 可知, 进水 COD 浓度在 40 mg·L⁻¹ 左右, O₃ 预处理单元出水 COD 浓度约 32 mg·L⁻¹, 经过 O₃ 处理单元的处理, COD 约去除 8 mg·L⁻¹, 水质可生化性由 0.09 提高到了 0.28. Schepper 等^[14]的研究表明 O₃ 不仅可以将难降解、大分子有机物氧化为易降解、小分子有机物, 同时还可以通过化学氧化的方式氧化部分 COD. 尾水经 O₃ 氧化后, 通过 BAC 单元, 前 13d 由于反应器活性炭的吸附作用, 去除了大量的 COD, 出水稳定在 17 mg·L⁻¹ 左右, 而随着活性炭吸附能力下降, BAC 单元的出水 COD 增加到 24 mg·L⁻¹ 左右, 并趋于稳定. 相对于单独 BAC 单元出水 COD 下降了 4.6 mg·L⁻¹, 由此证明 O₃ 氧化可发挥预处理的作用,

图2 O₃-BAC 工艺对 COD 及 UV₂₅₄ 的去除情况Fig. 2 Effects of O₃-BAC on the COD, UV₂₅₄ removal

有效改善废水的可生化性, 提高后续 BAC 处理单元对 COD 的去除效率. 装置稳定后 O₃-BAC 工艺对 COD 的去除率为 40.4%, 相对于单独 BAC 工艺去除率提高 10.0%, 其中 O₃ 氧化对 COD 去除的贡献率为 49.0%, BAC 处理单元对 COD 去除的贡献率为 51.0%, 可见 O₃ 氧化效果已较为充分.

UV₂₅₄ 可有效地表征石化废水中难降解有机物(酚类、芳香醛、多环芳烃等含苯环及共轭键结构物质)在废水中的浓度^[3,15]. O₃-BAC 工艺对石化污水处理厂尾水 UV₂₅₄ 的去除效果如图 2(b) 所示. 从中可知, 进水 UV₂₅₄ 的平均值为 0.290 cm⁻¹, 稳定后 O₃ 氧化单元出水 UV₂₅₄ 的平均值为 0.198 cm⁻¹, BAC 生化处理出水 UV₂₅₄ 的平均值为 0.129 cm⁻¹. 装置稳定后 O₃-BAC 工艺对 UV₂₅₄ 的去除率为 55.1%, 其中 O₃ 氧化的贡献率为 57.0%, BAC 的贡献率为 43.0%, O₃ 氧化是去除 UV₂₅₄ 的主要单元^[16]. 此外, 石化污水处理厂尾水 UV₂₅₄ 经 O₃ 预氧化后已经明显降低, 大多数有机物的不饱和键结构被破坏, O₃ 预氧化起到了改善有机物结构的作用.

有研究表明^[17,18], UV₂₅₄ 与 COD 有一定的相关性, UV₂₅₄ 值越小, 可生化性就越强, 水中复杂有机物分解及去除效果就越好. 对本实验数据进行 COD 与 UV₂₅₄ 之间离散关系分析如图 3 所示, 并得出相关系数为 0.89, 说明 COD 与 UV₂₅₄ 之间具有强相关性.

图3 COD 与 UV₂₅₄ 之间离散关系Fig. 3 Relationship between COD and UV₂₅₄

2.2 O₃-BAC 工艺对废水分子量分布的影响

O₃ 投加主要是通过改变水质的有机物分子量分布, 使大分子、难降解有机物转化为低分子有机物, 同时提高水质的可生化性, 图 4 为不同工艺对石化污水处理厂尾水相对分子量分布的影响.

由图 4(a) 可得, 单独 BAC 工艺对于有机物的相对分子量分布没有太大影响, 其可生化性并没有得到很大的改善, 而对于经过 O₃ 氧化的 O₃ 单元及 O₃-BAC 工艺的出水水质中的分子量分布有较大的改变. 其中, 相对分子量 < 1 × 10³ 的比例由进水的 69.0% 分别提高到了 87.0% (O₃ 出水) 和 82.0% (O₃-BAC 出水), O₃ 氧化主要起到将相对分子量 > 1 × 10³ 的难降解有机物转化为更易被微生物利用的小分子物质, 同时还可能改变有机物的表面官能团及亲疏水性, 进而增加其被后置的 BAC 单元吸附的作用^[19]. 因此, 在 O₃-BAC 工艺中相对分子量 < 1 × 10³ 的比例较 O₃ 出水单元略低. O₃-BAC 工艺则将二者的优势结合, 对大分子及小分子有机物均有较好的去除效果. 相较于单独 BAC 处理, O₃-BAC 工艺对各级分子量对应的有机物去除率分别提升 10.0%、39.0%、60.0%、56.0%、49.0% 和 59.0%, O₃-BAC 工艺对石化污水处理厂尾水水质改善效果十分明显.

