

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

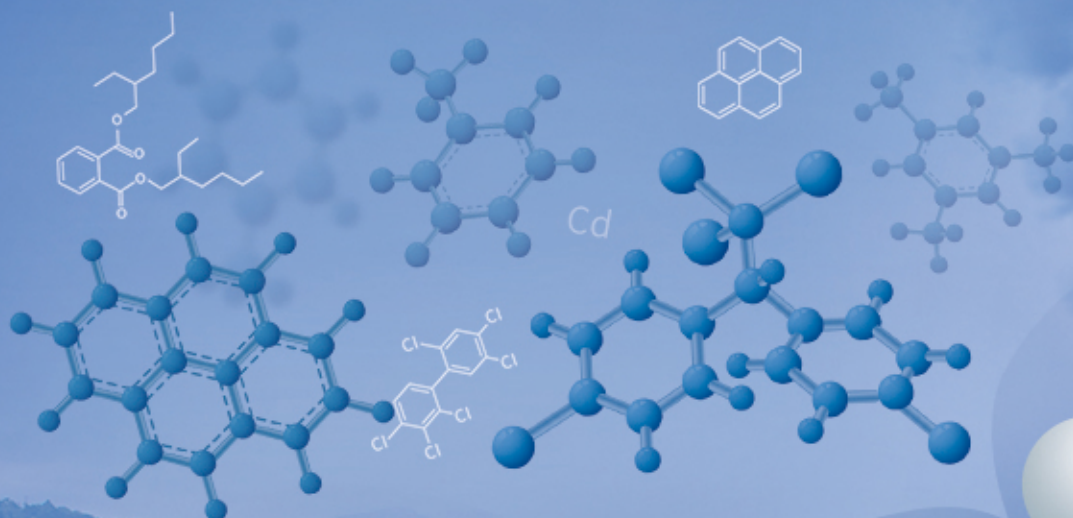
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
华中地区冬季灰霾天气下 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入流河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制

李冬¹, 刘孟浩¹, 张瑞苗², 曾辉平¹, 张杰^{1,2}

(1. 北京工业大学城市建设学部, 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学环境学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 在东北某自来水厂, 以中试滤柱开展了低温(5~6℃)高铁锰氨[Fe(Ⅱ) 11.9~14.8 mg·L⁻¹、Mn(Ⅱ) 1.1~1.5 mg·L⁻¹和NH₄⁺-N 1.1~3.2 mg·L⁻¹]净化工艺实验, 以探究氨氮去除途径与生物滤柱的除氮性能. 结果表明, 滤柱在启动初期就对氨氮具有良好的去除效果, 通过理论分析与实验验证可知, TN_{loss}是由铁氧化物对氨氮吸附造成, 氨氮转化为硝氮的过程是生物硝化作用. 氨氮质量浓度提高过程中, 由于吸附位点有限, 铁氧化物对氨氮的吸附量稳定在1 mg·L⁻¹左右, 氨氮氧化去除量不断增加, 其中在滤柱上部滤层的去除量远大于下部滤层, DO是限制氨氮氧化去除量进一步增加的限制因素. 滤速提升过程中, 铁氧化物对氨氮吸附时间缩短, 吸附量有所减少, 空床接触时间(empty bed contact time, EBCT)缩短, 使得单位体积滤料中硝化菌硝化去除的氨氮减少, 需要增加滤层厚度以提升氨氮去除效果.

关键词: 地下水处理; 高铁锰; 氨氮; 生物硝化; 吸附

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4826-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202102181

Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process

Li Dong¹, Liu Meng-hao¹, Zhang Rui-miao², Zeng Hui-ping¹, Zhang Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Faculty of Architecture, Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To explore the mechanism and efficiency of ammonia nitrogen removal, a pilot-scale biofilter for the simultaneous removal of high concentrations of iron, manganese, and ammonia nitrogen [Fe(Ⅱ) 11.9-14.8 mg·L⁻¹, Mn(Ⅱ) 1.1-1.5 mg·L⁻¹, and NH₄⁺-N 1.1-3.2 mg·L⁻¹] from low temperature(5-6℃) groundwater was operated in a water supply plant in Northeast China. Results indicated excellent performance for ammonia nitrogen removal during the initial start-up stage. According to theoretical analysis and experimental verification, TN_{loss} was driven by the adsorption of ammonia nitrogen by iron oxides, and the conversion of ammonia nitrogen into nitrate nitrogen occurred via biological nitrification. When the concentration of ammonia nitrogen increased, due to limited adsorption sites, the adsorption capacity of iron oxides remained stable at approximately 1 mg·L⁻¹. For the same period, the amount of ammonia nitrogen removal via oxidation continued to increase, with higher quantities removed in the upper filter layer than in the lower filter layer. Dissolved oxygen(DO) is the limiting factor in the further increase in the removal of ammonia nitrogen by oxidation. With an increase in the filtration rate, the adsorption time of ammonia nitrogen by iron oxides was shortened, and the adsorption amount was reduced. Meanwhile, the shortening of EBCT reduced the ammonia nitrogen removed by nitrification under the action of nitrifying bacteria in the unit volume of the filter material. Based on these findings, it is recommended that the thickness of the filter layer should be increased to improve ammonia nitrogen removal performance.

