

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

冠状病毒气溶胶传播及环境影响因素

李雪, 蒋靖坤, 王东滨, 邓建国, 贺克斌, 郝吉明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年7月

第42卷 第7期
Vol.42 No.7

目次

冠状病毒气溶胶传播及环境影响因素	李雪, 蒋靖坤, 王东滨, 邓建国, 贺克斌, 郝吉明 (3091)
新冠肺炎疫情期间气象条件和排放变化对 PM _{2.5} 的影响	逯世泽, 史旭荣, 薛文博, 雷宇, 严刚 (3099)
基于网格的长三角 PM _{2.5} 分布影响因素及交互效应	黄小刚, 赵景波, 辛未冬 (3107)
ARIMA 时间序列分析模型在臭氧浓度中长期预报中的应用	李颖若, 韩婷婷, 汪君霞, 权维俊, 何迪, 焦热光, 吴进, 郭恒, 马志强 (3118)
中国长三角背景点冬季大气棕碳污染特征及来源解析	赵宇, 吴灿, 王益倩, 陈玉宝, 吕少君, 汪芳琳, 杜伟, 刘仕杰, 丁志健, 王格慧 (3127)
四川盆地 PM _{2.5} 浓度时空变化特征遥感监测与影响因子分析	李梦真, 张廷斌, 易桂花, 秦岩宾, 李景吉, 刘贤, 蒋杰 (3136)
河网连续动态模型构建及其在典型杀虫剂时空迁移模拟中的应用	邢成, 张芊芊, 蔡雅雅, 烟晓婷, 应光国 (3147)
九龙江流域河流氮输出对土地利用模式和水文状况的响应	黄亚玲, 黄金良 (3156)
滇池近岸水体微塑料污染与富营养化的相关性	袁海英, 侯磊, 梁启斌, 李佳琛, 任甲 (3166)
白洋淀夏季入淀区沉积物间隙水-上覆水水质特征及交换通量分析	张甜娜, 周石磊, 陈召莹, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3176)
镇江市古运河和金山湖河湖上覆水体和沉积物氮及有机质分布特征及污染评价	原璐彬, 邢书语, 刘鑫, 周晓红, Adelaide Angela Dadzie (3186)
洪湖国际重要湿地沉积物磷空间分布特征及释放风险	刘永九, 黄素珍, 张璐, 彭雪, 张心怡, 葛芳杰, 刘碧云, 吴振斌 (3198)
苏州古城区域河道底泥的重金属污染分布及生态风险评价	白冬锐, 张涛, 包峻松, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 金军, 杨婷 (3206)
武汉集中式饮用水源地土壤重金属的时空分布特征及生态风险评价	朱静, 侯耀宗, 邹书成, 曹梦华, 涂书新 (3215)
升金湖河湖交汇区地表-地下水水化学特征及成因分析	崔玉环, 王杰, 刘友存, 郝洸, 高祥 (3223)
青岛市农区地下水硝态氮污染来源解析	寇馨月, 丁军军, 李玉中, 毛丽丽, 李巧珍, 徐春英, 郑欠, 庄姗 (3232)
三峡库区支流浮游植物群落稳定性及其驱动因子分析	何书晗, 欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨安琪, 施军琼, 吴忠兴 (3242)
哈尔滨城市河网丰水期浮游植物群落分布特征及驱动因子	路枫, 李磊, 齐青松, 陆欣鑫, 刘妍, 范亚文 (3253)
湖泊沉积物中微生物群落对天然有机质输入的响应	居琪, 章奇, 曹驰程, 白雷雷, 张晖 (3263)
补给水质与社会活动对白洋淀湿地微生物的影响特征	赵志瑞, 吴会清, 毕玉方, 展庆周, 吴海森, 袁凯悦, 孟祥源, 李方红 (3272)
蓝藻衰亡过程中上覆水溶解性有机物变化特征	李翔, 李致春, 汪旋, 张思远, 王慧敏, 厉荣强, 王国祥, 李启蒙 (3281)
长江下游快速城市化地区水污染特征及源解析:以秦淮河流域为例	马小雪, 龚畅, 郭加汛, 王腊春, 徐蕴韵, 赵春发 (3291)
长江下游居民区降水地表径流的污染特征	郭文景, 张志勇, 闻学政, 张瀚文, 王岩 (3304)
潮河流域降雨径流事件污染物输出特征	包鑫, 江燕, 胡羽聪 (3316)
不透水地表粗糙度对城市面源颗粒物的累积和冲刷影响	单溪环, 谢文霞, 廖云杰, 房志达, 杨晓晶, 苏静君, 赵洪涛, 李叙勇 (3328)
基于概率方法的中国居民饮水途径暴露健康风险评估	秦宁, 刘运炜, 侯荣, 王彩云, 王贝贝, 段小丽 (3338)
蛋白类有机质在水厂各处理单元中的去除特性	李梦雅, 宋钰莹, 张晓岚, 黄海鸣 (3348)
污水处理厂不同单元工艺水中重金属及其纳米颗粒的分布	王杜珈, 何帅, 周小霞 (3358)
基于宏基因组技术分析 MBR 膜清洗后污泥中抗性基因	杜彩丽, 李中涵, 李晓光, 张列宇, 陈素华, 黎佳茜, 李曹乐 (3366)
石化废水处理厂中耐药菌和耐药基因的分布特征与去除效能解析	唐振平, 肖莎莎, 段毅, 刘迎九, 高媛媛, 吴月月, 陈怡雯, 周帅 (3375)
一段式亚硝化厌氧氨氧化 SMBBR 处理中低浓度氨氮废水	吕恺, 邵贤明, 王康舟, 姚雪薇, 彭党聪, 韩芸 (3385)
外加固体缓释碳源的两段反硝化工艺脱氮性能	唐义, 马懿文, 王金泉, 王艳, 叶刚 (3392)
臭氧投量对 SBR 系统污泥沉降性能及脱氮除磷的影响	吕永涛, 朱传首, 张旭阳, 徐超, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (3400)
间歇梯度曝气下首段延时厌氧强化好氧颗粒污泥脱氮除磷	张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张富国, 张杰 (3405)
提盐速率对序批式生物反应器性能和微生物群落结构的影响	古柏铭, 金春姬, 温淳, 侯金源, 赵阳国, 高孟春 (3413)
低温驯化对自养脱氮颗粒污泥功能活性与菌群结构的影响分析	钱飞跃, 刘雨馨, 王建芳, 刘文如 (3422)
矿渣基改性剂对城市污泥重金属稳定化	张发文, 董明坤, 陈辰慧, 赵长民 (3430)
2000~2018 年长三角土地利用变化对农田生态系统氨排放的影响	王文锦, 王卿, 朱安生, 黄凌, 顾莹, 王杨君, 王敏, 李莉 (3442)
麦秸水热炭及其改良产物对水稻产量和稻田氨挥发排放的影响	韩晨, 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章 (3451)
水肥管理对热带地区双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	李金秋, 邵晓辉, 缙广林, 邓艺欣, 谭诗敏, 徐文娟, 杨秋, 刘文杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3458)
耐盐碱水稻土壤产甲烷菌群落特征及产甲烷途径	杨雨虹, 贺惠, 米铁柱, 刘玥腾, 刘佳音, 张国栋, 李明月, 甄毓 (3472)
铁碳微电解填料对人工湿地温室气体排放的影响	赵仲婧, 郝庆菊, 涂婷婷, 胡曼利, 张尧钰, 江长胜 (3482)
农地土壤重金属 Pb 和 Cd 有效性测定方法的筛选与评价	陈莹, 刘汉燚, 刘娜, 蒋珍茂, 魏世强 (3494)
亚热带高山森林土壤典型重金属的空间分布格局及其影响因素:以云南哀牢山为例	刘旭, 王训, 王定勇 (3507)
深圳市不同土类的重金属环境背景值与理化性质特征	林挺, 赵述华, 郝秀平, 杨坤, 吴静雅, 朱艳, 罗飞 (3518)
同步钝化土壤 Cd 和 As 材料的筛选	周嗣江, 刘针延, 熊双莲, 马烁, 黄倚豪, 雷寅, 曹梦华, 涂书新 (3527)
两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复	袁峰, 唐先进, 吴骥子, 赵科理, 叶正钱 (3535)
青藏高原东缘冻土中有机磷酸酯的污染特征	刘丽娅, 印红玲, 蹇林洁, 徐子文, 熊远明, 罗怡, 刘小雯, 徐维新 (3549)
成都平原氮磷化肥施用强度空间分布及影响因素分析	刘奇鑫, 王昌全, 李冰, 赵海岚, 方红艳, 邓茜, 李启权 (3555)
土壤中溶解性有机质对不同类型堆肥的响应差异	席北斗, 王燕, 檀文炳, 余红, 崔东宇, 程东会, 党秋玲 (3565)
《环境科学》征订启事 (3315)	
《环境科学》征稿简则 (3357)	
信息 (3391, 3441, 3564)	

