

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径

张杰^{1,2}, 梅宁¹, 刘孟浩¹, 叶雪松², 李冬^{1*}

(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: 在某地下水除铁锰氨水厂, 以中试滤柱开展了低温(5~6℃)、铁锰氨[Fe(Ⅱ) 0~19.26 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 0.52~2.05 mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 0.37~2.59 mg·L⁻¹]净化工艺实验研究, 探究了不同铁锰浓度时氨氮的去除途径。结果表明, 当保持进水锰浓度约为0.6 mg·L⁻¹, 提高进水亚铁浓度时, 随着滤层中铁氧化物的增加, 通过铁氧化物吸附去除的氨氮比例会升高, 通过硝化作用去除的氨氮比例会降低, 且吸附作用先于硝化作用。当保持进水亚铁浓度分别约为8 mg·L⁻¹和11 mg·L⁻¹, 提高进水锰浓度时, 通过吸附去除的氨氮比例并没有随着锰氧化物的增加而增加, 即氨氮的去除途径几乎未发生改变。其原因是, 在滤层前20 cm形成的锰氧化物较少, 对此范围内吸附的氨氮影响较小, 锰氧化物的生成区域集中在滤层的20 cm以下, 而绝大部分氨氮在该区域之前已经通过吸附和硝化作用去除, 该区域中的锰氧化物并没有吸附氨氮。

关键词: 低温; 亚铁; 锰; 氨氮; 吸附; 硝化

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2727-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201912111

Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese

ZHANG Jie^{1,2}, MEI Ning¹, LIU Meng-hao¹, YE Xue-song², LI Dong^{1*}

(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: In a groundwater plant, removal of iron, manganese, and ammonia nitrogen was performed via a purification process using a filter column at a low temperature (5-6℃). Iron, manganese and ammonia [Fe(Ⅱ) 0-19.26 mg·L⁻¹, Mn(Ⅱ) 0.52-2.05 mg·L⁻¹, and NH₄⁺-N 0.37-2.59 mg·L⁻¹] were analyzed to explore the ammonia nitrogen removal efficiency under different iron and manganese concentrations. The results showed that when the concentration of manganese in the inlet water was maintained at approximately 0.6 mg·L⁻¹ and the concentration of ferrous iron in the inlet water was increased, with the increase of iron oxides in the filter layer, the ratio of ammonia nitrogen removed by adsorption of iron oxides increased, while the ratio of ammonia nitrogen removed by nitrification will decreased and adsorption preceded nitrification. When the concentration of ferrous iron in the water was maintained at approximately 8 mg·L⁻¹ and 11 mg·L⁻¹, and the concentration of manganese in the water was increased, the proportion of ammonia nitrogen removed by adsorption did not increase with the increase of manganese oxide, and the removal route of ammonia nitrogen hardly changed. This is because less manganese oxides were formed 20 cm before the filter layer, which had little effect on the ammonia nitrogen adsorbed in this range. The production area of manganese oxides was concentrated below 20 cm of the filter layer, and most ammonia nitrogen was removed by adsorption and nitrification before this area, and the manganese oxides in this area did not adsorb ammonia nitrogen.

Key words: low temperature; ferrous; manganese; ammonia nitrogen; adsorption; nitrification

含铁锰氨地下水在我国东北地区分布广泛^[1~3], 含铁锰氨地下水净化工艺引起了众多研究者的广泛关注, 然而对于氨氮的去除途径说法不一。有研究发现在高铁锰氨地下水净化工艺中, Fe(Ⅱ)氧化形成的铁氧化物会吸附水分子形成α-FeOOH等羟基官能团^[4], 该官能团可以吸附水中氨氮等离子^[5,6]; 也有研究发现在铁锰氨[Fe(Ⅱ) 0.7~1.1 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 0.7~0.9 mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 1.1~3.5 mg·L⁻¹]净化工艺中^[7], 氨氮经硝化和CANON作用去除; 亦有研究发现在低温(5~6℃)铁锰氨[Fe(Ⅱ) 6.5~8.0 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 1.9~2.1

mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 1.4~1.7 mg·L⁻¹]净化工艺中^[8], 水中的氨氮经硝化作用去除^[9]; 此外, 笔者在开展低温高铁锰氨净化工艺实验时发现^[10], 在低温(5~6℃)高铁锰氨[Fe(Ⅱ) 9.2~15.1 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 0.6~1.4 mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 0.9~2.0 mg·L⁻¹]净化工艺中, 氨氮主要经滤层上部的铁锰

收稿日期: 2019-12-16; 修订日期: 2019-12-28

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910005019); 国家自然科学基金项目(51678006)

作者简介: 张杰(1938~), 男, 院士, 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: 2832250910@qq.com
* 通信作者, E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn

氧化物吸附去除,通过硝化作用去除的氨氮较低。

由上述研究分析可知,在铁锰氨净化工艺中氨氮的去除途径可能与进水水质有关,为明晰不同水质条件下氨氮的去除途径,本实验将梯次调节进水水质,探究不同进水铁锰浓度时氨氮的去除途径。鉴于此,笔者在东北某地开展了铁锰氨净化工艺运行实验,在生物滤柱的基础上探究不同进水铁锰浓度时低温铁锰氨净化工艺中氨氮的去除途径,以期工程实践提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验装置如图1,由有机玻璃制成,滤柱内径为200 mm,高为3 000 mm。滤柱采用装填总高度为1 600 mm的双层滤料,上层400 mm为无烟煤成熟滤料,级配为1.0~1.2 mm,下层1 200 mm为锰砂滤料,级配为0.6~1.2 mm,承托层采用厚度为400 mm的鹅卵石,级配为1.2~20.0 mm。