Key words: groundwater treatment; high concentration of iron and manganese; ammonia nitrogen; biological nitrification; adsorption

在原生地质环境和人类活动等因素的综合作用下,我国地下水铁锰氨污染情况较为严重,尤其是东北地区^[1~3]. 其中黑龙江更是东北地区铁锰氨超标最严重的省份^[1]. 自来水中铁锰超标会影响人们的正常生活,甚至对身体健康构成威胁^[4,5],过量的氨氮摄取则会使人体产生味觉与嗅觉疾病^[3].

在含铁锰氨地下水处理过程中,氨氮可经生物硝化^[6,7]或化学催化氧化^[8]作用转化为氧化态氮(亚氮或硝氮)得到去除,这一过程仅为水体中氮元素存在形式的转变,进出水中的总无机氮(氨氮、亚氮及硝氮质量浓度之和)是相等的. 近年来,多项研究表明去除地下水铁锰氨滤柱中存在氮素损失且原因各异. Cai等^[9]通过理论推导与计算得出硝化与完全自养脱氮(completely autotrophic nitrogen

removal over nitrite, CANON)过程在地下水氨氮的去除中发挥了很大的作用,并将其中的氮素损失归结于厌氧氨氧化作用,在该过程中,氨氮与亚氮反应生成氮气而从水中完全去除;张杰等^[10,11]通过滤柱中氨氮沿程去除过程分析及反冲洗泥的吸附实验得出,氨氮主要经滤层中的铁氧化物吸附去除,其研究中的氮素损失是由氨氮从水相转移至固相造成的. 可见地下水处理过程中氨氮去除途径存在差异,不同进水水质和运行条件下氨氮去除途径复杂. 为此,本研究在东北某自来水厂开展低温高铁锰氨氮地下水的净化实验,探究滤柱中氨氮的去除途径以及滤

收稿日期: 2021-02-27; 修订日期: 2021-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678006)

作者简介: 李冬(1976~),女,教授,博士生导师,主要研究方向为水质科学与水环境恢复技术, E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn

柱对氨氮的去除性能。

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验装置如图 1 所示,以 2 组停运 3 个月的有机玻璃滤柱 R1 和 R2 模拟生产滤池,两滤柱平行运行,内径均为 200 mm,高为3 000 mm,装填滤料和承托层,厚度分别为1 600 mm 和 300 mm,每隔 20 cm 设有取样口和取砂口。

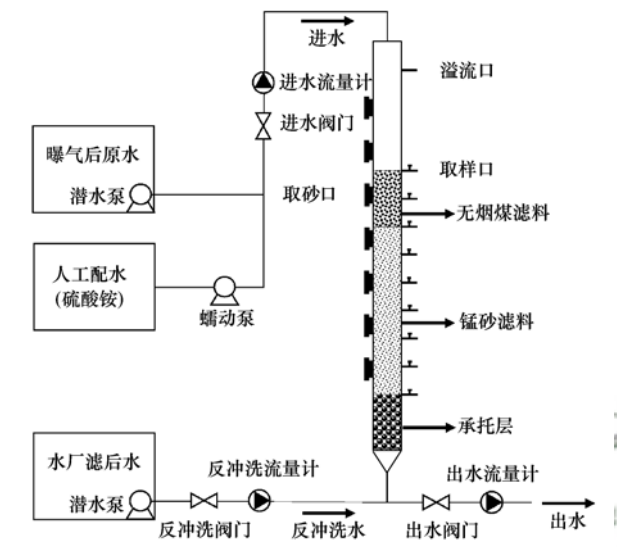


图 1 反应器示意
Fig. 1 Schematic representation of the reactor

1.2 实验水质

本实验前期滤柱进水采用水厂跌水曝气后的水,主要水质指标如下: Fe^{2+} 11.9 ~ 14.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mn^{2+} 1.1 ~ 1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+-N 1.1 ~ 3.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^--N 痕量, NO_3^--N 0.1 ~ 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高锰酸盐指数 < 2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6 ~ 7, DO 为 8.1 ~ 8.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水温为 5 ~ 6℃. 实验后期用蠕动泵向滤柱进水中投加适量硫酸铵配置成反应器进水以提高进水氨氮质量浓度。