污水处理厂不同单元工艺水中重金属及其纳米颗粒的分布

王杜珈^{1,2}, 何帅², 周小霞^{2*}

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 青岛 266237; 2. 广州大学大湾区环境研究院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要:以成都双流国际机场污水处理厂中连续处理废水工艺中的9个不同处理单元工艺为研究对象,通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和单颗粒电感耦合等离子体质谱法(SP-ICP-MS)分别对污水处理厂中不同处理单元工艺中的重金属总质量浓度以及重金属纳米颗粒的数量浓度和粒径分布进行了分析,并研究了不同处理单元工艺对重金属元素及重金属纳米颗粒的去除效果。结果表明,不同处理单元工艺对不同重金属元素的去除效果存在差异,对Fe元素的影响最为显著,主要在二沉池中被去除,去除率达98.53%;不同处理单元工艺对不同重金属纳米颗粒的去除效果存在显著差异,对Ni、Pd和Fe纳米颗粒的影响最为显著,不同重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺(曝气沉砂池、二沉池和高效沉淀池)中被去除;重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺中的粒径分布为23.28~147.83 nm,不同处理单元工艺不会对各重金属纳米颗粒的粒径造成显著影响;pH与Fe元素和Fe纳米颗粒呈显著负相关关系,除Fe元素和Fe纳米颗粒外,其他重金属元素与其纳米颗粒之间均属于不显著相关,不同处理单元工艺对重金属元素和重金属纳米颗粒的去除机制存在差异。

关键词:污水处理厂; 处理单元工艺; 重金属纳米颗粒; 形态; 去除

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)07-3358-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012013

Distribution of Heavy Metals and Their Corresponding Nanoparticles in Different Treatment Unit Processes in the Sewage Treatment Plant

WANG Du-jia^{1,2}, HE Shuai², ZHOU Xiao-xia^{2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. Institute of Environmental Research at Greater Bay Area, Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Total heavy metal concentration, heavy metal nanoparticle concentration, particle size, and the removal effect of different treatment unit processes on heavy metals and heavy metal nanoparticles were analyzed in this study. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) were applied in nine treatment units performing continuous wastewater treatment processes in the Chengdu Shuangliu International Airport sewage treatment plant. Results showed that different treatment unit processes had different effects on the removal of different total heavy metal elements, with the effects on Fe being the most significant; Fe was mainly removed in the secondary sedimentation tank at a rate of 98.53%. The removal effects of different heavy metal nanoparticles varied in different treatment unit processes, with the effects of Ni, Pd, and Fe being the most significant. Heavy metal nanoparticles removal varied by treatment unit processes (aeration grit tank, secondary sedimentation tank, and high-efficiency sedimentation tank). The particle size distribution of heavy metal nanoparticles in different treatment unit processes was 23.28-147.83 nm, and different treatment unit processes did not have a significant impact on the particle size of each heavy metal nanoparticle. In addition, pH exhibited a significant negative correlation with Fe and Fe nanoparticles. Excluding Fe and Fe nanoparticles, other heavy metals and their nanoparticles were not significantly related; thus, different processing unit processes exhibited different removal mechanisms for heavy metals and their corresponding nanoparticles.

Key words: sewage treatment plant; treatment unit process; heavy metal nanoparticles; speciation; removal

近年来,重金属及重金属纳米颗粒的广泛应用,导致其不可避免地被释放到污水中,进而进入污水处理厂^[1,2]。经过污水处理厂处理后的污水大多被用于农业用地、非农业用地或直接排入河流,然而,现有的污水处理工艺可能无法完全去除污水中的重金属,导致其随污水一起被释放到环境中,进而导致土壤退化,产生二次环境污染,并通过农业应用等途径进入人类食物链^[1],从而对生态环境和人类健康造成严重威胁^[3,4]。

有研究表明,重金属对环境的危害程度不仅与其总量有关,更大程度上由其在环境介质中的赋存形态决定。不同形态的重金属会产生不同的环境效应,直接影响到其在环境介质中的毒性、迁移转化、生物有效性和在自然界中的循环^[5]。近年来,重金

收稿日期: 2020-12-01; 修订日期: 2021-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(22076032, 21707158)

作者简介: 王杜珈(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为水环境中污染物的检测分析, E-mail: 1272417095@qq.com

* 通信作者, E-mail: xiaoxiazhou89@126.com

属纳米颗粒在电子产品、生物医药、复合材料、纺织品、化妆品以及食品包装等领域受到了广泛应用^[6,7],使得具有生物有效性的重金属形态变得更为复杂,而鉴于它们的超小尺寸和独特的物理和化学特性,极有可能带来更为严重的环境和健康风险,因此,重金属纳米颗粒受到了越来越广泛的关注. 现有的研究证实,重金属纳米颗粒能够被吸附到细胞表面,改变膜的性质并导致膜破裂,能够穿过生物的细胞壁和细胞膜,产生活性氧(ROS)并诱导细胞产生氧化应激,以及破坏包括DNA、RNA、脂蛋白和酶在内的重要大分子等^[8~12]. 更重要的是,重金属纳米颗粒能够进一步被氧化或溶解在水中进而释放出重金属离子,从而导致金属毒性^[13,14]. 重金属纳米颗粒对包括细菌、藻类、无脊椎动物和脊椎动物在内的许多物种均显示出毒性^[15~18].

重金属纳米颗粒的浓度是影响其毒性的重要因素,此外,重金属纳米颗粒的许多特性均与其尺寸特性密切相关^[19,20]. 因此,评估污水处理厂不同处理单元工艺里的重金属纳米颗粒的数量浓度及粒径分布显得尤为重要. 然而,直接定量复杂环境样品中的重金属纳米颗粒并使其与离子种类进一步区分是一个巨大的挑战^[5]. 现阶段的研究多采用动态光散射法、原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等技术,这些技术无法同时测量纳米粒子的重要性质,例如尺寸、浓度、数量和形式(离子、颗粒、聚集态)^[21~23]. 单颗粒电感耦合等离子体质谱法(SP-ICP-MS)是一种相对较新的技术,可以用于分析检测复杂环境样品中纳米颗粒的元素组成、数量和尺寸分布^[24,25]. 此外,它可以同时确定溶解和颗粒形式的金属浓度^[5]. SP-ICP-MS技术的发展已在其他研究中得到了很好的验证,并已成功应用于测定饮用水、生物组织和防晒霜中重金属纳米颗粒的粒径和浓度^[26~29].

