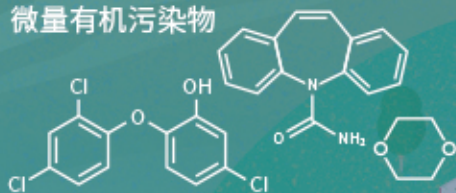


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果

赵仲婧¹, 郝庆菊^{1,2}, 张尧钰¹, 熊维霞¹, 曾唯¹, 陈俊江¹, 江长胜^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 西南山地生态循环农业国家级培育基地, 重庆 400716; 2. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 铁碳微电解填料和沸石由于对废水中污染物具有良好的处理效果, 因而被作为基质逐渐运用于人工湿地中. 本研究构建了铁碳微电解填料+砾石(湿地 A)、铁碳微电解填料+沸石(湿地 B)、沸石(湿地 C)以及砾石(湿地 D)为基质的 4 组人工湿地, 并利用间歇曝气对湿地系统进行增氧, 探究不同填料对人工湿地废水处理效果的影响. 结果表明, 与湿地 D 相比, 铁碳微电解填料显著提高了湿地出水的溶解氧含量(DO) ($P < 0.05$) 和 pH ($P < 0.05$); 4 组人工湿地对有机物的去除率均达到 95% 以上, 且各组间不存在显著性差异 ($P > 0.05$); 对 TN 而言, 湿地 A、B 和 C 的平均去除率分别比湿地 D 提高了 7.94% ($P < 0.05$)、9.29% ($P < 0.05$) 和 3.63% ($P < 0.05$), 铁碳微电解填料和沸石对提升人工湿地 TN 去除效果的贡献率分别为 73.55% 和 26.45%; 各组湿地对 NH_4^+ 的平均去除率为 67.93%~76.90%, 与湿地 D 相比, 其它 3 组湿地均明显改善了 NH_4^+ 的去除效果 ($P < 0.05$); 铁碳微电解填料对湿地 NO_3^- 的去除效果极佳, 去除率高达 99% 以上, 显著高于不添加铁碳微电解的人工湿地系统 ($P < 0.05$). 综合对碳氮污染物的处理效果来看, 湿地 B 在间歇曝气的条件下对人工湿地中污染物去除效率最高.

关键词: 铁碳微电解; 沸石; 潜流人工湿地; 间歇曝气; 废水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2875-10 DOI: 10.13227/j.hjks.202010200

Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands

ZHAO Zhong-jing¹, HAO Qing-ju^{1,2}, ZHANG Yao-yu¹, XIONG Wei-xia¹, ZENG Wei¹, CHEN Jun-jiang¹, JIANG Chang-sheng^{1,2*}

(1. State Cultivation Base of Eco-agriculture for Southwest Mountainous Land, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Key Laboratory of Eco-environment in the Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400715, China)

Abstract: Ferric-carbon micro-electrolysis fillers and zeolite have been increasingly used as substrates in constructed wetlands due to their good wastewater pollution-removal efficiencies. To explore the effects of different fillers on wastewater treatment in constructed wetlands, four constructed wetlands were examined with vertical subsurface flow areas filled with ferric-carbon micro-electrolysis filler + gravel (CW-A), ferric-carbon micro-electrolysis filler + zeolite (CW-B), zeolite (CW-C), and gravel (CW-D). In addition, intermittent aeration was used to improve the dissolved oxygen (DO) environment. The results showed that, compared with CW-D, the ferric-carbon micro-electrolysis filler significantly increased the dissolved oxygen (DO, $P < 0.05$) and pH ($P < 0.05$) of the effluent from the wetlands. The mean removal efficiency of chemical oxygen demand (COD) in the four constructed wetlands were more than 95% ($P > 0.05$). For TN, the mean removal efficiency of CW-A, -B, and -C was 7.94% ($P < 0.05$), 9.29% ($P < 0.05$), and 3.63% ($P < 0.05$) higher than that of CW-D, respectively. The contribution of ferric-carbon micro-electrolysis filler and zeolite to improving the TN removal efficiency of the constructed wetlands was 73.55% and 26.45%, respectively. The mean removal efficiency of NH_4^+ in the four wetlands ranged from 67.93% to 76.90%, and compared with CW-D, the other treatments significantly improved the removal efficiency of NH_4^+ ($P < 0.05$). The ferric-carbon micro-electrolysis filler had an excellent removal effect on NO_3^- , with a removal efficiency of more than 99%, which was significantly higher than the constructed wetlands without ferric-carbon micro-electrolysis ($P < 0.05$). Considering the treatment effect of the organic pollutants and the nitrogen-containing pollutants, CW-B achieved the best removal efficiency in constructed wetlands with intermittent aeration.

Key words: ferric-carbon micro-electrolysis; zeolite; subsurface flow constructed wetlands; intermittent aeration; wastewater treatment

人工湿地是当前用于分散式生活污水处理的主要技术之一^[1]. 然而, 由于系统中碳源和溶解氧的匮乏, 传统人工湿地对总氮(TN)的去除效果仍然十分有限^[2]. 因此, 需要对人工湿地进行设计改造, 实现最佳污水处理效果.

目前, 湿地基质的选择是优化人工湿地的重要方法之一^[3]. 以铁碳微电解填料作为基质运用于人工湿地系统对废水中污染物的去除具有很大的潜

力, 该方法是一种化学耦合生物的过程, Shen 等^[4]利用铁碳填料处理污水, 其碳氮污染物的去除率均

收稿日期: 2020-10-27; 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977186); 重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0476, cstc2019jcyj-msxmX0425); 重庆市大学生创新训练项目(S202010635036)

作者简介: 赵仲婧(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 895878117@qq.com

* 通信作者, E-mail: jiangcs@126.com

显著高于对照; Zheng 等^[5]模拟含盐废水通过铁碳微电解的处理 TN 去除率达 81.21%; Ma 等^[6]将铁碳微电解法用于处理农村废水,显著提高了有机物的处理效率.在废水中加入铁屑和活性炭颗粒,利用其充当电极材料,自发形成大量微观原电池,产生显著的微电场.利用阳极产生的电子, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 将通过化学过程被直接还原为 N_2 ;同时,铁碳微电解填料还为微生物的异养反硝化作用提供了碳源,进一步促进反硝化过程完全进行^[4];也有研究发现,铁碳微电解填料产生 $[\text{H}]$ 或 Fe^{2+} ,可以作为电子供体用于微生物的自养反硝化过程^[7].另外,由 Fe 和 C 电极形成的高电位差电极作用产生的大量 $[\text{H}]$ 和 O^- 能够破坏难降解有机物的结构,可为后续的处理提供条件^[8].沸石作为自然界中最常见的一种硅酸盐矿物,也逐渐作为湿地填料被用于污水处理的过程中.以硅和铝为中心,氧原子分布在四周形成的三维硅氧四面体和铝氧八面体是构成沸石的基本结构单元.其中,由于铝氧八面体结构整体带有负电荷,沸石骨架中通常存在大量正电离子.而对沸石的依附能力更强的 NH_4^+ ,能够通过离子交换作用置换出依附能力弱的离子(如 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 等金属离子)^[9].有研究表明,沸石对污水中 NH_4^+ 的去除率能够达到 70% 以上^[10~12].