1.3 实验方法

R1 和 R2 均以 2 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 的滤速启动,具体参数如表 1 所示,S1 为通水至启动成功阶段,S2 为氨氮质量浓度提升阶段, S3 为硝化抑制阶段(投加烯丙基硫脲),第 106 ~ 107 d 内进行为期 24 h 的硝化抑

表 1 滤柱运行参数

Table 1 Operation parameters of the two biofilters				
阶段	反应器	时间/d	滤速 / $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	进水氨氮质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
S1	R1	1 ~ 3	2	1.13 ~ 1.45
S2	R1	44 ~ 97	2	1.45 ~ 3.16
S3	R1	98 ~ 125	2	1.13 ~ 2.01
S4	R2	40 ~ 143	2 ~ 6	1.26 ~ 2.12

制, 108 d 计为抑制后第 1 d, S4 为滤速提升阶段. 结合理论分析与实验验证来明确氨氮去除途径,最后通过滤速与质量浓度的提升来探究滤柱除氮性能。

1.4 氮素分析与计算方法

$$\Delta(\text{NH}_4^+-\text{N}) = (\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{in}} - (\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{out}} \quad (1)$$

$$\Delta(\text{NO}_2^--\text{N}) = (\text{NO}_2^--\text{N})_{\text{out}} - (\text{NO}_2^--\text{N})_{\text{in}} \quad (2)$$

$$\Delta(\text{NO}_3^--\text{N}) = (\text{NO}_3^--\text{N})_{\text{out}} - (\text{NO}_3^--\text{N})_{\text{in}} \quad (3)$$

$$\text{TN} = \text{NH}_4^+-\text{N} + \text{NO}_3^--\text{N} + \text{NO}_2^--\text{N} \quad (4)$$

$$\text{TN}_{\text{loss}} = \text{TN}_{\text{in}} - \text{TN}_{\text{out}} \quad (5)$$

式中, $\Delta(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\Delta(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})$ 分别表示进出水氨氮、亚氮和硝氮变化量; $(\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{in}}$ 、 $(\text{NO}_2^--\text{N})_{\text{in}}$ 和 $(\text{NO}_3^--\text{N})_{\text{in}}$ 分别表示进水氨氮、亚氮和硝氮量; $(\text{NH}_4^+-\text{N})_{\text{out}}$ 、 $(\text{NO}_2^--\text{N})_{\text{out}}$ 和 $(\text{NO}_3^--\text{N})_{\text{out}}$ 分别表示出水氨氮、亚氮和硝氮量; TN 表示氮素总量, TN_{in} 表示进水氮素总量, TN_{out} 表示出水氮素总量, TN_{loss} 表示进出水氮素损失量,上述参数的单位均为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 分析项目及方法

分别采用纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、紫外分光光度法、邻菲罗啉分光光度法、过硫酸铵分光光度法检测氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、亚铁和锰质量浓度. 使用便携式测定仪(Qxi 315i-WTW)来测定 DO、pH 值和温度。

2 结果与讨论

2.1 生物滤柱启动

2.1.1 滤柱启动期亚铁、锰去除效果

如图 2 所示,启动之初,滤柱内亚铁的去除率接近 100%,出水亚铁质量浓度远低于国家饮用水标准限值 0.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 低温(5 ~ 6℃)似乎并没有对滤柱除铁效果造成不利影响,除铁过程不存在启动期. 滤柱内亚铁的氧化主要以化学接触氧化为主^[12~14],且