在本研究中,从成都双流国际机场污水处理厂采集了不同处理单元工艺处理后的污水样品,通过ICP-MS定量分析了不同处理单元工艺样品中的重金属总含量,并通过SP-ICP-MS定量分析了不同处理单元工艺样品中的重金属纳米颗粒数量浓度及粒径分布,以期了解污水处理厂不同处理单元工艺里重金属纳米颗粒的去除效率提供关键技术和理论基础.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7900型三重四级杆电感耦合等离子体质谱(美国安捷伦公司),配备数据采集及处理软件

(MassHunter Workstations)和单颗粒分析模块. 仪器RF功率(power)为1 550 W,雾化器(nebulizer)为同心雾化器(micromist nebulizer),采样深度为(sampling depth)为8.0 mm,载气流速(carrier gas)为1.0 L·min⁻¹,数据采集模式(data acquisition mode)为时间分辨分析(TRA)模式,驻留时间(dwelling time)为0.1 ms,样品采集时间(sample acquisition time)为60 s. SP-ICP-MS在TRA模式下采集MS信号数据,可同时得到重金属纳米颗粒的粒径分布和数量浓度^[30].

纳米银溶液(美国NanoComposix公司):50、60、70、80和100 nm,试剂公司附带的透射电子显微镜说明书证明纳米银的形态均为单分散的近球形. Ag、Fe、Ni、Pd、Mo、Zn和Zr金属离子标准溶液(中国计量科学研究院,1 000 mg·L⁻¹). 所有标准溶液及配制溶液在分析前均超声处理5 min,以免离子团聚,并于4℃暗处保存.

1.2 样品采集与前处理

成都双流国际机场污水处理厂是成都市处理规模较大、处理工艺较为典型的污水处理厂,占地面积0.032 4 km²,平均处理规模为8 500 m³·d⁻¹,主要收集和处理机场生活污水、食品加工废水、处理后的医院污水和处理后的航空液体等. 该污水处理厂采用先进的污水处理设备,厂区主体采用A/O生物接触氧化工艺处理污水,具体工艺流程为:污水经过格栅调节池除去悬浮颗粒后,经曝气沉砂池自流至厌氧罐、缺氧罐和好氧罐进行一系列生化反应,达到脱氮除磷、净化水质的效果,净化后污水进入地理式二沉池,进行泥水分离,污水在经过紫外消毒渠消毒处理后达标排放. 污水处理厂出水除排入江安河并最终流入岷江外,还用于污水处理厂范围内的绿化浇灌,每年取水达7 000 t,共计浇灌面积1.8 × 10⁴ m². 因此,成都双流国际机场污水处理厂对治理城市污染,改善岷江流域水质和保护水环境生态平衡具有十分重要的作用. 污水处理流程与样品采样位置如图1所示. 每个采样点采集500 mL水样至棕色玻璃样品瓶中. 采集完成后,冷藏运送至实验室. 随后,所有水样过1 μm玻璃纤维滤膜.

1.3 SP-ICP-MS测定纳米颗粒数量浓度和粒度分布的原理

金属基纳米粒子进入ICP-MS等离子体后,单颗粒金属纳米颗粒在极短的时间内(<1 ms)产生极强脉冲强度信号. 纳米颗粒产生的脉冲信号数量与样品中纳米颗粒的数量浓度成比例,纳米颗粒产生脉冲信号强度与纳米颗粒质量/粒度成比例. Pace等^[31]采用传输效率和溶解态金属标准曲线将纳米

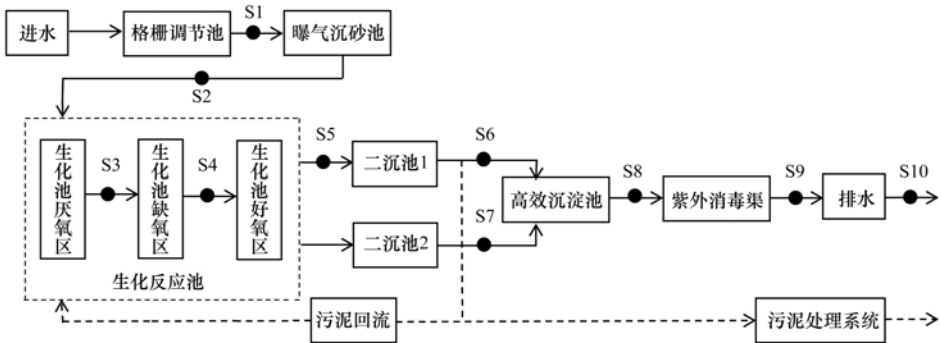


图 1 污水处理流程图与样品采样点

Fig. 1 Sewage treatment process and sampling distribution

颗粒脉冲强度和纳米颗粒粒度分布相联系,用以下方程表示:

$$f_{NP} = N_{NP} Q_{sam} \eta_n \quad (1)$$

$$W = \eta_n Q_{sam} t_{dwell} C \quad (2)$$

$$m_{NP} = \frac{S_{pulse} - S_{bkgl}}{mf_m} \eta_n \quad (3)$$

$$d_{NP} = \sqrt[3]{6m_{NP}/\pi\rho} \quad (4)$$

式中, η_n 为传输效率, Q_{sam} 为样品提升量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), f_{NP} 为纳米颗粒信号个数 (pulse per event), 已知标准样品的纳米颗粒数量浓度 N_{NP} ($\text{个} \cdot \text{L}^{-1}$), 可根据公式(1)计算出传输效率 η_n , 进而计算出待测样品的纳米颗粒数量浓度 N_{NP} . t_{dwell} 为停留时间 (ms), C 为待测金属离子溶解态方程, 根据公式(2), 可建立起质量流量方程 W (mass per event). m 为质量流量方程 W 的斜率, S_{pulse} 为纳米颗粒信号强度, S_{bkgl} 为背景信号, 背景信号包含仪器噪声、溶解金属离子信号和 SP-ICP-MS 不能检测到的小纳米颗粒信号, f_m 为待测物中金属纳米颗粒质量分数, 根据方程(3)计算出纳米颗粒质量 m_{NP} . 假设纳米颗粒为实心球状, 可根据方程(4)计算出

纳米颗粒粒径 d_{NP} (nm) [32].

1.4 样品分析和数据处理

每个采样点样品抽取 3 组作为平行样品进行测定. 通过超纯水稀释降低基质干扰, 样品超声分散 15 min 以保证其分散均匀. 为避免两个或多个纳米颗粒进入等离子体, 将样品纳米颗粒信号数量控制在 $100 \sim 1\,800 \text{ 个} \cdot \text{min}^{-1}$ (纳米颗粒信号个数小于总信号个数的 10%) [33]. 进样前, 用调谐液对仪器进行调谐, 使仪器灵敏度达到最佳状态, 氧化物及双电荷比率均小于 2%. 测定样品时, 样品间用 1% HNO_3 溶液和超纯水冲洗进样系统. 在 ICP-MS 测定时分别以 Li、In 和 Bi 为内标校正仪器漂移, 在 SP-ICP-MS 测定时以 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ag}^+$ 溶液校正仪器漂移. SP-ICP-MS 的颗粒数量浓度检出限 (LOD_{NP}) 根据公式(5)计算得出 [34]:

$$\text{LOD}_{NP} = \frac{3}{\eta_n Q_{sam} t_{sam}} \quad (5)$$

式中, t_{sam} 样品采集时间 (s). 表 1 为各重金属纳米颗粒的数量浓度检出限.

利用 Excel 2010 和 SigmaPlot 12.0 数据处理软件对采集样品的基础数据进行处理和统计分析.