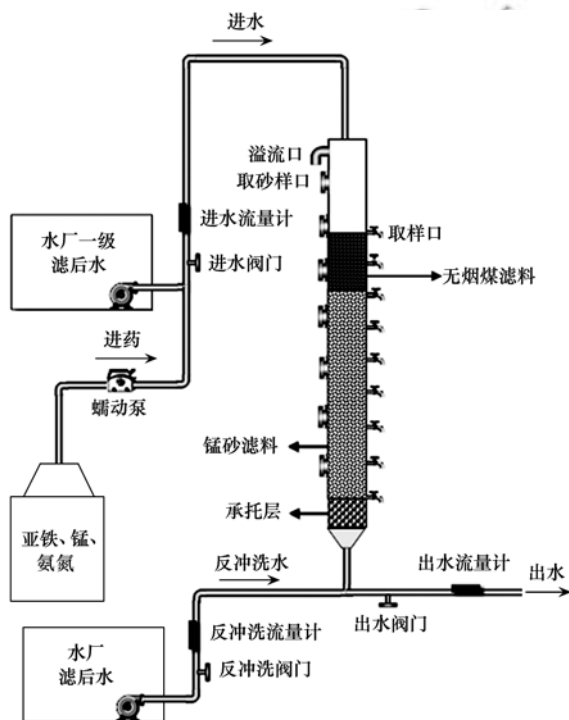


图1 反应器示意

Fig. 1 Diagram of the reactor

1.2 实验水质

以水厂两级生物净化工艺中的一级滤池滤后水与硫酸亚铁(FeSO_4)、硫酸锰(MnSO_4)及硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 配置成的混合液作为实验进水。主要指标如下:水温 $5\sim 6^\circ\text{C}$, $\text{Fe}(\text{II})$ $0\sim 19.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Mn}(\text{II})$ $0.52\sim 2.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+-N $0.37\sim 2.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^--N $0.06\sim 0.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^--N 痕量,高锰酸盐指数痕量,pH为 $6\sim 7$,溶解氧(DO)为

$10.0\sim 10.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验方法

以 $2.0\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 运行,反冲洗周期1 d,反冲洗流量 $600\sim 800\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,反冲洗历时 $3\sim 4\text{ min}$,反冲洗14 h后检测水样。在低温($5\sim 6^\circ\text{C}$)铁锰氨 $[\text{Fe}(\text{II})$ $0\sim 19.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Mn}(\text{II})$ $0.52\sim 2.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 NH_4^+-N $0.37\sim 2.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$]出水达标并稳定超过7 d,即视为运行成功^[1, 11],而后逐步调节进水浓度,探究低温铁锰氨生物净化工艺中氨氮去除途径。

1.4 检测方法

$\text{Fe}(\text{II})$:二氮杂菲分光光度法; $\text{Mn}(\text{II})$:过硫酸铵分光光度法; NH_4^+-N :纳氏试剂比色法; NO_2^--N :N-(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^--N :紫外分光光度法;化学需氧量:高锰酸盐指数(酸法);DO、pH和水温:便携式测定仪(Qxi 315i-WTW)。

成熟滤料吸附性能检测参照研究^[10]:从滤柱取砂样口10、20、60、100和140 cm处取滤料各5 g,用去离子水洗净后,置入高压灭菌器(新华LMQ.C型立式灭菌器),于 120°C 灭活2 h取出备用。称取上述位置的灭活滤料各0.1 g,分别置于500 mL具塞锥形瓶中进行氨氮吸附实验。锥形瓶中分别加入250 mL浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+-N 溶液,以 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在 25°C 恒温振荡12 h后,取上清液用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测溶液氨氮浓度,重复实验2次。

反冲洗泥吸附性能检测参照文献^[10]:滤柱成熟后,取反冲洗泥水250 mL,向其加入500 mL浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液并充分混合,分别测反冲洗泥水、氨氮溶液与反冲洗泥水混合2 min、氨氮溶液与反冲洗泥水混合1 d后混合液中氨氮、亚氮和硝氮浓度,为避免铁锰泥杂质对测样的干扰,各组水样均用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测试溶液的“三氮”浓度,重复实验2次。

2 结果与讨论

2.1 低温铁锰氨净化工艺运行

2.1.1 进出水铁锰氨的变化情况

进出水铁锰氨浓度变化如图2。亚铁在生物滤柱中主要通过化学接触氧化作用去除^[12, 13],而锰在生物滤柱中主要通过生物作用去除^[1],由图2(a)可知,在运行过程中出水总铁和出水锰均能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中对总铁和锰的限值要求。由图2(b)可知,在整个过程中出水氨氮浓度亦均能满足标准中对氨氮的限值要求,且由图2(c)可知,在整个过程中出水硝氮浓度均远大于进水硝氮浓度,由此表明,在此滤柱中氨氮能较好地