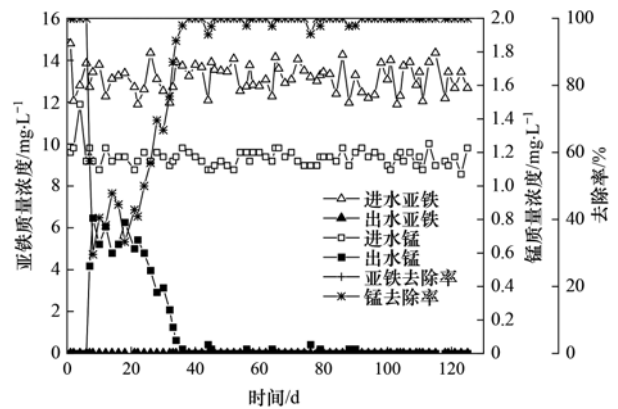


图 2 进出水亚铁及锰质量浓度变化

Fig. 2 Concentration profiles of ferrous iron and manganese

铁的氧化还原电位低于锰和氨氮,故亚铁的去除效果未受到进水锰和氨氮的影响,出水始终达标。

由于滤料对锰的物理吸附作用^[15,16],滤柱启动初期对锰具有良好的去除效果,出水锰质量浓度低于国家饮用水标准限值 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但吸附位点有限^[16],滤料对锰的吸附去除效果逐渐变差,出水锰逐渐超标。随着滤柱持续运行,滤料表面的锰氧化菌得到富集,生物氧化除锰逐渐发挥效能^[17],生物滤层除锰能力逐渐增强,抗进水冲击负荷的能力较强,出水锰质量浓度重新达标,生物除锰启动成功。

2.1.2 滤柱启动期氨氮去除效果

如图3所示,滤柱启动初期对氨氮具有良好的去除效果,出水氨氮质量浓度低于国家饮用水标准限值 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在李冬等^[18]的实验中,启动初期滤料对氨氮具有良好的吸附作用,之后由于吸附位点有限,出水氨氮质量浓度逐渐升高,直到硝化菌群培养成熟,生物硝化代替滤料的物理吸附成为氨氮的主要去除途径。但本实验中滤柱对氨氮始终具有良好的去除效果,氨氮的去除不存在启动期。造成该现象的原因可能是滤料吸附饱和之前硝化菌便得到了较好的培养并发挥生物的硝化作用,或者是存在氨氮硝化去除之外的其他去除途径。

2.2 氨氮去除途径分析

图4(a)为典型时间(第43 d)的沿程氨氮及硝氮变化,滤柱内亚氮质量浓度低于最低检出浓度(未显示),氨氮主要在滤柱 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 的滤层中得到了有效的去除,去除量 $[\Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N})]$ 为 $1.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且仅有 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝氮生成,氮素损失量高达 $1.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,造成其损失的途径并不明了,为此展开分析讨论。结合图4(b)分析,以 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 滤层为例,亚铁和锰质量浓度的减少量 (ΔFe^{2+} 和 ΔMn^{2+}) 分别为 $12.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.026 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氧化所需 DO 为 $1.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.143\Delta\text{Fe}^{2+} +$

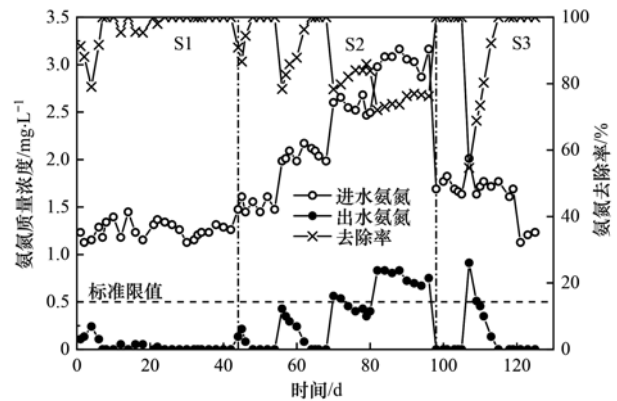
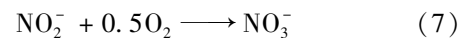
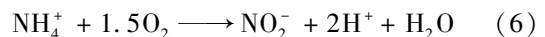


图3 R1 进出水氨氮质量浓度变化

Fig. 3 Concentration profiles of ammonia in R1

$0.29\Delta\text{Mn}^{2+}$),而在此区间内 DO 实际变化值为 $2.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,剩余 DO 与 $\Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 的质量之比为 0.89。有研究表明^[6,7],地下水处理过程中氨氮可经生物硝化作用生成氧化态氮得到去除,由反应式(6)和式(7)可得,1 mg 氨氮氧化为亚氮所需 DO 为 3.43 mg,若氨氮均氧化生成硝氮,DO 消耗量与氨氮去除量之比为 4.57,这都远大于本研究所得结果。无论氮素损失与否,假设减少的氨氮都途经硝化过程,则理论 DO 沿程变化 $[8.5 - 0.143\Delta\text{Fe}^{2+} - 0.29\Delta\text{Mn}^{2+} - 4.57\Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N})]$ 与实际检测到的 DO 沿程变化进行对比,明显地存在 DO 消耗异常。因此可以推断,氨氮在生物滤柱内存在除硝化过程以外的其他去除途径,这种途径不仅可以降低氨氮去除所需的 DO,同时还造成了一定的氮素损失。于是便通过理论分析建立氨氮去除途径的假设,并结合一定的实验现象进行探究。