表 1 不同重金属纳米颗粒的数量浓度检出限

Table 1 Number concentration detection limit (LOD_{NP}) of different heavy metal nanoparticles

金属纳米颗粒	Fe	Ni	Zn	Zr	Mo	Pd	Ag
$\text{LOD}_{NP}/\text{个} \cdot \text{L}^{-1}$	4.60×10^7	4.82×10^4	1.45×10^5	4.82×10^4	1.69×10^6	9.63×10^4	2.41×10^5

2 结果与讨论

2.1 不同处理单元工艺样品中重金属的质量浓度

为了解城市污水处理厂中主要存在的重金属种类及不同处理单元工艺对重金属元素质量浓度的影响, 在污水处理厂不同处理单元工艺处分别收集了污水样品, 测得水质相关参数, 并通过 ICP-MS 对水中重金属元素进行测定, 结果表明污水样品中主要含有 7 种重金属, 各重金属质量浓度及去除率见表

2. 各样品中可检测到的重金属质量浓度差异显著, 范围为 $10^{-2} \sim 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与一些文献资料的结果相比 [35,36], 该厂的重金属质量浓度偏低, 主要由于该厂以生活污水为主. 在污水处理厂的不同处理单元工艺中, 各重金属元素质量浓度发生了显著变化, 进水处样品 S1 中各重金属质量浓度从高到低为: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Zr} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Ag}$; 出水处样品 S10 中各重金属质量浓度从高到低为: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Zr} > \text{Mo} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Ag}$, 除 Mo 元素略有升高外, 出水处的重金属

总质量浓度均有所下降,其中重金属的质量浓度均符合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的要求。从进水到污水处理厂出水,根据重金属元素的不同总去除率差异较大,其中 Fe 元素的去除率最大,达

到了 93.46%,而对于 Zr、Ni 和 Ag 等元素去除率则较低,Zn 元素在污水处理厂出水中仍保持相对较高的质量浓度,这可能是由于污水管道大量采用镀锌管道的原因。

表 2 不同处理单元工艺水样中重金属质量浓度及去除率¹⁾
Table 2 Heavy metal concentration and removal rate in different treatment unit processes

采样点	pH	Fe		Ni		Zn		Zr		Mo		Pd		Ag	
		ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	ρ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%
S1	7.2	109.10		2.16		96.86		4.19		0.53		3.54		0.24	
S2	7.22	105.42	3.37	2.05	5.23	83.07	14.24	1.91	54.38	0.49	7.67	2.78	0.09	0.09	62.71
S3	6.92	377.44	—	2.27	—	182.83	—	1.61	16.03	0.23	53.69	1.93	30.71	0.05	43.51
S4	6.84	525.27	—	2.18	4.24	184.75	—	1.41	12.25	0.22	1.63	1.65	14.35	0.04	23.71
S5	6.73	1063.18	—	1.87	14.12	87.07	52.87	0.99	29.54	0.28	—	1.63	1.04	0.03	18.35
S6	7.14	20.64	98.06	1.93	—	95.72	—	1.04	—	2.25	—	0.61	62.76	0.07	—
S7	7.43	15.66	98.53	1.75	6.42	89.82	—	0.99	0.22	2.54	—	0.58	64.75	0.06	—
S8	7.32	11.54	35.18	1.69	7.66	98.53	—	1.42	—	2.22	6.84	0.64	—	0.12	—
S9	7.41	12.39	—	1.81	—	78.85	19.98	1.40	1.69	2.34	—	0.61	4.60	0.09	30.85
S10	7.54	7.14	42.39	1.72	4.90	82.05	—	2.99	—	2.14	8.50	0.72	—	0.20	—
总工艺			93.46		20.21		15.29		28.65		—		79.65		19.16

1) “—”表示计算出的去除率为负值,空白为无法得到相关数据

在污水处理过程中,重金属主要通过吸附作用被去除,由于吸附机制的不同,各工艺对不同重金属的去除率存在较大差异^[36]。具体而言,曝气沉砂池主要通过简单沉淀等方法去除吸附在固体颗粒上的重金属,因而对所有重金属元素均具有不同程度的去除效果,但对大多数重金属元素的去除效果并不显著;生化反应池主要由活性污泥通过沉淀、吸附和胞内吸附等方式对重金属进行去除^[37],而由于活性污泥的沉淀并未完全,水样受到影响从而导致部分重金属元素(Fe 和 Zn)含量有所上升;二沉池同样通过活性污泥的生物吸附作用对重金属元素进行去除,表现出了一定的重金属选择性,其中对 Fe 和 Pd 元素的去除率分别为 98.53% 和 64.75%,而对其他重金属则基本没有去除效果;高效沉淀池和紫外消毒渠通过简单沉淀去除吸附在固体颗粒上的重金属,对大多数重金属元素均具有不同程度的去除效果,但去除效果并不显著。其中 Zn 和 Ni 重金属元素的去除情况与一些文献资料的研究结果相似^[36,37]。

图 2 为污水处理厂中不同处理单元工艺中重金属所占质量分数的分布情况。从中可知,Fe 和 Zn 是污水处理厂进水中的主要元素,占重金属总质量浓度的 95.0%;在生化反应池中,Fe 元素的质量浓度由 105.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 1 063 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,成为该段工艺的主要元素,占重金属总质量浓度的 92.0%;由于二沉池对 Fe 元素的高效去除使得 Fe 质量浓度迅速降低,而二沉池对 Zn 元素的去除效果较差,使得 Zn 成为二沉池之后工艺段的主要元素,占重金属总

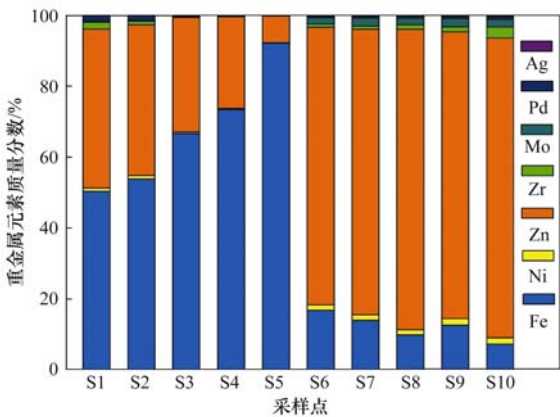


图 2 不同处理单元工艺中重金属元素质量分数
Fig. 2 Mass fraction of heavy metals in different treatment unit processes

质量浓度的 78.1%~84.6%。

2.2 不同处理单元工艺中的重金属纳米颗粒的数量浓度

污水处理厂通过沉淀和生物吸附等方式去除重金属的现有研究和模型认为污水中的重金属主要以离子形式存在,往往忽视了非离子形式(如重金属纳米颗粒)的影响。然而,重金属纳米颗粒的行为可能与离子形式存在较大差异。因此,仅通过研究离子的种类可能会简化了重金属元素的工艺分布和生物学效应^[38],对重金属纳米颗粒的测定有助于进一步了解污水处理厂中不同处理单元工艺对重金属元素去除的差异。本研究中通过 SP-ICP-MS 对不同处理单元工艺污水样品中的 7 种重金属纳米颗粒的数量浓度进行了分析,由图 3 可知,检测到的重金属纳米颗粒的数量浓度范围为

$4.82 \times 10^4 \sim 1.04 \times 10^9$ 个 $\cdot\text{L}^{-1}$, 表明污水中含有大量的重金属纳米颗粒, 这与 Gottschalk 等^[39] 和 Lazareva 等^[40] 的研究结果相符合. 然而, 在现有的污水风险评估程序中, 对重金属纳米颗粒的分布

研究还存在大量空白, 污水中重金属的化学形态对于其生物利用度和潜在的生态毒性效应具有重要影响^[41], 因此污水中重金属纳米颗粒的检测和分析应引起高度重视.