由图 4(b) 可得, NPOC 在 O₃ 单元、单独 BAC 单元和 O₃-BAC 工艺的去除率分别为 27.9%、22.9% 和 45.8%. 其中, O₃ 氧化后 NPOC 各分子量组分都有所减少, 说明 O₃ 不仅可以大分子难降解有机物裂解为小分子有机物, 同时还可以将部分有机物直接矿化为 CO₂ 和 H₂O^[20]. 经 O₃ 氧化后, 在 BAC 单元中主要是相对分子量 < 1 × 10³ 的去除, 其他分子量组分并没有太大变化. 因此, 在

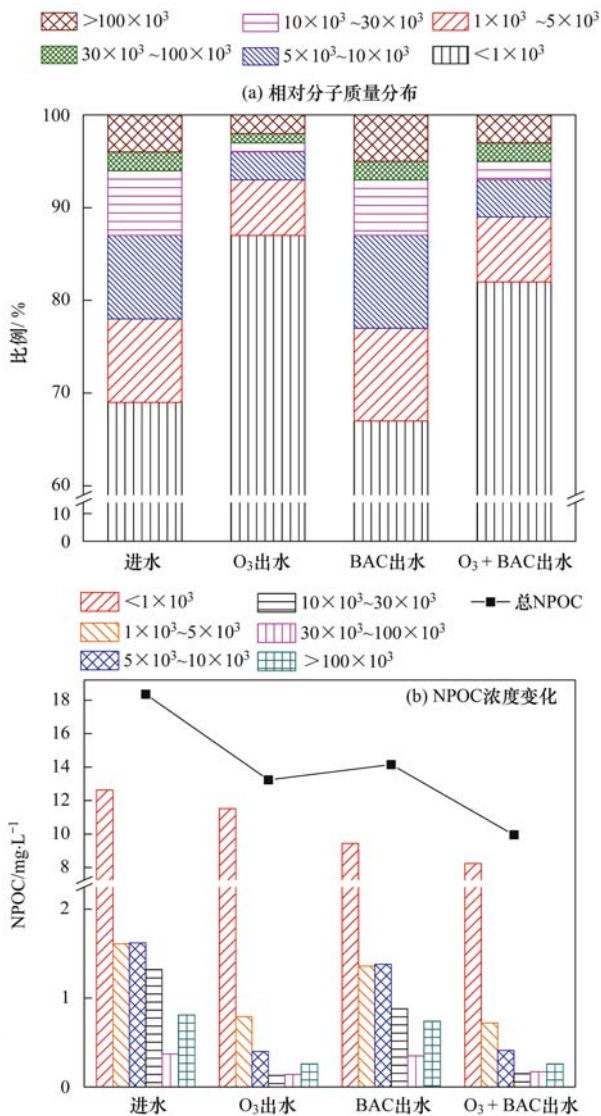


图4 不同工艺对石化尾水相对分子质量分布比例及 NPOC 浓度的影响

Fig. 4 Relative molecular weight distribution and NPOC variations in petrochemical treated water after different treatment processes

BAC 单元, 总 NPOC 去除主要由相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的去除所贡献, 约贡献 99%^[21].