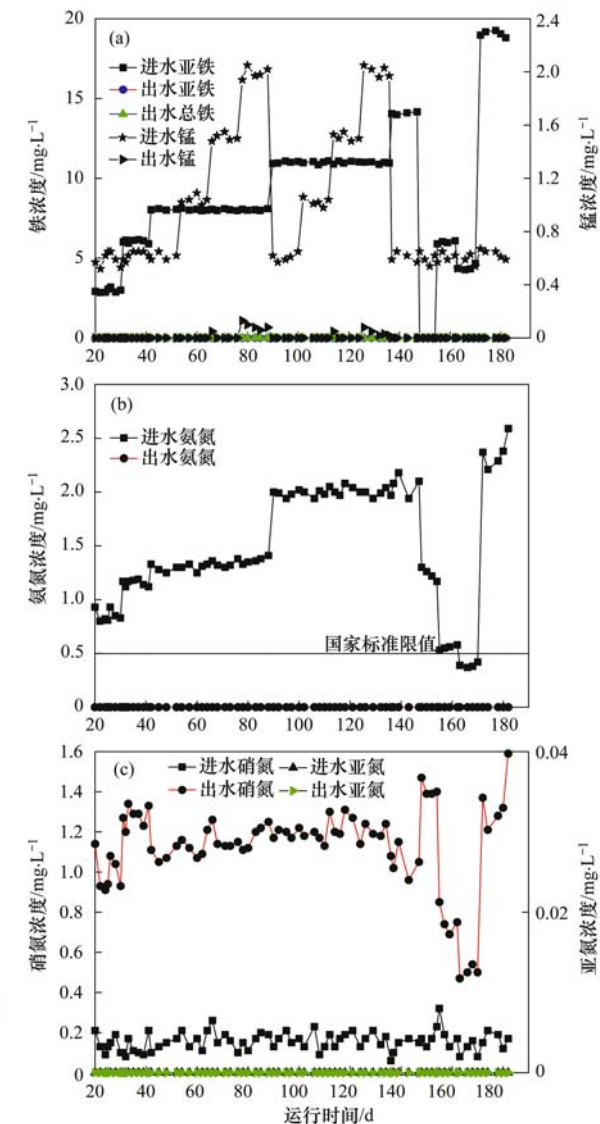


图2 进出水铁锰氨浓度变化
Fig. 2 Variation of iron, manganese, and ammonia nitrogen concentration

通过生物作用去除。

2.1.2 进出水总氮的变化情况

滤柱运行过程中进出水总氮如图3所示。从可知,在S1阶段(20~41 d)和S4阶段(148~170 d)进水总氮等于出水总氮,滤柱中并未有氮素损失,而S2阶段(42~88 d)、S3阶段(90~147 d)和S5阶段(172~182 d)均有明显的氮素损失,进水总

氮大于出水总氮,且S2阶段的氮素损失量明显低于S3和S5阶段的氮素损失量,笔者将在下文中探究氮素损失的原因。

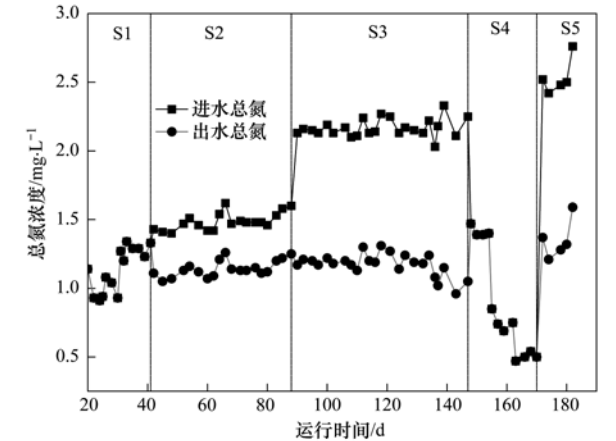


图3 进出水总氮变化
Fig. 3 Variation of TN

2.1.3 滤料及反冲洗泥对氨氮吸附性能分析

在第20和第30 d时分别取10、20、60、100及140 cm的滤料进行吸附性能分析实验,从表1可知,第20 d时滤料已吸附饱和,故忽略滤料对氨氮的吸附,此后滤柱中氮素损失不是由滤料吸附造成,故S2、S3和S5阶段的氮素损失并不是滤料吸附造成。

表1 滤料吸附实验¹⁾/mg·L⁻¹

项目	滤料位置				
	10 cm	20 cm	60 cm	100 cm	140 cm
第20 d	1.501	1.501	1.498	1.499	1.500
第30 d	1.502	1.499	1.501	1.497	1.499

1)原氨氮浓度为1.500 mg·L⁻¹

在第100 d时取反冲洗进行2 min时的反冲洗泥水混合液250 mL,测得氨氮、亚氮和硝氮浓度分别为0.52、0和0.44 mg·L⁻¹,并取500 mL氨氮浓度为1.5 mg·L⁻¹的氨氮溶液,两者混合后经计算的理论氨氮、亚氮和硝氮浓度分别为1.17、0和0.15 mg·L⁻¹。从表2可知,氨氮溶液与反冲洗泥水混合2 min后实际的氨氮浓度仅为0.91 mg·L⁻¹,比理论值低0.26 mg·L⁻¹,氨氮溶液与反冲洗泥水混合1 d后实际的氨氮浓度仅为0.46 mg·L⁻¹,比理论值低

表2 反冲洗泥吸附实验

Table 2 Adsorption test of backwash mud

项目	浓度/mg·L ⁻¹				
	三氮	反冲洗泥水	混合理论值	混合 2 min	混合 1 d
第 100 d	氨氮	0.52	1.17	0.91	0.46
	亚氮	0	0	0	0
	硝氮	0.44	0.15	0.15	0.15
第 110 d	氨氮	0.61	1.20	0.89	0.42
	亚氮	0	0	0	0
	硝氮	0.48	0.16	0.16	0.16

0.71 mg·L⁻¹,而混合后亚氮和硝氮浓度均等于混合理论值,且整个过程中均未发生变化.由此可知,此小试中氨氮浓度的降低不是生物作用造成,而是反冲洗泥中铁锰氧化物对氨氮的吸附造成^[10],S2、S3和S5阶段的氮素损失或是氨氮被铁锰氧化物吸附造成.

2.2 不同铁锰浓度时氨氮去除途径

进水铁锰浓度与氮素损失量的变化情况如图4,下文将分别讨论不同进水亚铁及进水锰浓度时氮素损失的途径.