2.2.1 氮素损失分析

因进水水质以及操作运行条件不同,以往研究表明,微生物同化作用^[19]、厌氧氨氧化作用^[9]、反

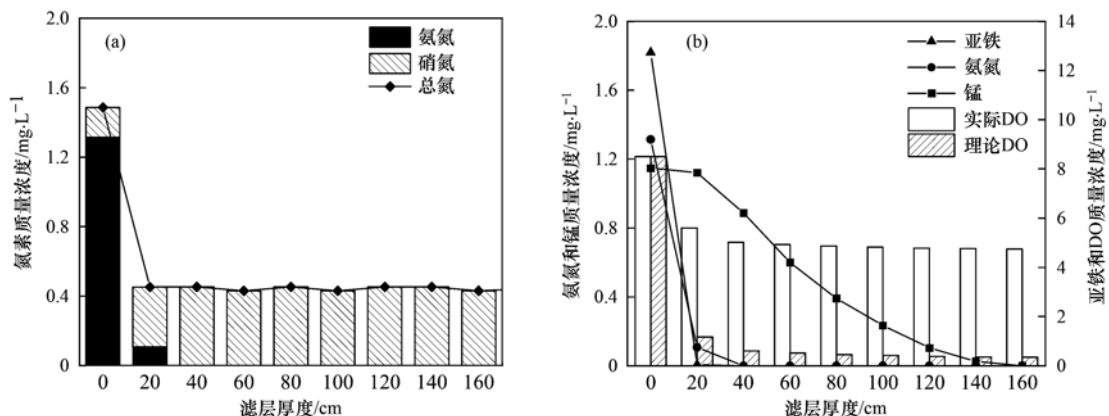


图4 典型时间(第43 d)亚铁、锰、氨氮、硝氮及 DO 沿程变化

Fig. 4 Ferrous iron, manganese, ammonia, nitrate, and DO profiles along the height of biofilter on day 43

硝化作用和吸附作用^[10]均为造成氮素损失的可能原因. 为此本研究基于 1.2 节及 1.3 节所述条件对滤柱 0~20 cm 滤层中氮素损失原因展开讨论分析.

(1) 微生物同化作用

高锰酸盐指数是水中还原性无机物及有机物污染程度的综合指标之一^[20], 实验进水采用水厂曝气后的水, 水中高锰酸盐指数小于 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 铁锰质量浓度最低值折算成高锰酸盐指数为 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机物质量浓度较低. 据报道, 天然有机物易与铁锰形成络合物, 难以被异养微生物降解去除^[21], 故滤柱 0~20 cm 滤层中异养微生物较少. 而铁、锰氧化细菌为贫营养型菌、硝化细菌为化能自养型菌, 三者同化所需的氮素质量浓度极低. 对于铁、锰氧化细菌而言, 其在同化作用过程中所需的氮素质量浓度小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[22]. 而本实验中氮素损失约为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 故同化作用可忽略.

(2) 厌氧氨氧化作用

厌氧氨氧化过程无需溶解氧供给、无需有机碳源, 并且能产生氮气而引起氮素损失. 在生物滤柱内好氧氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 在有氧条件下把氨氮氧化成亚硝酸盐氮, 在厌氧环境中, 氨氮和亚硝酸盐氮可在厌氧氨氧化菌 (anaerobic

ammonia oxidizing bacteria, AAOB) 的作用下, 转化成氮气同时生成少量硝酸盐氮.

烯丙基硫脲作为研究中常用的硝化抑制剂, 可显著抑制 AOB 的氨氧化活性^[23]. 为验证氮素损失是否由厌氧氨氧化过程所引起, 于第 106 d 向滤柱内投加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的烯丙基硫脲. 本实验结果如图 5 所示, 在投加硝化抑制剂的前、中、后期, 滤柱顶部 20 cm 滤层内均存在约 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮素损失, 由此可以看出, 氮素损失的过程与 AOB 的活性并无关系. 由于进水亚氮含量低于最低检出浓度, 厌氧氨氧化过程所需的亚氮则需要 AOB 氧化氨氮来得到. 硝化抑制后, 在滤柱 0~20 cm 滤层内 $\Delta(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 0, 说明 0~20 cm 滤层中 AOB 的氨氧化活性成功被抑制, 滤柱内并未产生亚氮, 厌氧氨氧化过程所需的条件不成立, 而滤柱顶部 20 cm 滤层内的氮素损失依旧存在, 故氮素损失不是由厌氧氨氧化过程造成的. 研究表明, 厌氧氨氧化菌繁殖生长对进水水质及反应器运行条件都有较为严格的要求^[24,25]. 故本研究在未接种厌氧氨氧化菌的情况下, 通过自然挂膜启动的低温生物滤柱内厌氧氨氧化菌并未成为优势菌种. 综上分析, 厌氧氨氧化不是造成该实验氮素损失的原因.