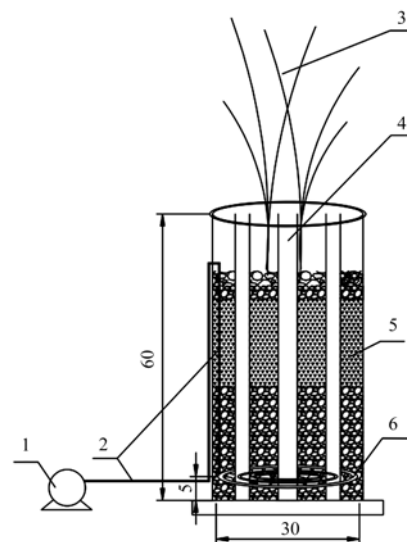
目前,关于将铁碳微电解填料与沸石相结合作为人工湿地填料处理生活污水的研究尚不多见.为此,本研究通过构建以铁碳微电解填料和沸石为填料的人工湿地系统,并利用间歇曝气改善系统内溶解氧环境,探究不同人工湿地对废水中碳氮污染物去除能力的影响,以期为改造人工湿地及提高其污染物的去除能力提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置的构建

本实验在西南大学资源环境学院温室大棚内进行,该实验地点为自然光照且通风良好.垂直潜流人工湿地系统装置如图 1 所示,为 PVC 材料制成的圆柱形容容器,其底面内径为 30 cm,高为 60 cm.每个装置底部均铺设高 5 cm 的砾石作为承托层,承托层上按比例添加不同的湿地填料,填料基质总高度为 50 cm.本实验共设置 4 种不同填料的人工湿地系统,分别为:湿地 A,添加体积比为 2:3 的铁碳微电解填料和砾石;湿地 B,添加体积比为 2:3 的铁碳微电解填料和沸石;湿地 C,仅添加沸石;湿地 D,仅添加砾石.每种处理均设置两个平行.各人工湿地系统中央放置 3 根长 60 cm,直径 4 cm 的 PVC 穿孔管,以便于进水、虹吸排水、采集水样以及各原位指标的

测定.在湿地系统承托层上部(距底部 5 cm)设置微孔曝气管,采用空气压缩机曝气.



1. 曝气泵; 2. 曝气导管; 3. 菖蒲; 4. PVC 穿孔管;
5. 填料; 6. 微孔曝气管; 尺寸单位 cm

图 1 间歇曝气人工湿地装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental intermittent aeration constructed wetlands

本实验所选取的砾石为普通建筑用青石,主要成分为 SiO_2 ,粒径为 10~30 mm,孔隙率为 53.00% (购自重庆北碚某石料厂).沸石采用天然斜发沸石,粒径为 5~10 mm,孔隙率为 47.00% (购自河南景盈水处理材料有限公司).铁碳微电解填料主要由废铁屑/铁钉和活性炭制成,粒径为 10~30 mm,孔隙率为 56.82% (购自郑州众邦水处理有限公司).实验所需的微生物接种活性污泥取自北碚区污水处理厂曝气池,在接种至实验系统前活性污泥先采用人工配制的污水进行驯化.湿地植物为野生菖蒲(*Acorus calamus* L.),驯化培养一段时间后,取长势良好且植株大小相近的移栽入湿地装置中,按 30 株 $\cdot\text{m}^{-2}$ 种植.

1.2 人工湿地系统的运行

人工湿地系统水力停留时间为 2 d,进水 C/N 比约为 5:1.进水包括: COD $[(406 \pm 1.62) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、 NH_4^+-N $[(41.14 \pm 0.33) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ $[(40.81 \pm 0.31) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$;此外,每 L 进水中还包括: KH_2PO_4 (22.45 mg)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97.50 mg)、 CaCl_2 (58.30 mg)、蛋白胨 (10.00 mg) 及微量元素溶液 (0.1 mL). COD、 NH_4^+-N 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 分别由蔗糖、 NH_4Cl 和 KNO_3 提供,每 L 微量元素溶液中包含: EDTA- Na_2 (3.50 g)、 H_3BO_3 (1.70 g)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.08 g)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.30 g)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.30 g) 和 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.049 g).

进水 pH 控制在 7.09 ± 0.01 .

本实验首先探究不同填料组合在非曝气的人工湿地中的处理效果,而后为改善湿地溶解氧环境,参考 Zhou 等^[13]研究中的最佳曝气时间,采用间歇曝气的方式,对各组人工湿地进行充氧,曝气量为 $0.75 \sim 0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,使曝气段 DO 峰值控制在 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.每个周期曝气 4h(即每天曝气 2h),分别在进水后 2~3、14~15、26~27 和 38~39 h 进行曝气.

1.3 水样的采集与测定

日常水样的采集与分析在系统稳定运行后每 2 d 进行一次,固定在 09:00~10:00.利用梅特勒-多参数测定仪对各人工湿地系统的 DO、水温及 pH 进行原位监测,水样指标 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 TN 的分析测定按照水和废水的国家标准分析法进行^[14].

待系统稳定后,监测周期内系统中污染物的迁移转化规律.以进水时刻为计时零点,设置 0、0.5、1、2、3、4、8、12、15、24、28、32、36、39 和 48 h 为时间节点采集水样进行分析测定,分析方法与日常水样相同.

1.4 数据分析

全部样品设置 3 个平行,结果以平均值 $\pm$ 标准误差的形式表达.采用 Microsoft Excel 2010 和 Origin 8.5 进行图表的绘制,利用软件 SPSS 19.0 进行数据的相关性分析及显著性检验分析,显著性检验采用 One-way ANOVA 方法 ($P < 0.05$ 为达到显著性水平; $P < 0.01$ 为达到极显著水平).

将湿地 A、B 和 C(即不同填料方式)与湿地 D 相比提升各污染物去除率的值进行主成分分析;利用逐步线性回归分析得到不同填料方式提升各污染

物去除率的值对主成分的直接和间接途径系数,通过公式(1)计算不同填料对主成分的直接和间接决定系数,根据公式(2)计算不同填料方式对改善水质处理效果的贡献率^[15,16].

$$R^2_{(i)} = b_i^2 + \sum b_i \times b_j \times r_{ij} \tag{1}$$

$$V_i = \lambda \times R^2_{(i)} \tag{2}$$

式中, $R^2_{(i)}$ 表示填料*i*对主成分的决定系数, b_i 表示填料*i*对主成分的直接途径系数, b_j 表示填料*j*对主成分的直接途径系数, b_i^2 表示直接决定系数, r_{ij} 表示填料*i*和填料*j*之间的相关系数, $b_i \times b_j \times r_{ij}$ 表示填料*i*通过填料*j*对主成分的间接途径系数, $\sum b_i \times b_j \times r_{ij}$ 表示间接决定系数, V_i 表示填料*i*提升污染物去除率的贡献率, λ 表示主成分的特征值所占的百分率.