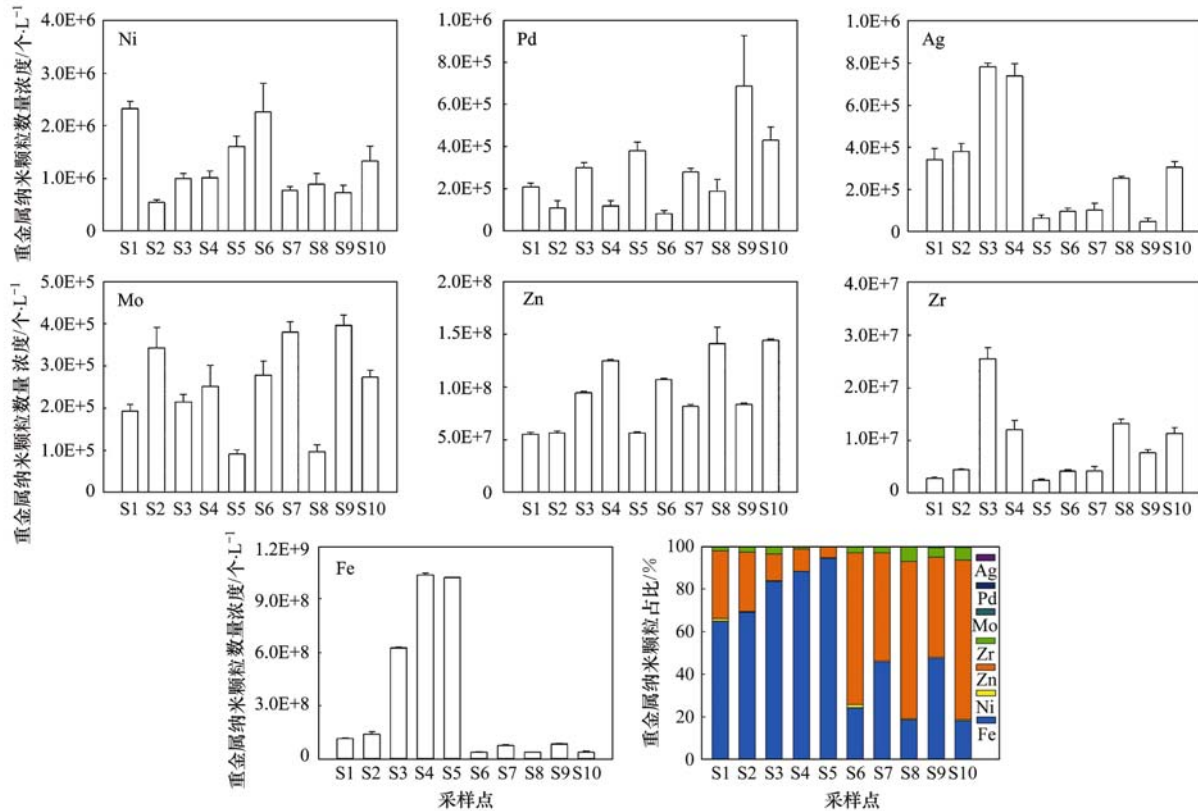


图3 不同处理单元工艺中的重金属纳米颗粒数量浓度和占比

Fig. 3 Concentration and percentage of heavy metal nanoparticles in different treatment unit processes

各重金属纳米颗粒的数量浓度受污水处理厂不同处理单元工艺及重金属纳米颗粒种类的影响差异显著. 污水处理厂进水处样品 S1 中各重金属纳米颗粒的数量浓度从高到低为: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{W} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Mo}$; 出水处样品 S10 中重金属纳米颗粒的数量浓度从高到低为: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Mo}$. 经过污水处理厂不同工艺处理后, Ag、Fe 和 Ni 纳米颗粒均得到了不同程度的去除, 而 Mo、Pd、Zn 和 Zr 纳米颗粒的数量浓度最终有所升高, 其中 Zr 纳米颗粒的数量浓度高达进水时的 4 倍, 这可能与重金属纳米颗粒从污泥中的释放有关^[3].

不同处理单元工艺对重金属纳米颗粒的去除情况与重金属元素质量浓度的变化趋势存在较大差异, 表明污水处理厂中的不同处理单元工艺对重金属纳米颗粒的去除与重金属离子存在差异. 具体而言, 曝气沉砂池仅对 Ni 和 Pd 纳米颗粒具有一定的去除效果, 去除率分别为 76.6% 和 48.7%. 生化反应池由于活性污泥的沉淀并未完全, 水样受到影响从而导致重金属纳米颗粒的数量浓度变化趋势差异较大, 其中 Ag 和 Mo 纳米颗粒的数量浓度会先有所

升高而后降低, 最终被有效去除; 对于 Zn 和 Zr 纳米颗粒, 数量浓度会发生较大的波动, 但在生化反应池出水中的数量浓度与进水相比没有发生明显的改变; 而对于 Fe、Ni 和 Pd 纳米颗粒, 在生化反应池中数量浓度发生显著升高. 二沉池对重金属纳米颗粒的去除具有明显的选择性, 其中二沉池 1 对 Fe 和 Pd 的去除率分别为 96.4% 和 78.9%, 而二沉池 2 对上述 4 种重金属纳米颗粒的去除率则较低. 高效沉淀池则对 Mo 纳米颗粒具有显著的去除效果.

图 3 进一步研究了污水处理厂中不同处理单元工艺中的重金属纳米颗粒的分布情况, 其变化趋势与重金属元素质量浓度的变化趋势基本相同, Fe 和 Zn 是污水处理厂进水中的主要重金属纳米颗粒, 占重金属纳米颗粒总数的 96.6%; 在生化反应池中, 由于 Fe 纳米颗粒的数量浓度升高, 其占重金属纳米颗粒总数的百分比逐渐升高至 94.4%; 由于二沉池对 Fe 纳米颗粒的高效去除, Fe 纳米颗粒的数量浓度迅速降低, 而二沉池对 Zn 纳米颗粒的去除效果较差, 使得 Zn 成为二沉池之后工艺段的主要元素, 占重金属纳米颗粒总数量浓度的 47.1%~74.7%.

2.3 不同处理单元工艺中的重金属纳米颗粒的粒径分布

重金属纳米颗粒的许多特性均与其尺寸密切相关,因此对重金属纳米颗粒的粒径进行了分析,结果如图 4 所示. 各重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺中的粒径分布为 23.28 ~ 147.83 nm,其中 Ag 和 Fe 纳米颗粒的粒径 < 50 nm, Mo、Ni 和 Zr 纳米颗粒的粒径为 50 ~ 100 nm, Pd 和 Zn 纳米颗粒的粒径为 100 ~ 150 nm,其中 Ag 纳米颗粒的粒径与污水处理研究中常用的 Ag 纳米颗粒相符合^[42]. 重金属纳米颗粒的粒径主要与重金属纳米颗粒的种类有关,受不同处理单元工艺的影响并不显著. 图 4 显示了

重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺中的粒径分布的占比,由于 Fe 和 Zn 纳米颗粒在各工艺样品中的占比高达 92.9% ~ 99.3%,各工艺样品中的粒径分布主要受 Fe 和 Zn 纳米颗粒数量浓度变化的影响,表现出与重金属纳米颗粒质量分数相同的变化趋势:在生化反应池中,由于 Fe 纳米颗粒的数量浓度迅速升高,Fe 成为该工艺段的主要元素,该工艺段纳米颗粒的粒径分布以 < 50 nm 为主;而在二沉池中,Fe 纳米颗粒被高效去除,数量浓度迅速降低,而 Zn 纳米颗粒仍保持较高数量浓度,因此 Zn 成为二沉池之后工艺段的主要元素,该工艺段纳米颗粒的粒径分布以 100 ~ 150 nm 为主.