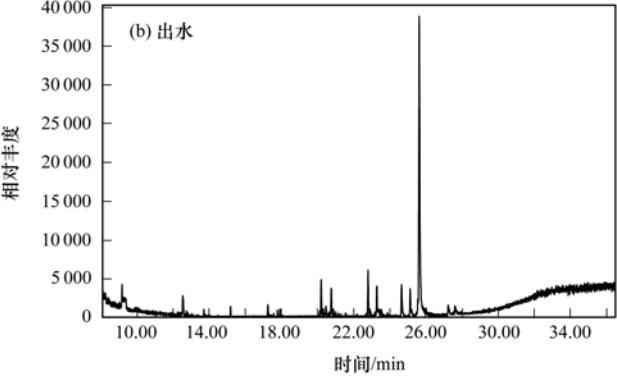
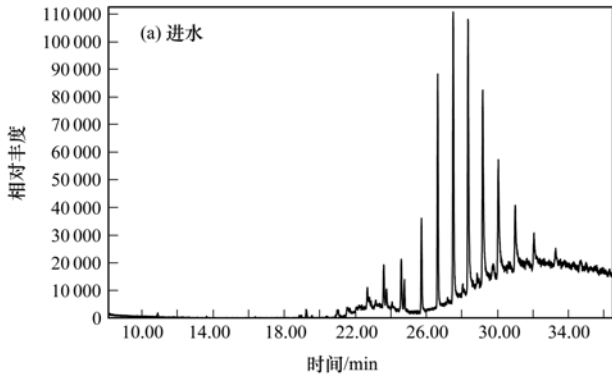


图5 O₃-BAC 工艺前后出水 GC-MS 谱图

Fig. 5 GC-MS spectrogram of the O₃-BAC treatment system effluent and influent

2.3 特征污染物种类分析

进一步对 O₃ 氧化前后的水质进行了 GC-MS 仪定性分析, 其气相色谱图如图 5 所示. 经 O₃ 氧化后, 峰的数量及峰高都有明显的下降, 经过对照 MS 数据库分析, 18 min 之前出的峰对应的物质为含量较少的含硅杂质, 除邻苯二甲酸二丁酯外, 其余物质含量较低, 间接验证出水水质改善效果较为理想. 尾水及 O₃ 氧化后出水物质种类及结构的相关信息如表 2 所示. 其中尾水中多为不饱和键有机物约占 55.0%, 主要为烷烃类、不饱和酯类及酚类为主, 这些物质结构复杂, 难被生物降解, 且具有一定的生物毒性. 经 O₃-BAC 工艺处理后这些结构复杂的有机物得到明显的去除, 同时也说明了经 O₃-BAC 工艺处理后出水水质得到明显改善.

2.4 O₃ 氧化对 BAC 单元微生态环境的影响

石化尾水中含有大量的难降解, 毒性的有机物, 分别对 O₃ 氧化后及单独 BAC 填料中微生物进行 16S rDNA 测定, 考察 O₃ 氧化对于 BAC 填料中微生态环境的影响. 表 3 为 BAC 工艺与 O₃-BAC 工艺中 BAC 内生物膜样品的测序结果. 其中丰富度指数 Chao1 是估计群落中含有 OUT 数目的指数, 生态学中常用来估计物种总数. 多样性指数 Shannon 用来估计群落中 OUT 多样性高低的群落多样性指数, Shannon 值越大说明群落多样性越高. 从表 3 数据可以看出, BAC 工艺与 O₃-BAC 工艺中微生物的物种多样性相差并不大, 说明 O₃ 的投加, 对于 BAC 柱中微生物的物种多样性影响并不大. 通过前期的实验得出, 在 O₃ 接触时间为 40 min, 投加量为 20 mg·L⁻¹ 时, 臭氧的利用率为 100%. 因此, O₃ 并不会进入到 BAC 单元对其微生态环境产生破坏作用.

进一步对微生物物种分别在门、目和属水平的丰度进行了测定. 在门的水平 (图 6), 主要的 8 种

细菌(门)为 Proteobacteria、 Acidobacteria、 Chloroflexi、 Nitrospirae、 Bacteroidetes、 Planctomycetes、 Armatimonadetes 和 Parcubacteria. 其中, Proteobacteria 和 Acidobacteria 为 BAC 工艺与 O₃-BAC 工艺的共同优势菌门, 两种菌门的总和高达 64.0% 和 73.0%. 然而, 在有 O₃ 条件下 Chloroflexi 和 Nitrospirae 的相对丰度显著减小, 从