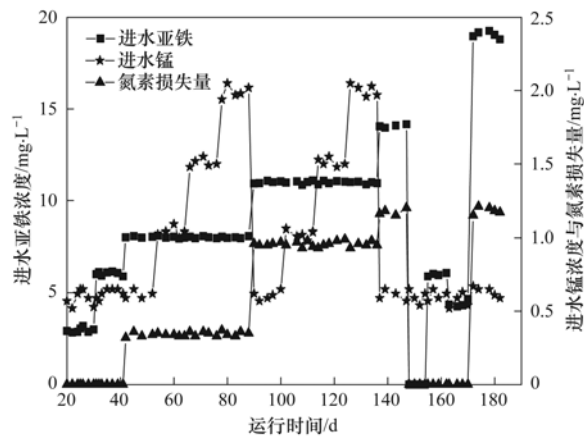


图4 进水铁锰浓度与氮素损失量的变化
Fig. 4 Changes in iron and manganese concentrations and nitrogen losses

2.2.1 不同亚铁浓度时氨氮去除途径

从图4可知,当进水锰浓度约为0.6 mg·L⁻¹,调节进水亚铁浓度会影响氮素去除途径,当平均进水亚铁浓度≤6 mg·L⁻¹没有氮素损失,而平均进水亚铁浓度≥8 mg·L⁻¹时有氮素损失,且平均进水亚铁浓度分别为14和19 mg·L⁻¹时氮素损失相当.为探究氮素损失途径,以第100 d时为例分析沿程“三氮”、铁锰及DO.图5(a)为第100 d时沿程三氮变化,从中可知,进水总氮浓度为2.19 mg·L⁻¹,出水总氮浓度为1.22 mg·L⁻¹,出水总氮远小于进水总氮,氮素损失量为0.97 mg·L⁻¹.20 cm处总氮浓度为1.22 mg·L⁻¹与出水总氮浓度相等,相较于进水总氮,其氮素损失量同为0.97 mg·L⁻¹,在40 cm处总氮浓度亦为1.22 mg·L⁻¹与20 cm处相等,由此可知,当进水亚铁浓度为11.05 mg·L⁻¹时,氮素损失发生在滤层前20 cm,之后的滤层未有氮素损失,氮素损失量为0.97 mg·L⁻¹.为明晰此范围内氮素损失途径,下文将分析第100 d时沿程铁锰及DO.

由图5(b)及表3可知,经20 cm滤层时铁锰消耗的DO分别为1.58 mg·L⁻¹和0.008 7 mg·L⁻¹,此范围两者消耗的DO共为1.588 7 mg·L⁻¹.进水经前20 cm消耗的DO为4.47 mg·L⁻¹,故前20 cm约有

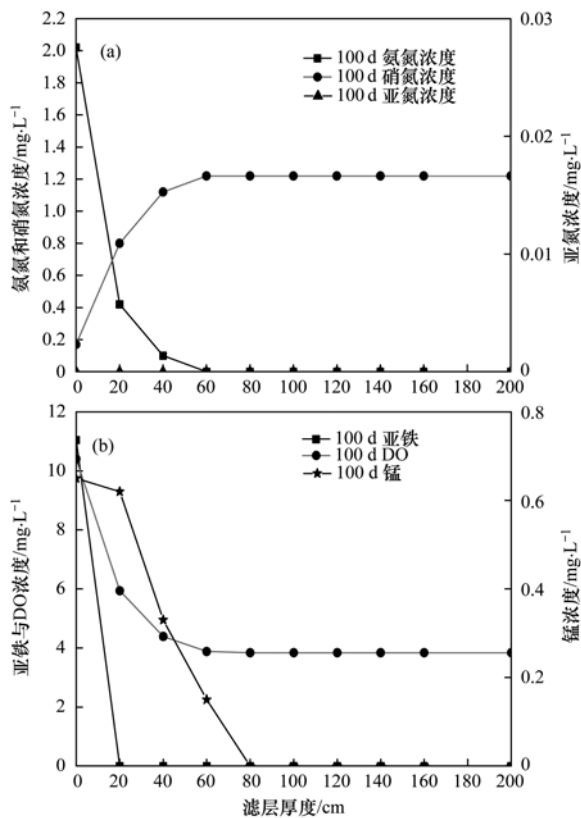


图5 第100 d时各物质的沿程变化
Fig. 5 Variations in different substances in the filter column on the 100th day

2.88 mg·L⁻¹的DO参与氨氮去除.同由表3可知,硝氮在前20 cm产生量为0.63 mg·L⁻¹,假设在此产生的硝氮全是氨氮经硝化产生,而单位质量浓度的氨氮经硝化所需DO为4.57 mg·L⁻¹^[14],故其所需DO为2.879 mg·L⁻¹,与上述参与氨氮去除的DO相当.故分析可知,前20 cm生成的硝氮全由硝化产生.由图5可知,20~200 cm(出水)的亚铁、锰、DO、氨氮、亚氮和硝氮变化量分别为0、0.62、2.1、0.42、0和0.42 mg·L⁻¹,假设此范围硝氮经硝化增加,故计算可知所需DO共约为2.099 mg·L⁻¹,与此范围消耗的DO相当,且氨氮变化量与硝氮变化量相等,故20~200 cm的0.42 mg·L⁻¹氨氮全经硝化去除,由此可知,第100 d时滤柱中共有1.05 mg·L⁻¹氨氮经硝化去除.此外,从图5(a)可知,进水和20 cm处氨氮浓度分别为2.02 mg·L⁻¹和0.42