2 结果与分析

2.1 不同人工湿地出水中水质指标的变化及对污染物的去除效果

如表 1 所示,不同填料在不曝气的条件下对人工湿地废水中 COD 的去除率为 93.48%~94.12%,而 4 组曝气人工湿地系统 COD 的去除率均达到了 95% 以上,均显著高于非曝气湿地(表 1).此外,与湿地 D 相比,湿地 A 和 B 在曝气和非曝气湿地中均显著促进了废水中含氮污染物(TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$)的去除($P < 0.05$).然而,由于溶解氧的匮乏,4 组非曝气湿地对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的平均去除率仅为 52.15%~59.01%,间歇曝气进一步提高了湿地系统 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率(表 1).因此,为改善人工湿地溶解氧环境以最大限度地实现其对废水的净化,本实验主要关注不同填料对间歇曝气人工湿地中污染物的去除情况.

表 1 非曝气及曝气条件下不同人工湿地出水中各水质指标的平均质量浓度¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Mean concentration of various water quality indicators in different constructed wetlands under non-aerated and aerated conditions/mg·L⁻¹

湿地	项目	COD	TN	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
A	非曝气	24.26 ± 0.61Aa	17.92 ± 0.43Ac	16.54 ± 0.34Ab	0.09 ± 0.02Bb
	曝气	16.87 ± 0.99Ba	11.18 ± 0.31Bc	10.51 ± 0.30Bbc	0.18 ± 0.01A1c
B	非曝气	23.64 ± 1.02Aa	16.59 ± 0.31Ac	15.44 ± 0.32Ab	0.13 ± 0.05Bb
	曝气	16.89 ± 0.97Ba	10.30 ± 0.27Bc	9.60 ± 0.26Bc	0.19 ± 0.018Ac
C	非曝气	25.95 ± 0.99Aa	21.62 ± 0.21Ab	18.58 ± 0.34Aa	1.73 ± 0.14Ba
	曝气	16.88 ± 0.66Ba	14.06 ± 0.31Bb	11.27 ± 0.28Bb	2.21 ± 0.07Ab
D	非曝气	26.19 ± 1.33Aa	22.82 ± 0.47Aa	19.31 ± 0.24Aa	1.77 ± 0.25Ba
	曝气	17.85 ± 0.56Ba	16.44 ± 0.24Ba	13.21 ± 0.28Ba	2.67 ± 0.09Aa

1) 表中不同小写字母表示在相同曝气条件下不同人工湿地间差异显著($P < 0.05$),不同大写字母表示相同湿地在不同曝气条件下之间的差异显著($P < 0.05$)

不同湿地出水 DO 基本稳定在 $0.1 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(图 2),呈现缺氧状态,而湿地 A [$(0.26 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 B [(0.25 ± 0.02)

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]出水 DO 显著高于湿地 C [$(0.14 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 D [$(0.13 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$].湿地 A 和 B 的平均出水 DO 分别比湿地 D 高 96.73% 和

87.91% ($P < 0.05$). 如图 2 所示,湿地 A、B、C 和 D 出水 pH 的变化范围分别为 7.31 ~ 7.57、7.38 ~ 7.67、7.01 ~ 7.13 和 7.03 ~ 7.18; 湿地 C 和 D 的出水 pH 与进水 pH 基本一致,且运行期间 pH 变化较为稳定; 而湿地 A 和 B 的出水 pH 显著升高($P < 0.05$),呈现弱碱性,其平均 pH 分别为 7.43 ± 0.02 和 7.54 ± 0.02 ,比进水高了 4.72% 和 6.22%.

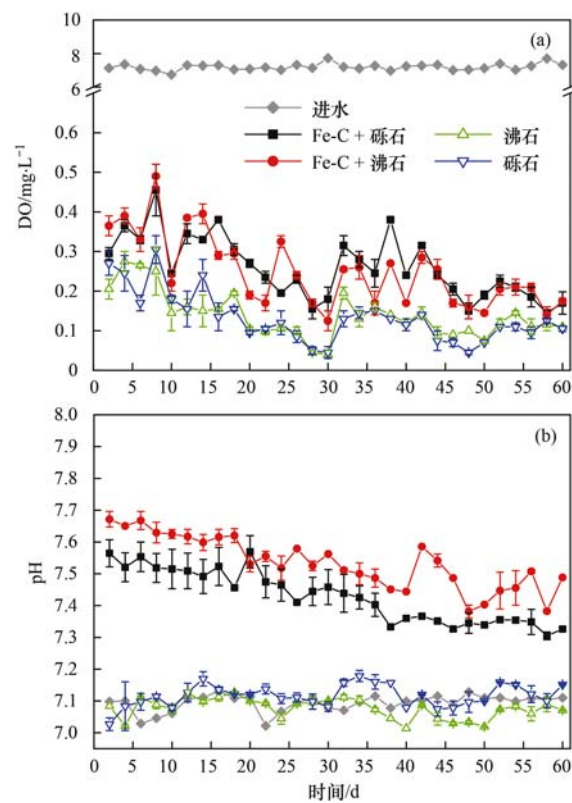


图 2 稳定运行期间系统进水及曝气人工湿地出水的 DO 和 pH 变化

Fig. 2 Changes in DO and pH of the inlet water and the outlet water of different constructed wetlands during stable operation period

如图3所示,4组曝气人工湿地系统对有机物

的去除效果差异不显著($P > 0.05$),但铁碳微电解在改善人工湿地 COD 去除率的贡献率高于沸石(表 2). 在曝气湿地稳定运行 15 个周期前,湿地 C 和 D 出水 COD 的去除率相对较高,而在 15 个周期后,湿地 A 和 B 对 COD 的处理效果增强,COD 的去除率超过了湿地 C 和 D.

曝气湿地 D 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仅为 67.93%,其他 3 种湿地对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除均有显著的促进作用(图 3), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率均达到 70% 以上,湿地 A、湿地 B 和湿地 C 的去除率分别为 74.53%、76.90% 和 72.71%. 其中湿地 B 出水对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率最高,湿地 A 和 B 对提高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的贡献率分别为 24.34% 和 25.19%,而湿地 C 的贡献率仅为 20.36% (表 2),可见铁碳微电解对于改善氨氮去除的贡献更高. 添加铁碳微电解填料显著提高了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率(图 3),湿地 A 和 B 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度仅为 $(0.18 \pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.19 \pm 0.02) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率超过 99%,而未添加铁碳微电解填料的湿地 C 和 D 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率为 93%~94% (图 3). 由表 2 也可以看出,铁碳微电解是提高人工湿地 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除效果的主要贡献者,贡献率为 31.15%,因此,铁碳微电解具有良好的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除能力. 湿地 A 和 B 的出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度变化范围为 $0.011 \sim 0.033 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而湿地 C 和 D 的出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在 $0.006 \sim 0.019 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化,添加铁碳微电解填料一定程度上增加了出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的浓度. 湿地出水中 N 主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主,占 TN 的 80% 以上,因而 TN 的去除规律和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本一致(图 3),湿地 A、B、C 和 D 对 TN 的去除率分别为 86.47%、87.55%、83.02% 和 80.11%. 联合添加铁碳微电解及沸石的湿地 B 对 TN 的去除效果最佳,其贡献率(26.24%)也较高(表 2).