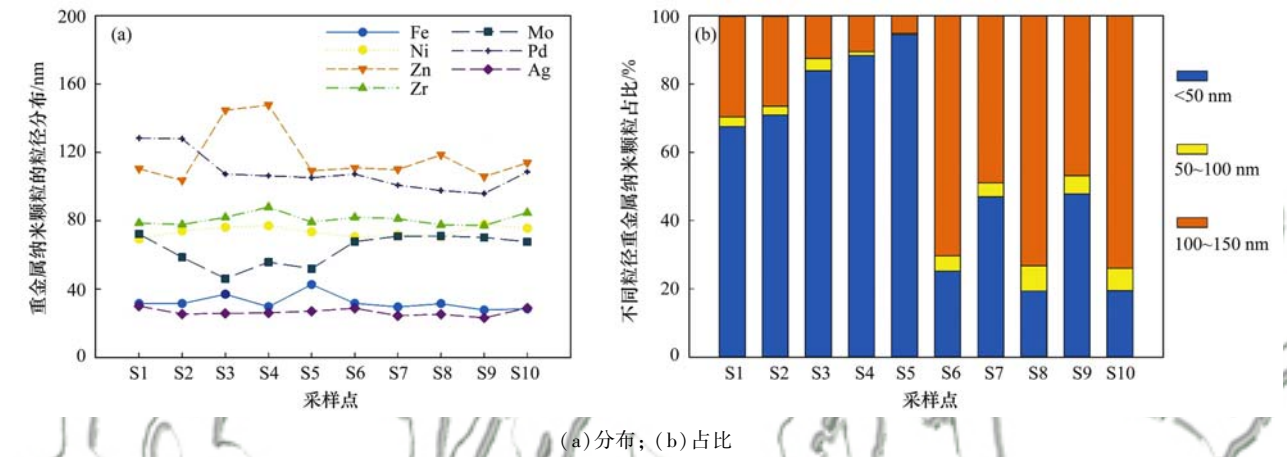


图 4 不同粒径的重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺中的分布和占比

Fig. 4 Size distribution and percentage of heavy metal nanoparticles of different sizes in different treatment unit processes

2.4 不同处理单元工艺中重金属元素和重金属纳米颗粒的相关性分析

为进一步研究不同重金属形态之间的相互关联程度,进而研究不同处理单元工艺对它们吸附去除的差异和影响,对不同处理单元工艺样品的相关参

数、重金属元素含量和重金属纳米颗粒含量的相关性进行了分析. 从表 3 可以看出,pH 与 Fe 元素和 Fe 纳米颗粒呈显著负相关关系,相关系数分别为 0.994($P < 0.001$)和 0.983($P < 0.001$),与 Mo 元素呈显著正相关关系,相关系数为 0.810($P < 0.05$),

表 3 不同处理单元工艺中重金属元素和重金属纳米颗粒的相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation coefficient between concentration of heavy metal and heavy metal nanoparticles in different treatment unit processes

	pH	Fe	Ni	Zn	Zr	Mo	Pd	Ag	Fe-NPs	Ni-NPs	Zn-NPs	Zr-NPs	Mo-NPs	Pd-NPs	Ag-NPs
pH	1														
Fe	-0.994 ***	1													
Ni	-0.712	0.852 *	1												
Zn	-0.615	0.676	0.989 ***	1											
Zr	0.337	-0.408	0.439	-0.153	1										
Mo	0.810 *	-0.985 ***	-0.822 *	-0.559	-0.396	1									
Pd	-0.573	0.835 *	0.772 *	0.357	0.649	-0.838 *	1								
Ag	0.584	-0.536	-0.461	-0.410	0.928 ***	0.561	0.250	1							
Fe-NPs	-0.983 ***	0.995 ***	0.471	0.693	-0.291	-0.957 ***	0.679	-0.986 ***	1						
Ni-NPs	0.257	-0.200	0.294	0.389	-0.237	-0.296	0.603	0.614	-0.270	1					
Zn-NPs	0.514	-0.393	-0.745	0.262	0.393	0.434	0.131	0.393	-0.789	0.422	1				
Zr-NPs	0.314	0.270	0.865 *	0.729	0.441	-0.736	0.308	0.314	0.038	0.246	0.634	1			
Mo-NPs	0.527	-0.553	0.513	-0.564	0.078	0.707	-0.658	0.536	0.231	-0.788	0.280	0.589	1		
Pd-NPs	0.698	-0.600	-0.393	-0.863 *	-0.148	0.554	-0.341	0.087	-0.304	0.324	0.182	0.148	0.782	1	
Ag-NPs	0.327	0.631	0.889 *	0.893 **	0.734	-0.892 *	0.644	-0.565	0.591	0.059	0.238	0.730	0.347	-0.393	1

1) *** 表示显著性水平, $P < 0.001$; ** 表示显著性水平, $P < 0.01$; * 表示显著性水平, $P < 0.05$

这是由于 pH 会对部分重金属纳米颗粒的聚集和稳定性以及重金属离子的解离产生一定的影响^[43]。Fe 元素、Mo 元素和 Fe 纳米颗粒的去除受水样 pH 的限制,因此可以通过改变处理单元工艺水样的 pH 值,实现对 Fe 元素、Mo 元素和 Fe 纳米颗粒的选择性去除。Fe 元素与 Fe 纳米颗粒呈显著正相关关系,相关系数为 0.995 ($P < 0.001$),这可能是由于不同处理单元工艺 pH 的差异对 Fe 元素与 Fe 纳米颗粒的去除影响相同,然而除 Fe 元素与 Fe 纳米颗粒外,其他重金属元素与其纳米颗粒之间均属于不显著相关 ($P > 0.05$),说明不同处理单元工艺对重金属元素和重金属纳米颗粒的去除机制存在差异,去除重金属的现有模型并不能很好地解释重金属纳米颗粒的去除,因此重金属纳米颗粒的去除机制还有待进一步研究。此外,部分重金属元素之间也存在相关关系,例如 Ni 和 Zn 元素呈显著正相关 ($P < 0.001$),水溶性、交换性和碳酸盐结合态是 Ni 和 Zn 元素的主要载体^[35],因此不同处理单元工艺对 Ni 和 Zn 元素的去除机制相似。

3 结论

(1)不同处理单元工艺对不同总金属元素的去除效果存在差异。除 Mo 元素外,出水处的重金属元素质量浓度均有所下降,其中对 Fe 元素的影响最为显著。曝气沉砂池和高效沉淀池对大多数重金属元素均具有不同程度的去除效果,但去除效果并不显著;生化反应池会使 Fe 元素的质量浓度升高;二沉池对重金属的去除具有一定的选择性,其中对 Fe 元素的去除率高达 98.53%。

(2)不同处理单元工艺对不同重金属纳米颗粒的去除效果存在差异,其中对 Pd 和 Fe 纳米颗粒的影响最为显著。曝气沉砂池仅对 Ni 和 Pd 纳米颗粒具有一定的去除效果;生化反应池中各重金属纳米颗粒的数量浓度变化趋势差异较大;二沉池 1 对 Fe 和 Pd 纳米颗粒的去除率分别为 96.4% 和 78.9%;高效沉淀池对 Mo 纳米颗粒具有显著的去除效果。

(3)重金属纳米颗粒在不同处理单元工艺中的粒径分布为 23.28 ~ 147.83 nm,重金属纳米颗粒的粒径主要与重金属纳米颗粒的种类有关,受不同处理单元工艺的影响并不显著。

(4)pH 与 Fe 元素和 Fe 纳米颗粒呈显著负相关关系,可通过调节 pH 进行选择性的去除;除 Fe 元素与 Fe 纳米颗粒外,其他重金属元素与其纳米颗粒之间均属于不显著相关,不同处理单元工艺对重金属元素和重金属纳米颗粒的去除机制存在差异。

参考文献:

- [1] Dang F, Chen Y Z, Huang Y N, *et al.* Discerning the sources of silver nanoparticle in a terrestrial food chain by stable isotope tracer technique [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3802-3810.
- [2] Lombi E, Donner E, Taheri S, *et al.* Transformation of four silver/silver chloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **176**: 193-197.
- [3] Tou F Y, Yang Y, Feng, J N, *et al.* Environmental risk implications of metals in sludges from waste water treatment plants: The discovery of vast stores of metal-containing nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(9): 4831-4840.
- [4] Durenkamp M, Pawlett M, Ritz K, *et al.* Nanoparticles within WWTP sludges have minimal impact on leachate quality and soil microbial community structure and function[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **211**: 399-405.
- [5] 吴乐兰, 仇荣亮, 赵春梅. 水环境中基于分离-富集的金属形态分析方法研究进展 [J]. *环境化学*, 2019, **38**(11): 2467-2480.
Wu L L, Qiu R L, Zhao C M. Separation-preconcentration based metal speciation analysis in aquatic environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(11): 2467-2480.
- [6] Schmid K, Riediker M. Use of nanoparticles in Swiss industry: a targeted survey [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(7): 2253-2260.
- [7] Stark W J, Stoessel P R, Wohlleben W, *et al.* Industrial applications of nanoparticles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(16): 5793-5805.
- [8] Zheng X, Wu R, Chen Y. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2826-2832.
- [9] Kapoor V, Phan D, Pasha A B M T. Effects of metal oxide nanoparticles on nitrification in wastewater treatment systems: a systematic review [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2018, **53**(7): 659-668.
- [10] Wang Y X, Zhu X S, Lao Y M, *et al.* TiO₂ nanoparticles in the marine environment: Physical effects responsible for the toxicity on algae *Phaeodactylum tricornutum* [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **565**: 818-826.
- [11] Jimeno-Romero A, Oron M, Cajaraville M P, *et al.* Nanoparticle size and combined toxicity of TiO₂ and DSLS (surfactant) contribute to lysosomal responses in digestive cells of mussels exposed to TiO₂ nanoparticles [J]. *Nanotoxicology*, 2016, **10**(8): 1168-1176.
- [12] Wang H H, Wu F C, Meng W, *et al.* Engineered nanoparticles may induce genotoxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13212-13214.
- [13] Tian T, Kovochich M, Liong M, *et al.* Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(10): 2121-2134.
- [14] Liu J Y, Sonshine D A, Shervani S, *et al.* Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 6903-6913.
- [15] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, **40**(19): 3527-3532.
- [16] Huang Z B, Zheng X, Yan D H, *et al.* Toxicological effect of

- ZnO nanoparticles based on bacteria[J]. *Langmuir*, 2008, **24** (8): 4140-4144.
- [17] Heinlaan M, Ivask A, Blinova I, *et al.* Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(7): 1308-1316.
- [18] Wang H H, Wick R L, Xing B S. Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*[J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(4): 1171-1177.
- [19] Auffan M, Pedetour M, Rose J, *et al.* Structural degradation at the surface of a TiO₂-based nanomaterial used in cosmetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2689-2694.
- [20] Nel A, Xia T, Madler L, *et al.* Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. *Science*, 2006, **311**(5761): 622-627.
- [21] Topuz E, Traber J, Sigg L, *et al.* Agglomeration of Ag and TiO₂ nanoparticles in surface and wastewater; role of calcium ions and of organic carbon fractions[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **204**: 313-323.
- [22] Pachapur V L, Larios A D, Cledón M, *et al.* Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **563-564**: 933-943.
- [23] Bitragunta S P, Palani S G, Gopala A, *et al.* Detection of TiO₂ nanoparticles in municipal sewage treatment plant and their characterization using single particle ICP-MS[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, **98**(5): 595-600.
- [24] Laborda F, Bolea E, Jiménez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, **86**(5): 2270-2278.
- [25] Proulx K, Hadjoni M, Wilkinson K J. Separation, detection and characterization of nanomaterials in municipal wastewaters using hydrodynamic chromatography coupled to ICPMS and single particle ICPMS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, **408**(19): 5147-5155.
- [26] Tuoriniemi J, Cornelis G, Hasselov M. Size discrimination and detection capabilities of single-particle ICPMS for environmental analysis of silver nanoparticles [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, **84**(9): 3965-3972.
- [27] Donovan A R, Adams C D, Ma Y F, *et al.* Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 148-153.
- [28] Gray E P, Coleman J G, Bednar A J, *et al.* Extraction and analysis of silver and gold nanoparticles from biological tissues using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 14315-14323.
- [29] Dan Y B, Zhang W L, Xue R M, *et al.* Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(5): 3007-3014.
- [30] Degueldre C, Favarger P Y. Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2004, **62**(5): 1051-1054.
- [31] Pace H E, Rogers N J, Jarolimek C, *et al.* Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(24): 9361-9369.
- [32] 杨远, 龙晨璐, 杨兆光, 等. 纳米银的单颗粒-电感耦合等离子质谱法表征及其测定 [J]. *分析化学*, 2014, **42**(11): 1553-1560.
- Yang Y, Long C L, Yang Z G, *et al.* Characterization and determination of silver nanoparticle using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, **42**(11): 1553-1560.
- [33] Pace H E, Rogers N J, Jarolimek C, *et al.* Single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry: a performance evaluation and method comparison in the determination of nanoparticle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(22): 12272-12280.
- [34] Laborda F, Jiménez-Lamana J, Bolea E, *et al.* Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, **28**(8): 1220-1232.
- [35] Karvelas M, Katsoyiannis A, Samara C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**(10): 1201-1210.
- [36] 张智春. 太原市某污水处理厂各工段重金属含量分析 [J]. *环境保护科学*, 2011, **37**(2): 26-28, 94.
- [37] 卢吉文, 陈萍丽, 赵秀兰, 等. 传统活性污泥法处理城市污水过程中重金属的变化研究 [J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(5): 29-32.
- Lu J W, Chen P L, Zhao X L, *et al.* Study on the variation of heavy metals in the traditional municipal activated sludge wastewater treatment process [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2008, **30**(5): 29-32.
- [38] Santos A, Judd S. The fate of metals in wastewater treated by the activated sludge process and membrane bioreactors: A brief review[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**(1): 110-118.
- [39] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, *et al.* Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(24): 9216-9222.
- [40] Lazareva A, Keller A A. Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**(7): 1656-1665.
- [41] Li D P, Li B, Wang Q R, *et al.* Toxicity of TiO₂ nanoparticle to denitrifying strain CFY1 and the impact on microbial community structures in activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1334-1341.
- [42] Neale P A, Jämting Å K, Escher B I, *et al.* A review of the detection, fate and effects of engineered nanomaterials in wastewater treatment plants[J]. *Water Science & Technology*, 2013, **68**(7): 1440-1453.
- [43] Chipasa K B. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system[J]. *Waste Management*, 2003, **23**(2): 135-143.