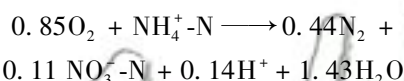
表3 第100 d时DO分析

项目	浓度/mg·L ⁻¹					
	进水	20 cm	变化量	单位浓度需DO	变化量需DO ¹⁾	除铁锰需DO之和
Fe ²⁺	11.05	0	11.05	0.143	1.58	1.588 7
Mn ²⁺	0.65	0.62	0.03	0.29	0.008 7	
NO ₃ ⁻	0.17	0.8	0.63	4.57	2.879	
DO	10.41	5.94	4.47			

1) 变化量×单位浓度需DO

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故滤层前 20 cm 有 $1.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨氮被去除, 由上可知, 在此范围有 $0.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨氮参与硝化, 故前 20 cm 有 $0.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮损失且未消耗 DO, 与该范围内氮素损失相等. 为明晰前 20 cm 氨氮去除途径, 笔者仍以第 100 d 时为例进行分析.

假设此时前 20 cm 氨氮全经硝化去除, 则氨氮应全转化为亚氮和硝氮, 滤柱中没有氮素损失, 且 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ (氨氮变化量)/ $\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ (硝氮变化量) 理论值应为 1^[15], 而此实验中进水经过 20 cm 滤层时 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 为 2.54 远高于氨氮全经硝化的理论值, 由此推断此范围内氨氮不可能仅经硝化去除. 有研究表明^[16, 17], 当 DO 一定时氨氮全程自养脱氮 (CANON) 分为两个过程: ①在生物膜外的有氧环境中, NH_4^+-N 被好氧氨氧化菌 (AOB) 氧化成 NO_2^--N ; ② NH_4^+-N 和以上过程产生的 NO_2^--N 经扩散作用进入到生物膜内的缺氧环境中, 再在厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 作用下, 发生反应得到去除, 如下式所示^[18, 19].



由上式可知, 若氨氮全经 CANON 去除, 则 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 的理论值应为 8, 若 $1 < \Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N} < 8$ 且连续稳定, 则成功启动硝化耦合 CANON 工艺^[18, 19]. 本实验中进水经 20 cm 滤层时 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 为 2.54, 在硝化耦合 CANON 工艺理论范围内, 然而由表 3 的 DO 分析可知, 前 20 cm 产生 $0.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝氮全由硝化产生, 因此, 此范围内不存在 CANON, 前 20 cm 损失的 $0.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮可能经吸附去除, 由表 1 可知, 滤柱在第 20 d 已吸附饱和, 故忽略滤料对氨氮的吸附, 由表 2 可知, 反冲洗泥中铁锰氧化物对氨氮有较好地吸附效果, 且由第 100 d 时沿程分析可知, 进水中亚铁在滤柱前 20 cm 去除, 故其氧化物主要在此形成, 同时氨氮也是此范围内损失, 损失的氨氮和形成的氧化物具有相同区间, 由此表明前 20 cm 损失的氨氮是经铁锰氧化物吸附去除, 被铁锰氧化物吸附的氨氮在反冲洗时随反冲洗水与铁锰氧化物一起排出滤柱. 综上, 当进水亚铁和锰分别为 11.05 和 $0.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经铁锰氧化物吸附的氨氮为 $0.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经硝化作用去除的氨氮为 $1.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

为明晰平均进水亚铁浓度分别为 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时氮素损失相当的原因, 以第 182 d 和第 143 d 时为例分析. 两者进水锰浓度均约为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故忽略进水锰浓度对氨氮吸附的影响. 由上文可知, 滤柱中氮素损失是由进水中氨氮被铁锰氧化物吸附造成, 氮素损失量等于铁锰氧化物吸附

的氨氮量. 图 6 为两者亚铁及总氮沿程变化, 从中可知, 第 182 d 和第 143 d 时前 20 cm 的氮素损失量分别为 $1.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 两者氮素损失相当, 氮素损失均发生在前 20 cm, 且前 20 cm 去除的亚铁分别为 $14.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此范围去除的亚铁相当, 而进入 20 cm 之后的滤层中亚铁浓度均较低, 不能形成足够的氧化物, 并没有吸附氨氮, 故两者均依靠前 20 cm 的氧化物对氨氮产生的吸附, 而此范围形成了相当的氧化物, 故吸附了相当的氨氮. 因此, 当平均进水亚铁浓度分别为 $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 滤柱中氮素损失相当.