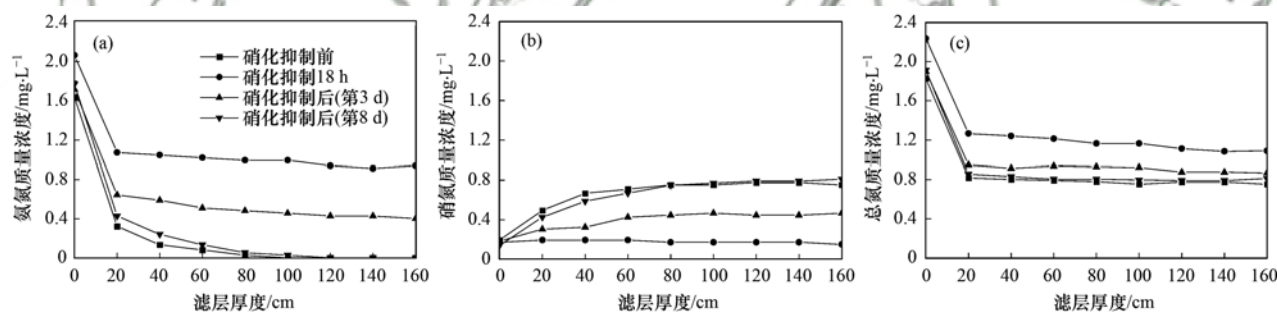


图5 硝化抑制前、中、后期氨氮、硝氮与总氮沿程变化

Fig. 5 Ammonia, nitrate, and total nitrogen profiles along the height of biofilter before, during, and after nitrification inhibition

(3) 反硝化作用

反硝化过程可分为异养反硝化和自养反硝化两个类型. 由于进水高锰酸盐指数小于 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 铁锰质量浓度最低值折算成高锰酸盐指数为 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机物质量浓度较低且本实验并未外加碳源, 异养反硝化通常被认为难以实现^[26]. 部分自养反硝化菌以铁和锰作为电子供体, 依靠铁和锰氧化所释放的电子来实现反硝化过程. 而滤柱进水中硝氮含量较低 ($0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 且在硝化抑制阶段氨氧化过程被成功抑制, 即便 $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝氮都参与反硝化过程, 相对于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮素损失微乎其微. 另外, 硝化抑制前后氮素损失量相对稳定, 这进一步说明反硝化过程可忽略不计, 故认为滤柱 0~20 cm 滤层内的氮素损失不是由反硝化

造成.

(4) 吸附作用

铁的氧化物主要以铁氧化物、水合氧化物或者二者的混合物形式存在, 表现为一定的晶体结构, 如 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[9]. 在水体中铁氧化物会吸附水分子并在其表面形成羟基官能团, 该官能团可以作为氨氮、六价铬、磷酸盐等阳离子或阴离子的吸附剂^[27]. 如图 4(b) 所示, 绝大部分氨氮与亚铁在滤柱同一高度得到去除, 氮素损失存在区间与亚铁的氧化去除区间高度重合. 故可认为氮素损失是由铁氧化物吸附造成. 张杰等^[10]通过滤柱动态实验与反冲洗泥的静态实验证明铁锰氧化物对氨氮具有吸附作用, 且吸附现象与亚铁质量浓度有直接关系^[11], 其结论与本实验相同. 综合以上分析, 认为滤柱 0~20 cm 滤层

中的氮素损失最可能是由铁氧化物对氨氮的吸附造成,在该滤层区间内,连续流进水中的亚铁在化学接触氧化作用下不断生成铁的氧化物,从而能够持续地吸附一定量的氨氮而造成氮素损失.

2.2.2 三氮转化过程分析

如图4,在0~20 cm滤层中有少量的硝氮生成,而在滤层20 cm以下,沿程的三氮基本守恒.有研究表明,氨氮可经生物硝化^[6,7]或化学催化氧化^[8]作用转化为氧化态氮(亚氮或硝氮)得到去除,这一过程实现水体中氮元素存在形式的转变,转化前后总无机氮是相等的.