表 2 不同填料方式对于改善曝气人工湿地废水净化效果的贡献率/%

Table 2 Contributions of ferric-carbon micro-electrolysis and zeolite to improving the wastewater treatment by aerated constructed wetlands/%

项目	COD	TN	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$
铁碳微电解 + 砾石	28.81	24.50	24.34	31.15
铁碳微电解 + 沸石	31.92	26.24	25.19	31.33
沸石	13.96	20.77	20.36	22.50

2.2 曝气人工湿地典型周期内污染物的变化特征

不同填料湿地在典型周期内 pH 和 DO 的变化趋势基本一致,如图 4 所示,湿地系统 DO 在进水 1 h 后迅速降低至 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,随后曝气段各湿地 DO 均稳定在 $2.75 \sim 3.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,停止曝气后迅速降低至 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 进水后 0.5 h, pH 迅速从弱碱性降低至弱酸性,在曝气段 pH 又回升

至弱碱性. 随后,湿地 A 和 B 的 pH 在曝气段维持在 7.4 ~ 7.6 之间,非曝气段稳定在 7.3 ~ 7.5 之间,湿地 C 和 D 的 pH 在曝气段保持在 7.2 ~ 7.4 之间,非曝气段在 6.9 ~ 7.2 之间. 添加铁碳微电解填料提高了湿地系统 pH,这一规律与长期运行日常出水水质的情况一致.

在第一次曝气前各湿地系统的 COD 变化情况

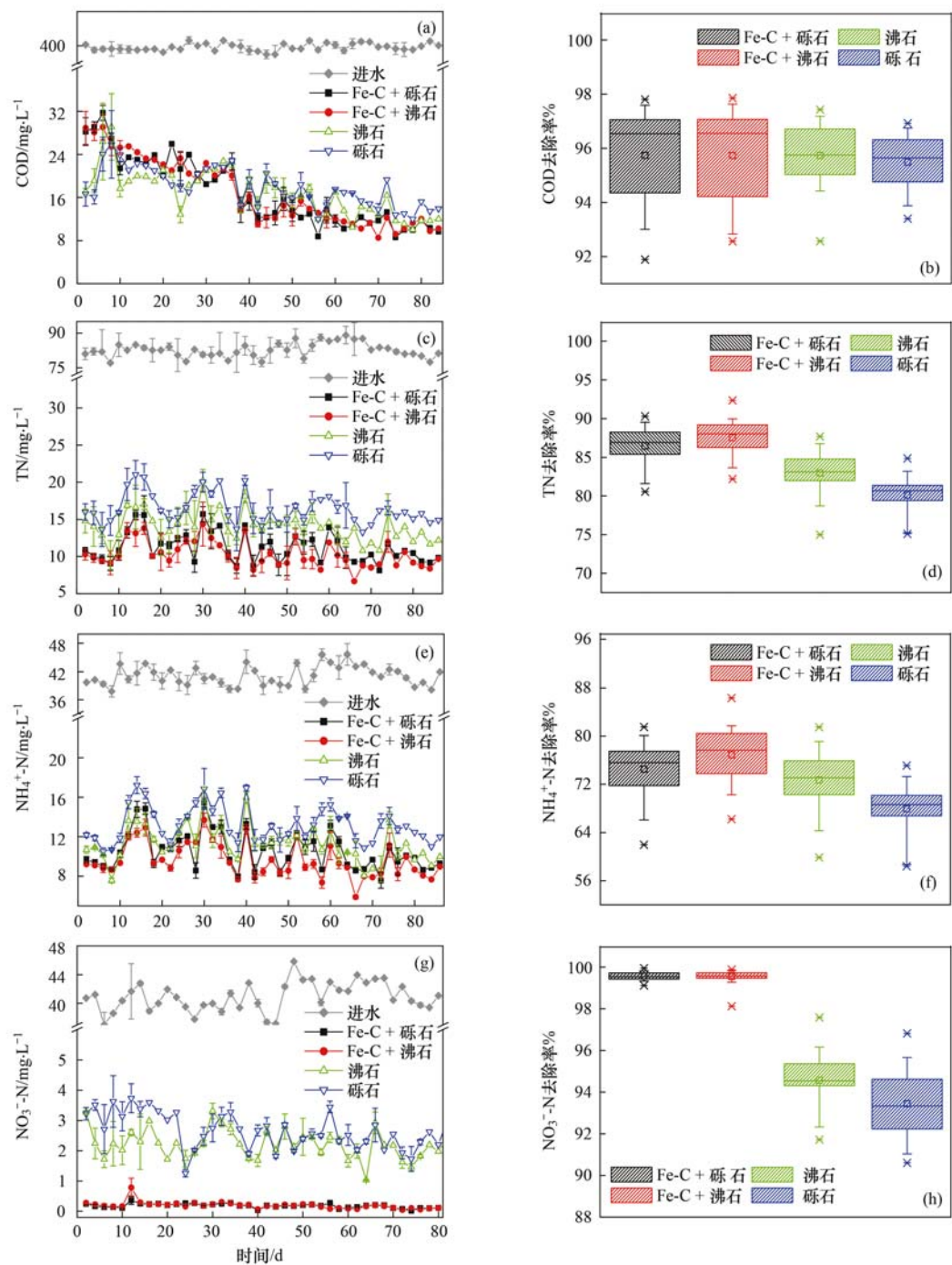


图3 稳定运行期间曝气人工湿地系统进水及出水中 COD、TN、NH₄⁺、NO₃⁻ 的质量浓度和去除率

Fig. 3 Changes in the concentrations of COD, TN, NH₄⁺, NO₃⁻, and pH in the inlet water and outlet water of different constructed wetlands, and their removal rates during stable operation period

与 DO 变化情况相似(图 5),在进水 1 h 后迅速降低,随后缓慢降低,在第一次曝气后(进水 4 h 后)降到 20 mg·L⁻¹ 以下,随后变化不明显,各湿地最终 COD 去除率在 95%~97% 之间,各处理间没有显著性差异。

由图 5 可知,4 组湿地系统各种 N 污染物的典型周期变化趋势相似,TN 和 NH₄⁺-N 浓度均在进水后 24 h 降低至最低水平,之后有一定的波动,最终湿地 A 和 B 的出水 NH₄⁺-N 分别为 6.90 mg·L⁻¹ 和