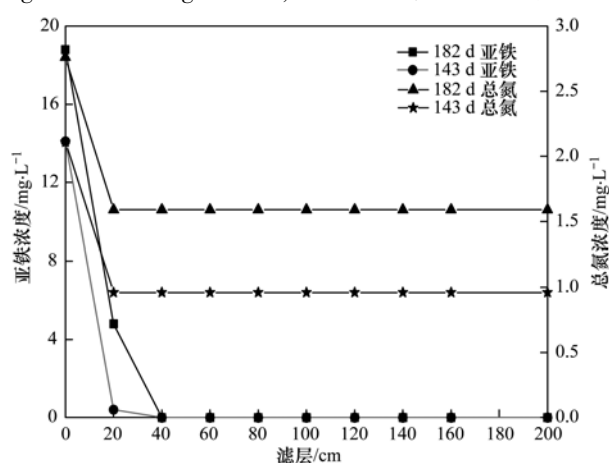


图 6 第 182 d 和 143 d 时亚铁及总氮的沿程变化

Fig. 6 Variations in iron and TN in the filter column on the 182nd and 143rd day

从表 4 可知, 当进水锰浓度不变, 调节进水亚铁浓度会影响滤柱中氨氮去除途径, 平均进水亚铁浓度 $\leq 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时没有氮素损失, 氨氮全经硝化去除; 而当平均进水亚铁浓度 $\geq 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时滤柱中进水亚铁氧化形成的氧化物会吸附氨氮导致氮素损失, 此时氨氮经硝化和吸附两种途径去除. 此外, 进水氨氮浓度均远大于铁锰氧化物吸附的氨氮, 故各自条件下铁锰氧化物对氨氮的吸附均已饱和, 且由吸附的氨氮随进水亚铁浓度的增加而增加可知, 氧化物对氨氮的吸附作用先于硝化作用. 分析表 4 及图 6 可知, 当平均进水亚铁浓度分别为 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 被氧化物吸附的氨氮相当的原因是: 前 20 cm 去除的亚铁均约为 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故此范围形成的氧化物相当, 而进入 20 cm 之后的滤层中亚铁浓度均较低, 不能形成足够的氧化物, 并没有吸附氨氮, 两者均依靠前 20 cm 产生的氧化物对氨氮的吸附, 故两者吸附的氨氮相当.

2.2.2 不同锰浓度时氨氮去除途径

从图 4 可知, 当进水亚铁浓度不变, 调节进水锰 ($0.6 \sim 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度不会明显影响滤柱中氮素损失, 将在下文分析原因. 为进一步明晰滤柱中氮素

表 4 不同进水亚铁浓度时氨氮的去除/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Removal of ammonia nitrogen at different intake iron concentrations/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

时间/d	平均进水亚铁浓度	平均进水锰浓度	平均进水氨氮浓度	平均吸附去除氨氮	平均硝化去除的氨氮
20~30	3	0.6	0.85	0	0.85
31~41	6	0.6	1.16	0	1.16
42~52	8	0.6	1.29	0.34	0.95
90~100	11	0.6	1.99	0.96	1.03
137~147	14	0.6	2.08	1.17	0.91
148~154	0	0.6	1.24	0	1.24
155~162	6	0.6	0.56	0	0.56
163~170	4.3	0.6	0.39	0	0.39
172~182	19	0.6	2.37	1.18	1.19

损失,将分析第 76 d 时沿程. 图 7(a) 为第 76 d 时沿程三氮变化,从中可知,进水总氮浓度为 $1.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水总氮浓度为 $1.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水总氮小于进水总氮,滤柱中氮素损失量为 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,20 cm 处总氮浓度为 $1.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与出水总氮浓度相等,相较于进水总氮此处亦发生了氮素损失,其氮素

损失为 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与此时滤柱中氮素损失相等,40 cm 处总氮浓度亦为 $1.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 20 cm 处总氮相等,由此可知,当平均进水亚铁约为 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水锰浓度为 $1.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时其氮素损失同样发生在前 20 cm,之后的滤层中亦未有氮素损失,其氮素损失量为 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

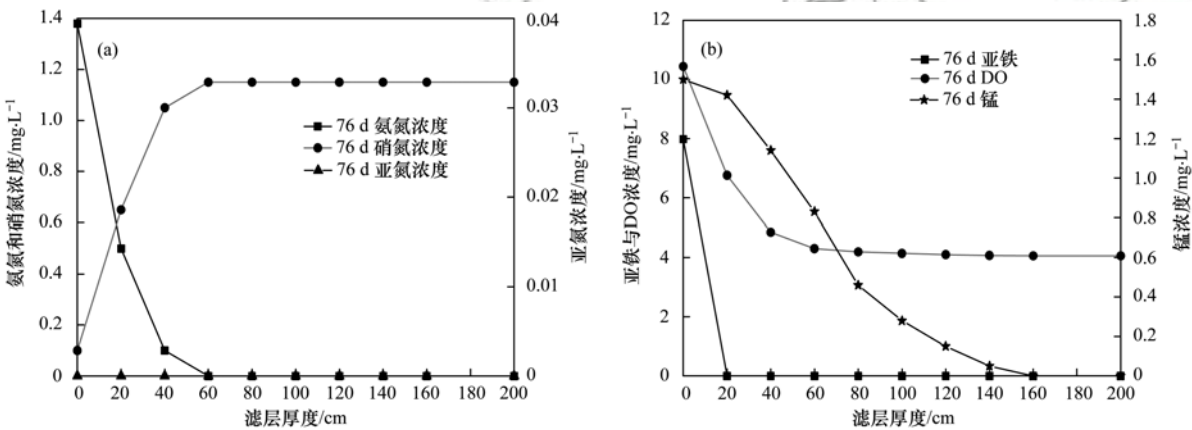


图 7 第 76 d 时各物质的沿程变化

Fig. 7 Variations in different substances in the filter column on the 76th day

从图 7(b) 及表 5 可知,前 20 cm 滤层去除亚铁和锰分别为 $7.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,消耗的 DO 分别为 $1.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0232\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,故此范围亚铁和锰消耗的 DO 共为 $1.1632\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而进水经前 20 cm 消耗的 DO 为 $3.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此前 20 cm 约有 $2.5168\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DO 参与氨氮去除. 同由表 5 可知,硝氮在前 20 cm 产生量为 $0.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亦假设此范围内硝氮全是氨氮经硝化产生,则经硝化生成 $0.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝氮所需 DO 为 $2.514\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与上述参与氨氮去除的 DO 相当,故前 20 cm 生成的硝氮亦全由氨氮经硝化产生. 在 20~200 cm 亚铁、锰、DO、氨氮、亚氮和硝氮变化量分别为 0、1.42、2.7、0.50、0 和 $0.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 假设此范围硝氮经硝化作用增加,故计算可知所需 DO 共约为 $2.697\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与此范围消耗的 DO 相当,且氨氮变化量与硝氮变化量相等,故 20~200 cm 氨氮全经硝化去除. 由图 7(a) 可知,在前 20 cm 有 $0.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

的氨氮被去除,且由上可知,在此范围内有 $0.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮参与硝化,故前 20 cm 有 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮损失且未消耗 DO,与该范围内的氮素损失量相等. 亦设此范围内氨氮全经硝化去除,则氨氮应全转化为亚氮和硝氮,滤柱中没有氮素损失,且 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 的理论值应为 1^[15],而此实验中进水经前 20 cm 滤层时 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 为 1.6 明显高于氨氮全经硝化时的理论值,故此时氨氮亦不可能仅通过硝化作用去除.