如图5所示,在硝化抑制前,滤层对氨氮有较好的去除能力,除吸附作用去除的氨氮外,还有一部分氨氮通过氧化为亚氮或硝氮得到去除,这部分氨氮在去除过程中保持着氮素的守恒.而只有在滤层的启动期和氨氮质量浓度提升初期存在少量亚氮积累,故可以通过图5(b)硝氮沿程的增加量来分析三氮转化的途径.在硝化抑制前,滤柱内有 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝氮生成,而硝化抑制18 h时,滤柱内没有硝氮生成.硝化抑制后第3 d,滤柱内仅有 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝氮生成,硝化抑制后第8 d,滤柱内有 $0.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝氮生成.由此可以看出,硝化抑制18 h时,氨氮转化为硝氮的能力完全丧失,且需要一周左右才能恢复至硝化抑制前的去除水平.

综上实验验证,通过自然挂膜启动的生物滤柱内,氨氮氧化为硝氮的三氮转化过程是硝化菌的硝化作用.由于地下水含有众多细菌如硝化菌^[28],在滤柱运行过程中,地下水中的硝化菌会不断进入滤层并在适宜条件下繁殖而得到富集,从而发挥生物硝化作用.程亚^[29]通过比较研究滤柱中化学氧化挂膜与自

然挂膜两种方式得到的氧化膜,认为两种膜形态特征差别较大,且可能由于膜表面碳酸锰抑制了催化活性,使得自然氧化膜催化氨氮的活性较差,提出膜表面锰、钙、镁元素含量与膜催化活性有关.

2.3 滤柱对氨氮的去除性能

2.3.1 进水氨氮质量浓度对滤柱除氨效果的影响

如图6所示,当通入的原水氨氮质量浓度为 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,滤柱20 cm处的氨氮仅为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,0~20 cm滤层中氨氮去除量为 $1.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在20~40 cm滤层中剩余氨氮得到完全去除.其中通过图6(b)可知,0~20 cm滤层存在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮素损失,经2.2节氮素去除途径分析,认为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮被铁氧化物吸附去除,而硝化去除的氨氮为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.当进水氨氮质量浓度提升为 $1.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铁氧化物吸附去除的氨氮质量浓度为 $1.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝化去除的氨氮为 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.进水亚铁质量浓度稳定,亚铁在滤料表面羟基氧化铁接触催化氧化作用下不断形成的铁基吸附剂量几乎恒定,随着进水氨氮质量浓度的提升,由于吸附位点有限,铁氧化物对氨氮的吸附量达到饱和且吸附量稳定在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,越来越多的氨氮穿过滤柱顶部20 cm滤层,进入滤层下部,使得下部滤层中的硝化菌得到更多的氨氮,硝化菌进一步富集.进水氨氮质量浓度由 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升到 $1.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 过程中,穿过滤柱顶部20 cm滤层的氨氮逐渐增多,滤柱实现氨氮完全去除所需的滤层厚度由40 cm增加到160 cm.当进水氨氮质量浓度由 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水中的氨氮质量浓度由 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水氨氮质量浓度已高于国家饮用水标准限值($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

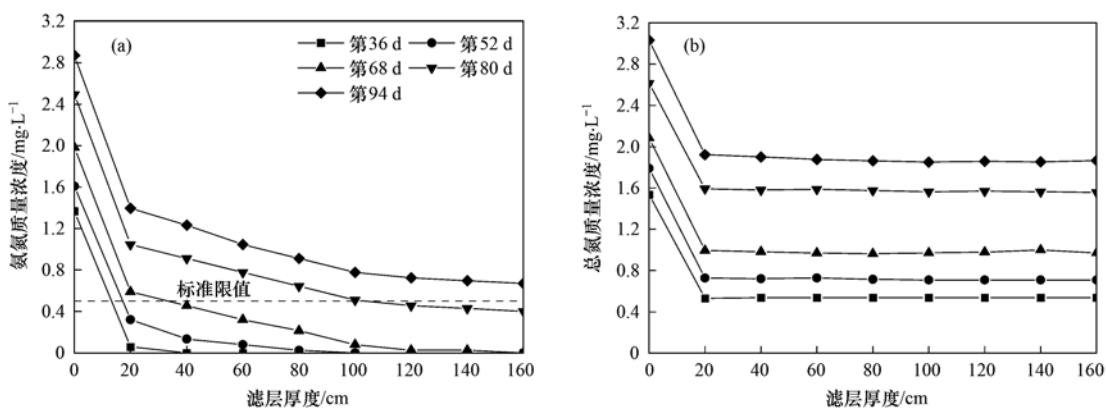


图6 S2期间氨氮与总氮沿程变化

Fig. 6 Ammonia and total nitrogen profiles along the height of the biofilter during stage 2