7.08 mg·L⁻¹,均显著低于湿地 C(10.26 mg·L⁻¹)和 D(13.59 mg·L⁻¹)。不同湿地的 NO₃⁻-N 在进水 1 h 后便迅速降低到较低的水平,之后在各曝气段的 NO₃⁻-N 浓度均略有升高,最终湿地 A 和 B 的 NO₃⁻-N 去除率显著高于湿地 C 和 D。在进水 1~2 h 内装置中的 NO₂⁻-N 浓度迅速累积,达到峰值后逐渐降低至较低水平,12 h 后降到最低值,并在出水时 NO₂⁻-N 浓度呈现出较低的水平,说明硝化-反硝化反应主要在进水后 12 h 内发生。

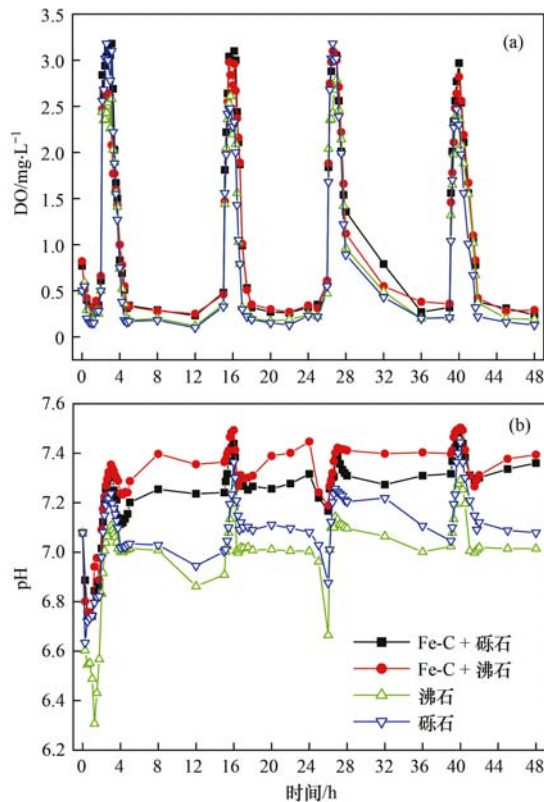


图4 典型周期内不同人工湿地系统中 pH 及 DO 的变化

Fig. 4 Changes in pH and DO in different constructed wetlands during the typical period

图6反映了3种主要形态的氮污染物在典型周期内的动态变化,可以看出,湿地D除氮的效果最差,且处理速度较慢.在进水24 h后,各湿地均以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为氮污染物的主要贡献者.此外,与添加了铁碳微电解填料的湿地系统相比,湿地C和湿地D的氮污染物中含有较多的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,铁碳微电解填料对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效果十分显著.

3 讨论

3.1 不同基质对曝气人工湿地出水水质的影响

系统稳定运行期间,进水DO的平均值为 $(7.20 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随着有机物好氧分解的进行,4组湿地系统中DO被迅速消耗,尽管存在曝气,但总体而言各人工湿地出水仍然处于厌氧状态.其中,铁碳微电解填料对改善湿地DO有明显作用,这一结果与陈欣等^[17]的研究结果一致.有研究表明, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 具有促进植物生长发育的作用^[18],同时以铁碳填料为基质的人工湿地中的植物无论地上还是地下的生物量都显著高于传统人工湿地^[19],而菖蒲根系泌氧的能力对于改善湿地溶解氧有着举足轻重的作用^[20],铁碳填料促进了根系泌氧,呈现出增加湿地DO的作用.其次,与其他研究相比,本实验进水中存在更多的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,Fe和 Fe^{2+} 可以直接被 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 氧

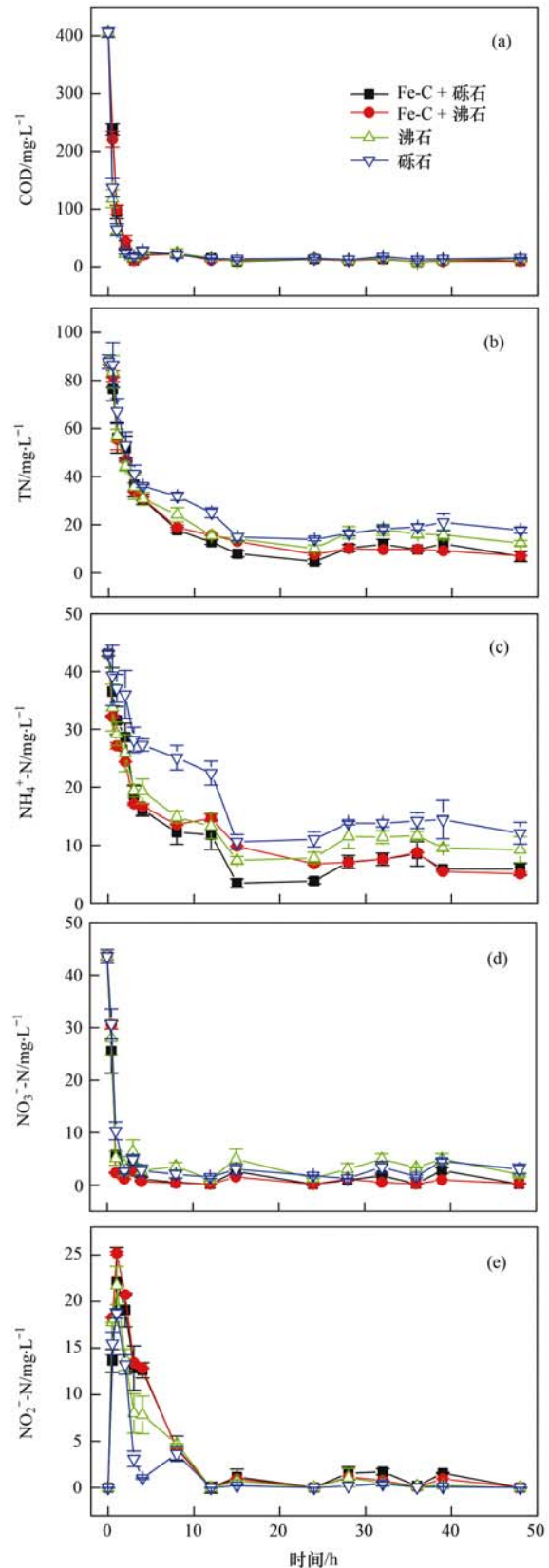


图5 典型周期内不同人工湿地系统中 COD、TN、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 的质量浓度变化

Fig. 5 Changes in the concentrations of COD, TN, NH_4^+ , NO_3^- , and NO_2^- in different constructed wetlands during the typical period