表 5 第 76 d 时 DO 分析

Table 5 DO calculations at 76th day

项目	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					除铁锰需 DO 之和
	进水	20 cm	变化量	单位浓度需 DO	变化量需 DO ¹⁾	
Fe^{2+}	7.98	0	7.98	0.143	1.14	1.163 2
Mn^{2+}	1.50	1.42	0.08	0.29	0.023 2	
NO_3^-	0.10	0.65	0.55	4.57	2.514	
DO	10.44	6.76	3.68			

此时 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 在硝化耦合 CANON 工艺理论范围内,但根据表 5 的 DO 分析可知,前 20 cm 产生的 $0.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝氮全由硝化产生,故此范围亦不存在 CANON 过程,前 20 cm 损失的 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮同样可能经吸附去除. 亦由表 1 可知,滤料在第 20 d 已吸附饱和,此后忽略滤料对氨氮的吸附,同样由表 2 可知,反冲洗泥中铁锰氧化物对氨氮有较好的吸附效果,且由第 76 d 时沿程分析

可知,进水中亚铁亦在前 20 cm 去除,因此氧化物主要在此范围形成,同时氨氮也是前 20 cm 损失,故损失的氨氮和形成的氧化物亦有相同区间. 由此进一步表明滤层前 20 cm 损失的氨氮是经铁锰氧化物吸附去除. 故当进水亚铁和锰浓度分别为 7.98 和 $1.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,经铁锰氧化物吸附去除的氨氮为 $0.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而经硝化作用去除的氨氮为 $1.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 综上可得表 6.

表 6 不同进水锰浓度时氨氮的去除

Table 6 Removal of ammonia nitrogen at different intakes of manganese concentrations					
时间/d	平均进水亚铁浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均进水锰浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均进水氨氮浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均吸附去除氨氮 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平均硝化去除的氨氮 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
42~52	8	0.6	1.29	0.34	0.95
54~64	8	1.0	1.30	0.34	0.96
66~76	8	1.5	1.34	0.35	0.99
78~88	8	2.0	1.37	0.35	1.02
90~100	11	0.6	1.99	0.96	1.03
102~112	11	1.0	2.0	0.95	1.05
114~124	11	1.5	2.02	0.96	1.06
126~136	11	2.0	1.99	0.95	1.04

为明晰进水锰浓度对氨氮吸附影响不明显的原因,笔者将对第 52 d 和第 88 d 的沿程铁锰及总氮进行分析. 图 8 为第 52 d 和第 88 d 时沿程铁锰及总氮变化,从中可知,进水亚铁浓度分别为 $8.06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且两者都是在前 20 cm 去除,故忽略进水亚铁浓度对氨氮去除的影响,氮素损失均仅发生在前 20 cm,且氮素损失量分别为 $0.34\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,两者并未有明显差异. 两者氮素损失相当原因可由其锰沿程变化曲线说明:两者进水锰浓度分别为 $0.62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,20 cm 处锰浓度分别为 $0.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,故前 20 cm 去除的锰分别为 $0.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,虽然两者进水锰浓度差别较大,但前 20 cm 去除的锰均较少,因此前 20 cm 形成的锰氧化物相

当,进水锰浓度对此范围内氮素损失影响不明显. 造成前 20 cm 去除锰较低的原因是锰氧化还原电位高于亚铁,导致锰去除滞后于亚铁,锰与亚铁的高效去除区存在分级^[20,21],因此前 20 cm 去除的锰较低,锰主要在 20 cm 后的滤层中去除,然而 20 cm 后氨氮已痕量,锰氧化物并没有吸附氨氮,故进水锰浓度 ($0.6\sim2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 没有明显影响氨氮去除途径.

综上 2.2.1 和 2.2.2 节可知,本实验未发现 CANON 过程,而蔡言安^[22]在未接种 AnAOB 时发现其工艺中存在 CANON. 为明晰本实验不存在 CANON 的原因,对两者进行了对比:本实验平均进水和出水 DO 分别为 $10.37\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,滤速为 $2\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$;而蔡言安等人的实验进水 DO 为 $5\sim8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,假设其水中氨氮仅经硝化作用去除则其理论耗氧量约为 $4.89\sim8.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,故 DO 严重不足,且其滤速为 $5\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. 由对比可知,本实验 DO 远高于蔡言安等人实验 DO,而高 DO 能增加硝化细菌对 DO 网捕效率^[23],且单位氨氮氧分压增加,不利于 CANON 实现^[7,24~26];此外本实验滤速远低于文献^[22]的实验滤速,低滤速时滤柱对 DO 亦有较好的网捕效率^[7,18,27],且降低滤速使低温硝化耦合 CANON 工艺中 CANON 作用减弱,硝化作用增强^[24,27]. 故本实验滤速及 DO 均利于硝化作用,从图 5 和图 7 可知,滤层中均未有亚氮积累,20 cm 处氨氮低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,DO 大于 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 DO 约为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 此范围氨氮浓度很低而 DO 充足,故上述原因可能导致本实验未发生 CANON.