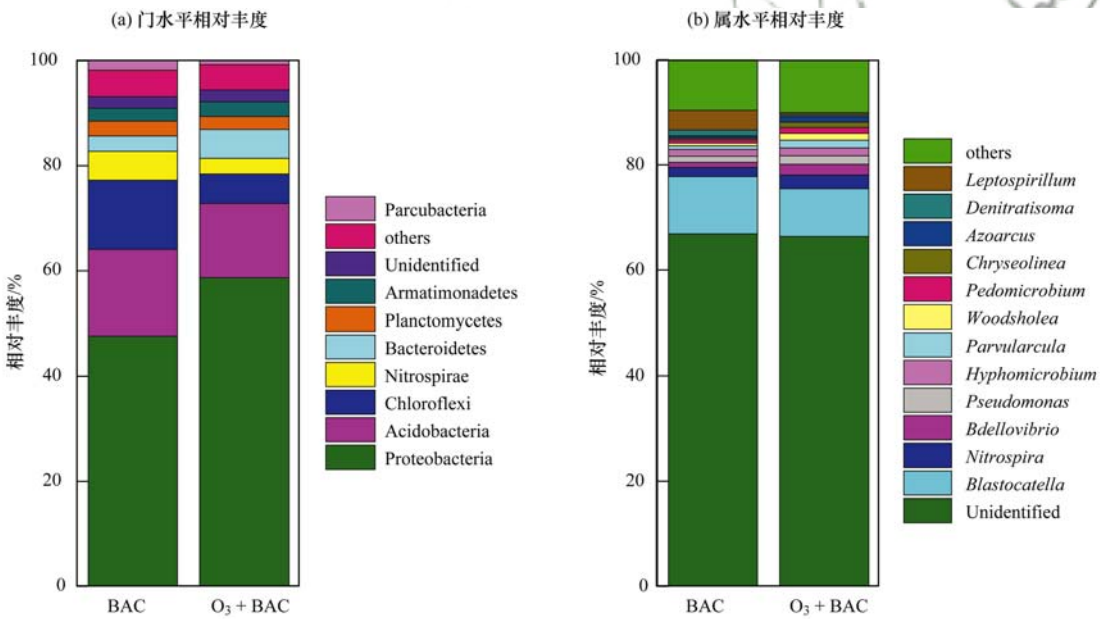
13.2% 减少到了 5.6%. 这可能与 O₃ 将一些大分子、难降解物质转化为易被生物降解的小分子物质有关. 相反, Proteobacteria 与 Bacteroidetes 的丰度分别从 47.7% 增加到 58.7% 和从 2.9% 增加到了 5.5%. 这可能与尾水中毒性有机污染物的减少有关. 为了进一步分析 O₃ 对菌群结构的影响, 分析了菌落结构在属水平上[图 6(b)]的变化情况.

表 2 石化尾水 O₃-BAC 处理前后主要有机物统计情况

Table 2 Numbers and types of organics in the O ₃ -BAC treatment system effluent and influent when applied to petrochemical treated water								
项目	杂环	氮杂萘、吡啶	不饱和和链酯	苯基酯	链烷烃	酚类	环烃醇	醚醇
进水	2	2	4	2	9	1	1	1
O ₃ 出水	0	0	0	1	3	0	0	0

表 3 细菌种群多样性指数特征

Table 3 Characteristics of bacterial community diversity based on diversity indices					
工艺	序列数	聚类单元数	Shannon 指数	盖度	Chao1 指数
BAC	31260	459	7.087	0.998	459
O ₃ -BAC	18592	438	7.077	0.998	453



仅列出大于 1.0% 的数据

图 6 BAC 和 O₃-BAC 生物群落的相对丰度

Fig. 6 Bacterial community and relative abundance of reactors in BAC and O₃-BAC

属水平上, 未经 O₃ 氧化的 BAC 填料微生物中丰度在 1.0% 以上的主要有 6 种菌, 分别包括 *Blastocatella*、 *Leptospirillum*、 *Nitrospira*、 *Hyphomicrobium*、 *Pseudomonas* 和 *Denitratisoma*. 而经过 O₃ 氧化后, 丰度在 1.0% 以上的微生物有 11 种菌, 分别为 *Blastocatella*、 *Nitrospira*、 *Bdellovibrio*、 *Pseudomonas*、 *Hyphomicrobium*、 *Parvularcula*、 *Woodsholea*、 *Pedomicrobium*、 *Chryseolinea* 和 *Azoarcus*. 其原因在于 O₃ 氧化前的石化尾水中含有

大量有毒物质(图 5)抑制了微生物的生长, 在经 O₃ 氧化后水质明显改善, 主要微生物种类明显增加^[22]. 结果表明 O₃ 氧化后可以改善水质进而改善 BAC 单元的微生态环境.