CONTENTS

Transmission of Coronavirus via Aerosols and Influence of Environmental Conditions on Its Transmission	LI Xue, JIANG Jing-kun, WANG Dong-bin, <i>et al.</i> (3091)
Impacts of Meteorology and Emission Variations on PM _{2.5} Concentration Throughout the Country During the 2020 Epidemic Period	LU Shi-ze, SHI Xu-rong, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (3099)
Factors and Their Interaction Effects on the Distribution of PM _{2.5} in the Yangtze River Delta Based on Grids	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, XIN Wei-dong (3107)
Application of ARIMA Model for Mid- and Long-term Forecasting of Ozone Concentration	LI Ying-ruo, HAN Ting-ting, WANG Jun-xia, <i>et al.</i> (3118)
Pollution Characteristics and Sources of Wintertime Atmospheric Brown Carbon at a Background Site of the Yangtze River Delta Region in China	ZHAO Yu, WU Can, WANG Yi-qian, <i>et al.</i> (3127)
Spatio-temporal Variation Characteristics Monitored by Remotely Sensed Technique of PM _{2.5} Concentration and Its Influencing Factor Analysis in Sichuan Basin, China	LI Meng-zhen, ZHANG Ting-bin, YI Gui-hua, <i>et al.</i> (3136)
Construction of Continuous Dynamic Model for River Networks and Its Application in Simulation of Spatiotemporal Migration of Typical Biocides	XING Cheng, ZHANG Qian-qian, CAI Ya-ya, <i>et al.</i> (3147)
Response of Riverine Nitrogen Exports to Land Use Pattern and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, HUANG Jin-liang (3156)
Correlation Between Microplastics Pollution and Eutrophication in the Near Shore Waters of Dianchi Lake	YUAN Hai-ying, HOU Lei, LIANG Qi-bin, <i>et al.</i> (3166)
Analysis of Water Quality and Exchange Flux of Interstitial Water-Overlying Water in Sediments of Baiyangdian Entrance Area in Summer	ZHANG Tian-na, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (3176)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Nitrogen and Organic Matter in Overlying Water and Sediment of Guyun River and Jinshan Lake in Zhenjiang City	YUAN Lu-bin, XING Shu-yu, LIU Xin, <i>et al.</i> (3186)
Spatial Distribution Characteristics of Phosphorus Fractions and Release Risk in Sediments of Honghu International Importance Wetland	LIU Yong-jiu, HUANG Su-zhen, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3198)
Pollution Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in River Sediments from the Ancient Town of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, BAO Jun-song, <i>et al.</i> (3206)
Spatio-temporal Distribution Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Around Centralized Drinking Water Sources in Wuhan	ZHU Jing, HOU Yao-zong, ZOU Shu-cheng, <i>et al.</i> (3215)
Hydro-chemical Characteristics and Ion Origin Analysis of Surface Groundwater at the Shengjin Lake and Yangtze River Interface	CUI Yu-huan, WANG Jie, LIU You-cun, <i>et al.</i> (3223)
Identifying the Sources of Groundwater NO ₃ ⁻ -N in Agricultural Region of Qingdao	KOU Xin-yue, DING Jun-jun, LI Yu-zhong, <i>et al.</i> (3232)
Analysis of Phytoplankton Community Stability and Influencing Factors in a Tributary of the Three Gorges Reservoir	HE Shu-han, OUYANG Tian, ZHAO Lu, <i>et al.</i> (3242)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community in Harbin Urban River Network During Wet Season	LU Feng, LI Lei, QI Qing-song, <i>et al.</i> (3253)
Response of Microbial Community to Natural Organic Matter Input in Lake Sediments	JU Qi, ZHANG Qi, CAO Chi-cheng, <i>et al.</i> (3263)
Effects of Water Supply Quality and Social Activity on the Microbial Community in Baiyangdian Wetland	ZHAO Zhi-rui, WU Hui-qing, BI Yu-fang, <i>et al.</i> (3272)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in Overlying Water During Algal Bloom Decay	LI Xiang, LI Zhi-chun, WANG Xuan, <i>et al.</i> (3281)
Water Pollution Characteristics and Source Apportionment in Rapid Urbanization Region of the Lower Yangtze River: Considering the Qinhuai River Catchment	MA Xiao-xue, GONG Chang, GUO Jia-xun, <i>et al.</i> (3291)
Contamination Characteristics of Surface Runoff in Densely Populated Areas in Downstream Yangtze River, China	GUO Wen-jing, ZHANG Zhi-yong, WEN Xue-zheng, <i>et al.</i> (3304)
Characteristics of Pollutant Dynamics Under Rainfall-Runoff Events in the Chaohe River Watershed	BAO Xin, JIANG Yan, HU Yu-cong (3316)
Influence of Impervious Surface Roughness on Accumulation and Erosion of Urban Non-Point Source Particles	SHAN Xi-huan, XIE Wen-xia, LIAO Yun-jie, <i>et al.</i> (3328)
Probabilistic Risk Assessment of Arsenic Exposure Through Drinking Water Intake in Chinese Residents	QIN Ning, LIU Yun-wei, HOU Rong, <i>et al.</i> (3338)
Removal Behavior of Protein-like Dissolved Organic Matter During Different Water Treatment Processes in Full-Scale Drinking Water Treatment Plants	LI Meng-ya, SONG Yu-ying, ZHANG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3348)
Distribution of Heavy Metals and Their Corresponding Nanoparticles in Different Treatment Unit Processes in the Sewage Treatment Plant	WANG Du-jia, HE Shuai, ZHOU Xiao-xia (3358)
Metagenomic Analysis of Resistance Genes in Membrane Cleaning Sludge	DU Cai-li, LI Zhong-hong, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (3366)
Distribution and Removal of Antibiotic-Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes in Petrochemical Wastewater Treatment Plants	TANG Zhen-ping, XIAO Sha-sha, DUAN Yi, <i>et al.</i> (3375)
Treatment of Medium Ammonium Wastewater by Single-stage Partial Nitrification-ANAMMOX SMBBR	LÜ Kai, SHAO Xian-ming, WANG Kang-zhou, <i>et al.</i> (3385)
Two-Stage Denitrification Process Performance with Solid Slow-Release Carbon Source	TANG Yi, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (3392)
Effect of Ozone Dosage on Sludge Settleability and Biological Nutrient Removal in SBR System	LÜ Yong-tao, ZHU Chuan-shou, ZHANG Xu-yang, <i>et al.</i> (3400)
First Extended Anaerobic Phase Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal by Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3405)
Effect of Rate of Salinity Increase on the Performance and Microbial Community Structure of Sequencing Batch Reactors	GU Bai-ming, JIN Chun-ji, WEN Chun, <i>et al.</i> (3413)
Effects of Cold Acclimation on the Activity of Autotrophic Nitrogen Removal in Granular Sludge and Its Bacterial Population Structure	QIAN Fei-yue, LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3422)
Stabilization of Heavy Metals in Municipal Sludge Using a Slag-Based Modifying Agent	ZHANG Fa-wen, DONG Ming-kun, CHEN Chen-hui, <i>et al.</i> (3430)
Role of Land Use Changes on Ammonia Emissions from Agricultural Ecosystems in the Yangtze River Delta Region from 2000 to 2018	WANG Wen-jin, WANG Qing, ZHU An-sheng, <i>et al.</i> (3442)
Effects of Wheat Straw Hydrochar and Its Modified Product on Rice Yield and Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HAN Chen, HOU Peng-fu, XUE Li-hong, <i>et al.</i> (3451)
Effects of Water and Fertilization Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Double-rice Paddy Fields in Tropical Regions	LI Jin-qiu, SHAO Xiao-hui, GOU Guang-lin, <i>et al.</i> (3458)
Community Characteristics of Methanogens and Methanogenic Pathways in Salt-tolerant Rice Soil	YANG Yu-hong, HE Hui, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (3472)
Effect of Ferric-carbon Micro-electrolysis on Greenhouse Gas Emissions from Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, TU Ting-ting, <i>et al.</i> (3482)
Screening and Evaluation of Methods for Determining Available Lead (Pb) and Cadmium (Cd) in Farmland Soil	CHEN Ying, LIU Han-yi, LIU Na, <i>et al.</i> (3494)
Spatial Distribution Trends and Influencing Factors of Typical Heavy Metals in Subtropical Alpine Forest Soils: A Case Study from Ailao Mountain in Yunnan Province	LIU Xu, WANG Xun, WANG Ding-yong (3507)
Environmental Background Values of Heavy Metals and Physicochemical Properties in Different Soils in Shenzhen	LIN Ting, ZHAO Shu-hua, XI Xiu-ping, <i>et al.</i> (3518)
Screening of Amendments for Simultaneous Cd and As Immobilization in Soil	ZHOU Si-jiang, LIU Zhen-yan, XIONG Shuang-lian, <i>et al.</i> (3527)
Simultaneous Immobilization of Arsenic, Lead, and Cadmium in Paddy Soils Using Two Iron-based Materials	YUAN Feng, TANG Xian-jin, WU Ji-zi, <i>et al.</i> (3535)
Pollution Characteristics of Organophosphate Esters in Frozen Soil on the Eastern Edge of Qinghai-Tibet Plateau	LIU Li-ya, YIN Hong-ling, JIAN Lin-jie, <i>et al.</i> (3549)
Analysis of Spatial Distribution and Influencing Factors of Nitrogen and Phosphorus Fertilizer Application Intensity in Chengdu Plain	LIU Qi-xin, WANG Chang-quan, LI Bing, <i>et al.</i> (3555)
Different Responses of Soil Dissolved Organic Matter to Different Types of Compost	XI Bei-dou, WANG Yan, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (3565)