化^[21,22],也会减少DO的消耗;再者,传统人工湿地

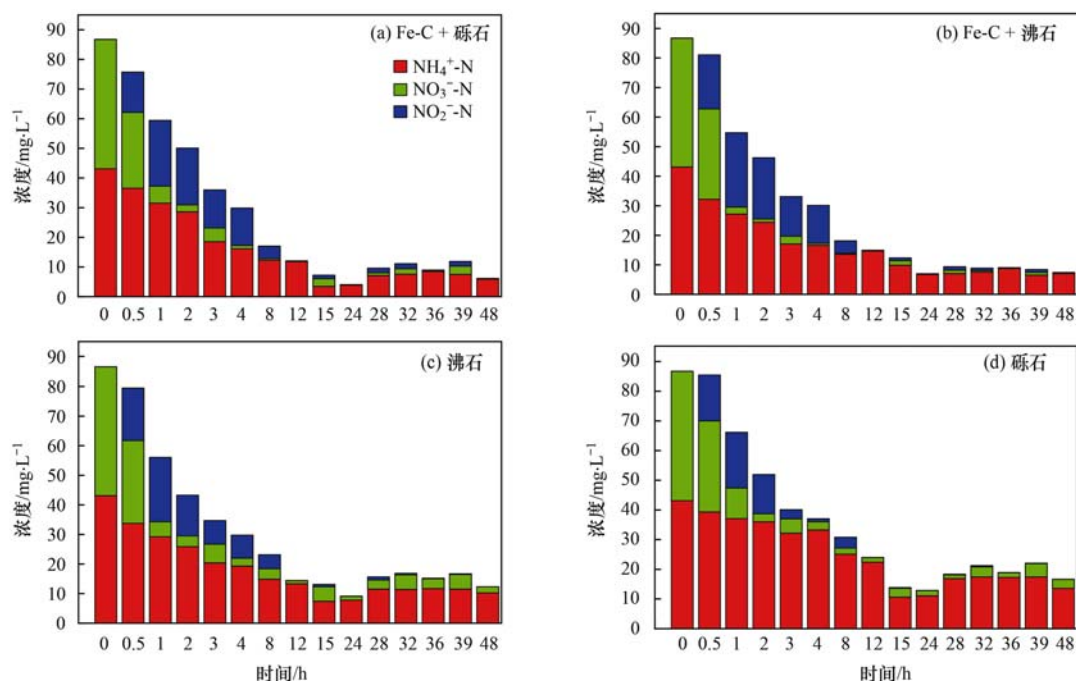


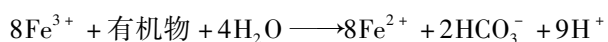
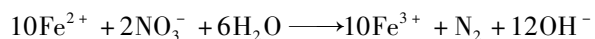
图6 典型周期内不同人工湿地系统中N污染物(NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^-)质量浓度的动态变化

Fig. 6 Dynamic changes in the concentrations of different forms of N pollutants (NH_4^+ , NO_3^- , and NO_2^-) in different constructed wetlands during the typical period

D中 NH_4^+ 的去除速率慢,硝化反应持续进行也会降低其DO含量^[17];另外,有研究表明 Fe^{3+} 会被一些有机物还原^[23],减少了水中通过好氧反应分解有机物消耗的DO,在某种程度上也导致添加铁碳填料的人工湿地出水DO更高。

与进水相比,湿地C和D对pH没有显著的影响,而铁碳微电解填料的存在显著提高了出水的pH,首先,中性环境中铁碳微电解的阴极反应会生成大量的 OH^- ^[7,24];其次, NO_3^- 在被Fe和 Fe^{2+} 还原的过程中会产生一定量的 OH^- 或者消耗一定量的 H^+ ^[4,24],结果会导致pH升高,出水呈现弱碱性。

各湿地系统出水COD均符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 3838-2002)一级A标准($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。整体来看,不同湿地COD的平均去除率无显著差异,但在稳定运行15个周期(30 d)左右后,湿地A和B对COD的处理率有明显升高的趋势,COD的去除率超过了湿地C和D。当湿地系统中有Fe元素以及 NO_3^- 和有机物存在的条件下,则可能发生以下两个反应^[21,23]:



两个反应逐渐稳定进行则会形成循环,不仅减少了某一种Fe离子的积累^[25],还达到了去除有机污染物的目的。因此,在本研究中随着循环反应的稳定,湿地A和B对COD良好的去除效果也逐渐显现了出来。

NH_4^+ 的去除依赖于水中的溶氧浓度^[26],在本研究中,尽管存在曝气的供氧作用,但出水DO均较低,氧气不足导致 NH_4^+ -N的去除效果不如 NO_3^- -N,出水中N污染物主要以 NH_4^+ -N的形式存在。但也正是由于曝气的存在, NH_4^+ -N的处理率仍然显著高于传统厌氧环境下的湿地系统^[27,28]。本研究结果表明,沸石显著提高了湿地 NH_4^+ -N处理效果,进而提高了TN的去除率,这与先前的研究结果一致^[29,30]。对于湿地B和C而言,在沸石独特的铝氧四面体结构中,有大量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等金属离子,而当环境中存在依附能力更强的 NH_4^+ 时, NH_4^+ 便会将沸石骨架中的金属离子交换出去,从而达到去除 NH_4^+ 的目的^[9,31]。此外,沸石颗粒内部具备较发达的孔道和空旷的骨架结构,晶穴体积可以达到自身体积的40%~50%,这就为氨氧化细菌等参与硝化过程的重要微生物提供了良好的生存环境^[9,31]。硝化反应是湿地 NH_4^+ 的主要去除途径^[4],湿地A和B中DO更高,更容易实现 NH_4^+ 的氧化,因此也有利于 NH_4^+ 的去除;再者,在 Fe^{3+} 也可以作为电子受体促进 NH_4^+ 的氧化^[32];另外,本研究中铁碳填料中采用活性炭为原料,活性炭极大的表面积和微孔结构不仅具有较好的物理吸附能力,还为微生物提供了巨大的生存空间,更加有利于硝化/反硝化细菌的活动^[33]。当铁碳填料与沸石填料相结合时, NH_4^+ 的去除率更高(76.90%),说明两种填料在 NH_4^+ 的处理

方面存在一定的协同作用。

铁碳填料对于 NO_3^- -N的去除优势极为明显,去除率高达99%以上。一方面,铁碳微电解填料有极强的电子提供能力, NO_3^- 利用微电解系统阳极产生的电子被去除^[4,34];另一方面,铁碳微电解填料也会提供一定的碳源促进反硝化反应的进行^[4];另外,电解过程中阳极产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 因为参与微生物生命活动的电子传递过程,提高微生物活性,从而提高脱氮效率^[35]。

本研究的进水中几乎不含有 NO_2^- -N($0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),而结果表明,4组湿地系统均能检测出一定量的 NO_2^- -N,其中湿地A和B出水中 NO_2^- 的浓度略高于传统湿地D,而 NO_2^- 是硝化/反硝化反应的中间产物,这进一步说明铁碳微电解能够促进反硝化反应的进行。同时也有研究表明, Fe^{3+} 的存在会使 N_2O 的还原速率大于 NO_2^- 的还原速率^[36]。另外, Fe^{3+} 的存在不仅会降低微生物脱氢的酶活性,导致 NO_2^- 的积累^[37],还会形成铁氧涂层阻断 NO_2^- 进入细胞的途径,进而抑制其氧化^[38]。此外,结合湿地C和D中 N_2O 排放量较高的结论可以推测,湿地C和D中的 NO_2^- 可能被进一步还原为 N_2O 释放,这或许与这两组湿地中亚硝酸盐还原酶(*NirK*)的活性有关^[27],但具体原因还有待进一步研究。