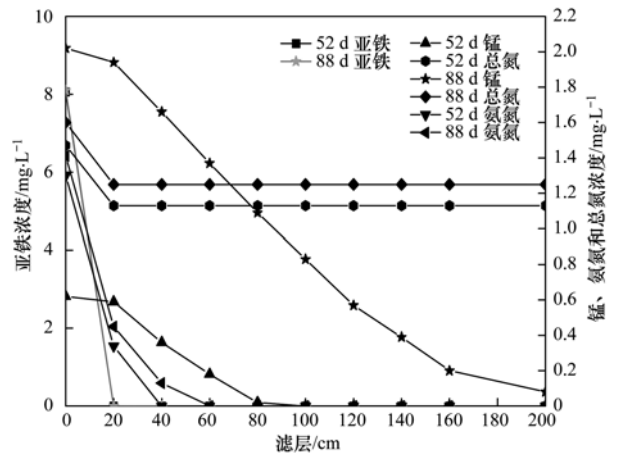


图 8 第 52 d 和 88 d 时沿程铁锰及总氮变化
Fig. 8 Variations of ferrous, manganese, and TN concentrations in the filter column on the 52nd and 88th day

3 结论

(1) 在低温(5~6℃)、含铁锰氨[Fe(Ⅱ) 0~19.26 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 0.52~2.05 mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 0.37~2.59 mg·L⁻¹]地下水净化工艺中,铁锰浓度会影响氨氮去除途径。

(2) 在此工艺中保持进水锰浓度不变,调节进水亚铁升至一定浓度时滤层中亚铁氧化形成的氧化物会吸附氨氮,导致氨氮通过吸附和硝化两种作用去除,且吸附作用先于硝化作用。

(3) 在此工艺中保持进水亚铁浓度不变,调节进水锰浓度没有明显影响氨氮的去除途径。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 危润初,肖长来,梁秀娟. 吉林市城区地下水污染时空演化[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 417-423.
Wei R C, Xiao C L, Liang X J. Spatio-temporal evolution of groundwater pollution in the urban areas of Jilin city[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 417-423.
- [3] 刘国庆,桑军强,张锡辉,等. 低温下生物陶粒反应器去除水源水中氨氮的研究[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(6): 644-647.
Liu G Q, Sang J Q, Zhang X H, *et al.* Studies on the removal of NH₄⁺-N in raw water with bio-ceramic reactor under the condition of low temperature[J]. China Environmental Science, 2003, **23**(6): 644-647.
- [4] 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 NH₄⁺-N[J]. Bioresource Technology, 2014, **172**: 226-231.
- [5] Smith E H. Surface complexation modeling of metal removal by recycled iron sorbent[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, **124**(10): 913-920.
- [6] 赵达. 载铁膜沸石制备及其控制河道污染物的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
Zhao D. Synthesis of iron oxide coated zeolite (iocz) and its experimental investigation on controlling river pollutants [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [7] 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.
- [8] 李冬,曹瑞华,杨航,等. 低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5097-5105.
Li D, Cao R H, Yang H, *et al.* Removal of high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater using single bio-filter[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5097-5105.
- [9] 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.
- [10] 张杰,梅宁,李冬,等. 低温高铁锰氨氮地下水净化工艺中氨氮去除途径[J]. 哈尔滨工业大学学报, doi: 10.11918/201906146.
- [11] Zhang J, Mei N, Li D, *et al.* Removal route of ammonia nitrogen in purification technology of low temperature groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, doi: 10.11918/201906146.
- [12] 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.
- [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] 李冬,张杰,王洪涛,等. 除铁除锰生物滤层内铁的氧化去除机制探讨[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, **39**(8): 1323-1326.
Li D, Zhang J, Wang H T, *et al.* Study on the mechanism of Fe²⁺ oxidation and removal in the biological filter for iron and manganese removal [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, **39**(8): 1323-1326.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 李冬,曹瑞华,杨航,等. 硝化耦合CANON的铁锰氨生物净化工艺启动与运行[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1264-1271.
Li D, Cai R H, Yang H, *et al.* Start-up and operation of biofilter coupled nitrification and CANON for the removal of iron, manganese and ammonia nitrogen [J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1264-1271.
- [20] 曹瑞华. 低温高铁锰氨氮地下水生物净化试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2018.
Cao R H. Removal of high iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater by bio-filter [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018.
- [21] 杨航. 耦合自养脱氮生物滤池同步净化地下水中铁锰和氨氮技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Yang H. The study on simultaneous removal of iron, manganese and ammonia by biological filter coupling autotrophic nitrogen removal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [22] 李冬,曹瑞华,杨航,等. 低温高铁锰氨氮地下水两级生物净化工艺[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, **50**(2): 8-18.
Li D, Cao R H, Yang H, *et al.* Two-stage bio-purification technology of low temperature groundwater containing high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen [J].

- Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, **50**(2): 8-18.
- [22] 蔡言安. 含铁锰氨氮地下水生物净化试验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [23] 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.
- [24] 梁雨雯. CANON 生物滤池工艺处理含铁锰氨氮水源水的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [25] 李冬, 高雪健, 张杰, 等. 不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 829-836.
- Li D, Gao X J, Zhang J, *et al.* Effect of aeration density on start-up of CANON process[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 829-836.
- [26] Third K A, Paxman J, Schmid M, *et al.* Treatment of nitrogen-rich wastewater using partial nitrification and Anammox in the CANON process[J]. Water Science & Technology, 2005, **52**(4): 47-54.
- [27] 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 等. 滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1236-1245.
- Zhang J, Mei N, Liu M H, *et al.* Effect of filter speed and water quality on ammonia removal in groundwater containing iron, manganese and ammonia at low temperature[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1236-1245.

环境科学

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)