同时, 硝化螺菌属 *Nitrospira*、 *Hyphomicrobium* 和假单胞菌 *Pseudomonas* 的丰度均有所增加, 而 *Blastocatella*、 *Denitratisoma* 和 *Leptospirillum* 的丰度有所减少. 其中, 硝化螺菌属 *Nitrospira* 是硝化细菌的一种, 氧化亚硝酸盐生成硝酸盐, 在氧化亚硝酸

盐过程中获得能源,石化废水具有一定的生物毒性,尤其是对于硝化细菌的抑制作用较为明显,经 O_3 氧化后石化尾水水质得到改善,因此 BAC 单元中硝化细菌的丰度会有所增加,从 1.7% 增加到了 2.6%^[22,23]。假单胞菌 *Pseudomonas* 可通过生物吸附及生物降解作用去除广范围的有机物,如酚、对硝基酚、菲、苯及其他石油烃类,如正烷烃、芳香烃和多环芳烃^[24,25]。经 O_3 氧化的 BAC 单元填料上丰度由 1.2% 增加到 1.6%。*Hyphomicrobium* 既是烃类降解菌也是反硝化细菌,在经 O_3 氧化的 BAC 单元填料上丰度由 1.2% 增加到 1.5%^[23,26]。假单胞菌 *Pseudomonas* 与菌 *Hyphomicrobium* 的增加都说明石化尾水具有一定的毒性作用,而经过臭氧氧化后水质得到改善,水质毒性下降。*Blastocatella* 是一种缺氧的化能异养菌,并且具有严格的呼吸代谢类型,因此在 O_3 存在时丰度从 10.9% 减少到 9.1%^[23]。

3 结论

(1) O_3 -BAC 工艺出水 COD 为 $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均去除率为 40.4%, 相对于单独 BAC 工艺去除率提高 10%, UV_{254} 的平均去除率为 55.1%, 出水水质满足设计标准, 该工艺可作为该厂石化尾水深度处理工艺。同时得出 COD 与 UV_{254} 之间具有强相关性, 相关系数 R^2 为 0.89。

(2) O_3 氧化后相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的比例由 69.0% 提高到了 87.0%, O_3 -BAC 工艺中 NPOC 的去除率为 45.8%, 较单独 BAC 工艺提高 23.0%, 且 BAC 单元的 NPOC 主要由相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的组分减少所贡献, 表明 O_3 氧化将大分子物质降解成小分子物质, 且小分子物质主要在 BAC 单元进行去除。

(3) O_3 氧化后烷烃类、不饱和酯类及酚类等有毒性难降解有机物得到明显去除, 石化尾水水质得到改善, BAC 单元的微生物种类(丰度在 1% 以上)由 6 种增加到了 11 种, 其中 *Nitrospira*、*Hyphomicrobium* 和 *Pseudomonas* 的丰度均有所增加, 表明 O_3 氧化可以改善 BAC 单元的微生态环境从而提高有机物的去除。

参考文献:

- [1] Hodges A, Fica Z, Wanlass J, *et al.* Nutrient and suspended solids removal from petrochemical wastewater via microalgal biofilm cultivation[J]. *Chemosphere*, 2017, **174**: 46-48.
- [2] Siddique M N I, Munaim M S A, Wahid Z A. Role of hydraulic retention time in enhancing bioenergy generation from petrochemical wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **133**: 504-510.
- [3] 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
Wang Y, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Treatment of petrochemical treatment plant secondary effluent by fenton oxidation[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- [4] 刘明国, 吴昌永, 周岳溪, 等. 臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 651-656.
Liu M G, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Treatment of petrochemical secondary effluent by ozone-biological aerated filter[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 651-656.
- [5] Wu C Y, Gao Z, Zhou Y X, *et al.* Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation - biological aerated filter[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, **90**(3): 543-549.
- [6] Zheng D J, Cai W B, Wang T, *et al.* Pilot-scale integrated membrane system for the treatment of acrylonitrile wastewater[J]. *Desalination*, 2015, **357**: 215-224.
- [7] Verma S, Prasad B, Mishra I M. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 1055-1064.
- [8] Lin C K, Tsai T Y, Liu J C, *et al.* Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and bac advanced treatment system[J]. *Water Research*, 2001, **35**(3): 699-704.
- [9] 张菊萍, 陆少鸣, 徐烜, 等. 臭氧-生物活性炭净水工艺处理苯酚污染的应急效果及影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(6): 2745-2749.
Zhang J P, Lu S M, Xu H, *et al.* Phenol pollution emergency treatment and influencing factors of O_3 -BAC process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(6): 2745-2749.
- [10] Ahmadi M, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, *et al.* Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using $PAC@Fe^{II}Fe_2O_4$: optimization, mechanisms and biodegradability studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **177**: 293-303.
- [11] 李文锦. 石化废水中特征污染物的固相萃取-GC/MS 法测定研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
Li W J. Determination of particular pollutants in petrochemical wastewater by solid-phase extraction followed by GC/MS[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.
- [12] Tang Y Q, Li M, Zou Y A, *et al.* Mechanism of aerobic denitrifiers and calcium nitrate on urban river sediment remediation[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, **126**: 119-130.
- [13] 石晓荣, 朱天宇, 陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. *河海大学常州分校学报*, 2007, **21**(1): 48-52.
Shi X Y, Zhu T Y, Chen J C. The methods of measuring ozone concentration in water[J]. *Journal of Hohai University Changzhou*, 2007, **21**(1): 48-52.
- [14] De Schepper W, Dries J, Geuens L, *et al.* Conventional and (eco) toxicological assessment of batch partial ozone oxidation and subsequent biological treatment of a tank truck cleaning generated concentrate[J]. *Water Research*, 2009, **43**(16): 3545-3555.

- 4037-4049.
- [15] Chen X, Hung Y C. Predicting chlorine demand of fresh and fresh-cut produce based on produce wash water properties[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, **120**: 10-15.
- [16] Yu W Z, Zhang D Z, Graham N J D. Membrane fouling by extracellular polymeric substances after ozone pre-treatment: variation of nano-particles size[J]. *Water Research*, 2017, **120**: 146-155.
- [17] 陈梅芹, 吴景雄. UV₂₅₄ 在炼油废水深度处理中的效果预测[J]. *工业水处理*, 2008, **28**(2): 64-66.
Chen M Q, Wu J X. Discussion on UV₂₅₄ as a predictive index of advance treatment effect for refinery wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, **28**(2): 64-66.
- [18] Aghili F, Ghoreyshi A A, Rahimpour A, *et al.* Enhanced treatment of pretreated sour whey by PAC adsorption/membrane process[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2016, **99**: 80-85.
- [19] 陈妍清. 臭氧生物活性炭工艺去除污染物的特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
Chen Y Q. Special research on the removal pollutant by ozonation and BAC filtration[D]. Nanjing: Southeast University, 2006.
- [20] 董秉直, 张佳丽, 何畅. 臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1837-1844.
Dong B Z, Zhang J L, He C. Influencing factors of assimilable organic carbon (AOC) formation in drinking water during ozonation process[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1837-1844.
- [21] 舒诗湖, 苏定江, 高乃云, 等. 臭氧生物活性炭工艺对不同分子量有机物去除效果的研究[A]. 2005 年饮用水安全保障技术与管理国际研讨会论文集[C]. 天津: 中国城镇供水协会, 美国国家水研究中心, 2005.
- [22] 王钦祥, 于茵, 周岳溪, 等. 石化废水易降解成分对活性污泥耗氧抑制毒性评价的干扰因素[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(1): 92-98.
Wang Q X, Yu Y, Zhou Y X, *et al.* Interference of activated sludge oxygen uptake toxicity evaluation by readily degradable compositions in petrochemical wastewater[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(1): 92-98.
- [23] Yang Q, Xiong P P, Ding P Y, *et al.* Treatment of petrochemical wastewater by microaerobic hydrolysis and anoxic/oxic processes and analysis of bacterial diversity[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **196**: 169-175.
- [24] 张多英. 生物增强活性炭优势菌群稳定及竞争特征研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Zhang D Y. Study of bacterial community stability and competition of bioenhanced activated carbon process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [25] Peix A, Ramírez-Bahena M H, Velázquez E. The current status on the taxonomy of *Pseudomonas* revisited: an update[J]. *Infection, Genetics and Evolution*, 2018, **57**: 106-116.
- [26] Li G, Huang W, Lerner D N, *et al.* Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil[J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3845-3853.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)