3.2 曝气人工湿地中典型周期内污染物的变化情况

各人工湿地系统典型周期内DO的变化情况基本一致,进水1h内,微生物利用氧气迅速分解有机物和 NH_4^+ ,造成了DO的降低^[39]。曝气时DO迅速上升,但曝气结束后DO快速降低至 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,说明机械曝气对湿地具有十分有效的充氧作用,而大气中的氧气扩散和植物根系泌氧所产生的氧气则相对是有限的。

不同填料对典型周期内pH的变化趋势没有显著的影响,进水后pH迅速降低,首先是因为进水有机负荷较高,且进水DO较高,有机物的好氧分解产生大量的 CO_2 溶解在水中,使整个系统呈现弱酸性;随着DO的降低,湿地系统内出现厌氧区,厌氧发酵过程造成大量的酸性代谢物的积累,降低了系统pH^[40]。开始曝气后,溶解态的 CO_2 被吹脱到大气中,发酵产生的有机酸也被进一步降解为 CO_2 或者 CH_4 排放,pH回升。曝气结束后有机酸/ CO_2 再次积累,在曝气时再次降解/释放,如此循环形成了曝气段pH升高,非曝气段pH降低的典型周期变化。值得注意的是,在进水3h内,4组湿地系统的COD迅速降低至最低值,因此后期由于系统中有机物浓

度极低,非曝气段厌氧产生的有机酸不再像前期一样大量积累,尽管非曝气段的pH较曝气段有所降低,但仍呈现中性或弱碱性的状态。

在本研究中,各组人工湿地系统的COD在进水3h后基本保持不变,说明在第一次曝气(进水后2~3h进行)后,有机物的去除已基本完成。之后典型周期内的3次曝气尽管为湿地提供了充足的溶解氧,但由于有机物负荷已降至一个很低的水平,系统内COD不再出现明显的变化。说明有机物去除的关键主要在于进水后最初一段时间内的系统溶解氧的变化情况^[41]。

典型周期内,各组人工湿地的 NO_3^- 浓度均在1h内迅速降低, NO_3^- 的去除速度显著快于 NH_4^+ 的去除速度,说明由于有机物好氧分解消耗了大量的DO,典型周期初期主要以还原 NO_3^- 的厌氧反硝化过程为主,氧化 NH_4^+ 的硝化反应进行得较为缓慢,但因为曝气的充氧作用, NH_4^+ 的去除在24h达到最低点,这和Zhou等^[39]的研究结果一致。值得注意的是,在进水28h后, NH_4^+ 浓度突然有一定的回升,推测是由于在15~16h的曝气完成后,一直到24h,由于夜间没有进行采样和曝气,系统始终处于外部干扰极低的稳定状态,部分 NH_4^+ 被吸附在基质上,而26~27h之间进行的曝气带动这部分基质上吸附的 NH_4^+ 返回到水体中,造成了 NH_4^+ 浓度的升高。在38~39h曝气后又氧化部分 NH_4^+ ,因而39h时 NH_4^+ 浓度再次降低。本研究中, NO_2^- 在进水1h内迅速上升至极高的水平,造成这一现象的原因主要有两点,首先, NO_2^- 的迅速升高与 NO_3^- 的变化正好相反,可以认为在典型周期初期的反硝化过程中 NO_3^- 先转化为 NO_2^- ,而后 NO_2^- 继续被还原达到脱氮的目的;其次,进水后DO迅速下降,导致硝化反应过程中 NH_4^+ 无法被彻底氧化为 NO_3^- ,造成了 NO_2^- 的积累。此外,在整个典型周期的曝气段(2~3、14~15、26~27和38~39h), NO_3^- 和 NO_2^- 均存在一定程度的升高,也进一步验证了好氧促进 NO_3^- 的形成,而本研究的进水C/N比约为5,属于低碳氮比污水,由于碳源的缺乏导致在 NO_3^- 还原的过程中会在一定时间内积累中间产物 NO_2^- 。由于本研究曝气时长较短,大多数情况下湿地系统处于缺氧状态,出水中仍以 NH_4^+ -N为主要的N污染物,因此TN的典型周期变化规律与 NH_4^+ -N类似。

4 结论

(1)间歇曝气可以显著改善人工湿地溶解氧环境,4组曝气人工湿地对COD的处理效果明显,去

除率均达到 95% 以上。

(2) 铁碳微电解填料和沸石均能显著提高间歇曝气人工湿地氨氮的去除率, 其中铁碳微电解填料改善氨氮去除的效果更好; 铁碳微电解填料对硝态氮的去除明显优于其它填料(单独沸石或砾石); 添加铁碳微电解填料和沸石显著提高了人工湿地总氮的去除率, 且去除速率更快。

(3) 综合人工湿地系统碳氮污染物的去除, 铁碳微电解联合沸石为填料的人工湿地对废水的处理效果最优, 且铁碳微电解在改善人工湿地水质净化效果中的贡献更高。

参考文献:

- [1] Jiang Y Y, Sun Y F, Pan J, *et al.* Nitrogen removal and N_2O emission in subsurface wastewater infiltration systems with/without intermittent aeration under different organic loading rates [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **244**: 8-14.
- [2] 周旭. 生物炭联合曝气强化人工湿地处理低碳氮比污水的效能及其过程研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
Zhou X. Enhancement of nitrogen removal of low C/N wastewater using a biochar-amended aerated vertical flow constructed wetland [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [3] 丁怡, 宋新山, 严登华. 不同基质在人工湿地脱氮中的应用及其研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2012, **34**(5): 88-90, 100.
Ding Y, Song X S, Yan D H. Application and research progress of different substrates in the nitrogen removal of constructed wetlands[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, **34**(5): 88-90, 100.
- [4] Shen Y H, Zhuang L L, Zhang J, *et al.* A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 706-712.
- [5] Zheng X Y, Jin M Q, Zhou X, *et al.* Enhanced removal mechanism of iron carbon micro-electrolysis constructed wetland on C, N, and P in salty permitted effluent of wastewater treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 21-30.
- [6] Ma T, Zhang L Y, Xi B D, *et al.* Treatment of farmer household tourism wastewater using iron-carbon micro-electrolysis and horizontal subsurface flow constructed wetlands: a full-scale study [J]. *Ecological Engineering*, 2018, **110**: 192-203.
- [7] Deng S H, Li D S, Yang X, *et al.* Biological denitrification process based on the Fe(0)-carbon micro-electrolysis for simultaneous ammonia and nitrate removal from low organic carbon water under a microaerobic condition[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **219**: 677-686.
- [8] Wang B, Tian K, Xiong X G Y, *et al.* Treatment of overhaul wastewater containing *N*-methyldiethanolamine (MDEA) through modified Fe-C microelectrolysis-configured ozonation: investigation on process optimization and degradation mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **369**: 655-664.
- [9] 贺银海. 沸石同步脱氮除磷功能调控及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
He Y H. Study on the functional regulation and mechanism of simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by natural zeolite[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [10] Stefanakis A I, Tsihrintzis V A. Use of zeolite and bauxite as filter media treating the effluent of Vertical Flow Constructed Wetlands [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **155**: 106-116.
- [11] He H L, Duan Z W, Wang Z Q, *et al.* The removal efficiency of constructed wetlands filled with the zeolite-slag hybrid substrate for the rural landfill leachate treatment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(21): 17547-17555.
- [12] Gikas G D, Tsihrintzis V A. A small-size vertical flow constructed wetland for on-site treatment of household wastewater [J]. *Ecological Engineering*, 2012, **44**: 337-343.
- [13] Zhou X, Gao L, Zhang H, *et al.* Determination of the optimal aeration for nitrogen removal in biochar-amended aerated vertical flow constructed wetlands [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **261**: 461-464.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 李睿, 雷立国, 江长胜, 等. 三峡库区消落带 N_2O 排放及其影响因素[J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2721-2730.
Li R, Lei L G, Jiang C S, *et al.* Features and influencing factors of N_2O emissions from drawdown area in the three gorges reservoir [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2721-2730.
- [16] 宋小园, 朱仲元, 刘艳伟, 等. 通径分析在 SPSS 逐步线性回归中的实现[J]. *干旱区研究*, 2016, **33**(1): 108-113.
Song X Y, Zhu Z Y, Liu Y W, *et al.* Application of path analysis in stepwise linear regression SPSS [J]. *Arid Zone Research*, 2016, **33**(1): 108-113.
- [17] 陈欣, 祝惠, 阎百兴, 等. 铁碳微电解基质强化人工湿地污染物去除率的室内模拟实验[J]. *湿地科学*, 2018, **16**(5): 684-689.
Chen X, Zhu H, Yan B X, *et al.* Indoor simulation experiment on pollutant removal rates by micro-electrolysis material intensified constructed wetland[J]. *Wetland Science*, 2018, **16**(5): 684-689.
- [18] 陈春宏, 张耀栋, 张春兰, 等. 铁、锰相互作用及其对植物生理生化影响[J]. *中国土壤与肥料*, 1992, (6): 9-12.
- [19] 沈友豪. 铁碳微电解对人工湿地脱氮除磷的强化效果研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
Shen Y H. A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in constructed wetlands[D]. Ji'nan: Shandong University, 2019.
- [20] Lai W L, Wang S Q, Peng C L, *et al.* Root features related to plant growth and nutrient removal of 35 wetland plants [J]. *Water Research*, 2011, **45**(13): 3941-3950.
- [21] Siantar D P, Schreier C G, Chou C S, *et al.* Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts [J]. *Water Research*, 1996, **30**(10): 2315-2322.
- [22] Cheng H F, Xu W P, Liu J L, *et al.* Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 385-392.
- [23] Song X S, Wang S Y, Wang Y H, *et al.* Addition of Fe^{2+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, **91**: 487-494.
- [24] Zhou Q W, Zhu H, Bañuelos G, *et al.* Impacts of vegetation and temperature on the treatment of domestic sewage in constructed wetlands incorporated with Ferric-Carbon micro-electrolysis material[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, **19**(10): 915-924.

- [25] Coby A J, Picardal F, Shelobolina E, *et al.* Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, **77**(17): 6036-6042.
- [26] Pietikäinen J, Kiikkilä O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J]. *Oikos*, 2000, **89**(2): 231-242.
- [27] 邹旭青, 郝庆菊, 赵茂森, 等. 铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果及温室气体排放的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, **15**(2): 588-598.
- Zou X Q, Hao Q J, Zhao M S, *et al.* Effects of hematite and biochar on sewage treatment and greenhouse gases emissions in subsurface flow constructed wetland[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, **15**(2): 588-598.
- [28] 邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 等. 生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 N_2O 排放影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2840-2846.
- Deng C R, Liang Y K, Huang L, *et al.* Influences of biochar on pollutant removal efficiencies and nitrous oxide emissions in a subsurface flow constructed wetland[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2840-2846.
- [29] Fulazzaky M A, Salim N A A, Abdullah N H, *et al.* Precipitation of iron-hydroxy-phosphate of added ferric iron from domestic wastewater by an alternating aerobic-anoxic process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **253**: 291-297.
- [30] Lee H S, Park S J, Yoon T I. Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: effects of organic loading rates on COD removal and nitrification[J]. *Process Biochemistry*, 2002, **38**(1): 81-88.
- [31] 陈彬. 沸石强化生物脱氮工艺试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [32] Shuai W T, Jaffé P R. Anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction in constructed wetland mesocosms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **648**: 984-992.
- [33] 杨程. 沸石/活性炭复合材料的阳离子交换对甲烷/氮气吸附分离性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- Yang C. Effect of cation exchange of zeolite/activated carbon composite on CH_4/N_2 adsorption separation performance[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [34] Park H I, Kim D K, Choi Y J, *et al.* Nitrate reduction using an electrode as direct electron donor in a biofilm-electrode reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(10): 3383-3388.
- [35] Zhang L, Zhang L X, Li D P. Enhanced dark fermentative hydrogen production by zero-valent iron activated carbon micro-electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(36): 12201-12208.
- [36] Liu Y X, Yang M, Wu Y M, *et al.* Reducing CH_4 and CO_2 emissions from waterlogged paddy soil with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(6): 930-939.
- [37] 党雯, 郜春花, 张强, 等. Biolog 法测定土壤微生物群落功能多样性预处理方法的筛选[J]. *中国农学通报*, 2015, **31**(2): 153-158.
- Dang W, Gao C H, Zhang Q, *et al.* Screening of preprocessing methods of biolog for soil microbial community functional diversity[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, **31**(2): 153-158.
- [38] Coby A J, Picardal F W. Inhibition of NO_3^- and NO_2^- reduction by microbial Fe(III) reduction: evidence of a reaction between NO_2^- and cell surface-bound Fe^{2+} [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, **71**(9): 5267-5274.
- [39] Zhou X, Jia L X, Liang C L, *et al.* Simultaneous enhancement of nitrogen removal and nitrous oxide reduction by a saturated biochar-based intermittent aeration vertical flow constructed wetland: Effects of influent strength[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1842-1850.
- [40] Taghizadeh-Toosi A, Clough T J, Sherlock R R, *et al.* Biochar adsorbed ammonia is bioavailable[J]. *Plant and Soil*, 2012, **350**(1-2): 57-69.
- [41] Wu H M, Fan J L, Zhang J, *et al.* Optimization of organics and nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: effects of aeration time and aeration rate [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, **113**: 139-145.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)