在滤柱纵深方向上,无论是氨氮质量浓度还是DO,进水端都高于出水端,这就使得硝化菌更易在滤柱上部富集.处理效果上体现为,对于滤柱160

cm厚的滤料填充层,当进水氨氮质量浓度由 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,0~80 cm滤层硝化去除的氨氮由 $0.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而

80 ~ 160 cm 滤层硝化去除的氨氮由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在进水氨氮质量浓度提高过程中, 氨氮的去除量也逐渐增加, 铁氧化物因吸附位点有限, 对氨氮吸附量稳定在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 经硝化过程去除的氨氮逐步增加, 一方面氨氮质量浓度的提升导致滤柱内硝化菌群的进一步富集, 从而使得氨氮氧化去除量有所增加, 而另一方面氨氮氧化去除量的增加导致 DO 消耗量也随之增加, DO 逐渐减少, 氧分压越低, 硝化菌网捕和利用 DO 的效率随之降低^[19]. 当氨氮质量浓度继续提高至 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮的去除率开始下降, 出水氨氮逐渐增加, 进水氨氮质量浓度由 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $2.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水中的氨氮质量浓度由 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 DO $< 0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 DO 相对于 $2.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的进水氨氮质量浓度已明显不足, 由于 DO 的限制, 出水中氨氮含量不断增加直至超过国家饮用水标准限值. 故 DO 是氨氮去除量不能继续提高的限制因素.

2.3.2 滤速对滤柱除氨效果的影响

本实验在 R2 中梯度提高进水氨氮质量浓度至 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 两个质量浓度范围, 分别在 2、4 和 $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 的滤速下进行氨氮去除效果和沿程氨氮去除区位分析. 如图 7 所示, 滤速由低一级向高一级变化时, 出水氨氮质量浓度会出现短暂升高而后逐渐降低的情况. 当进水氨氮质量浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 滤速提升至 $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后, 出水氨氮质量浓度最终在 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右波动, 与国家饮用水标准限值相比没有富余空间, 一旦进水氨氮质量浓度提高, 出水水质难以保障. 图 8 为不同运行条件达到稳定后氨氮与总氮的沿程变化, 结合图 7 可知, 当进水氨氮质量浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 滤速为 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 进水氨氮基本可被完全去除, 其完全去除所需滤层厚度分别为 100 cm 和 140 cm. 而当滤速提升至 $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后, 出水氨氮质量浓度为

$0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 当进水氨氮质量浓度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 滤速为 $2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 进水氨氮基本可被完全去除, 其完全去除所需滤层厚度为 160 cm. 而当滤速提升至 $4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 后, 出水氨氮质量浓度分别为 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

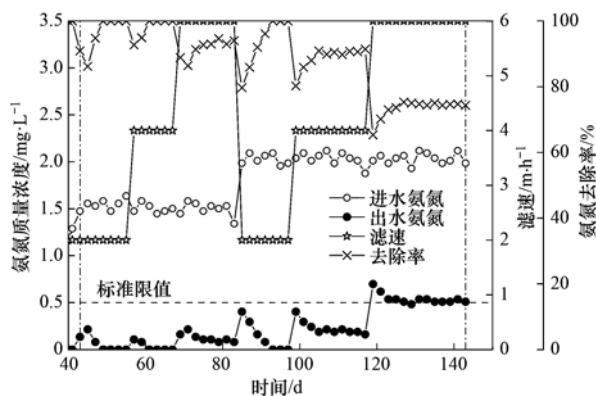


图 7 S4 期间 R2 进出水氨氮质量浓度变化

Fig. 7 Concentration profiles of ammonia in R2 during stage 4

如图 9 所示, 对于两个不同进水氨氮质量浓度区间, 较高质量浓度 (约 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相比于较低质量浓度 (约 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 氨氮的滤速提升过程中, 同滤速下铁氧化物对氨氮的吸附量几乎相同, 而硝化菌硝化去除的氨氮相对更多. 主要是因为较高质量浓度的氨氮基质会使得在同等滤速下氨氧化菌更易网捕, 硝化过程得到更多的基质, 氨氮的去除量也更多. 但去除的增加量小于进水质量浓度的增加量, 从而使得出水氨氮质量浓度反而更高. 在同一进水氨氮质量浓度区间内, 随着滤速的提升, 铁氧化物对氨氮的吸附量以及硝化菌对氨氮的硝化量均有所减少. 铁氧化物吸附量减少主要原因可能是吸附时间缩短, 而硝化作用去除量减少的主要原因可能是滤速提升, EBCT 缩短, 氨氧化菌对氨氮以及 DO 的网捕能力下降^[19], 使得硝化过程中所获得的氨氮减少, 氨氧化所需的电子受体也减少, 单位体积滤料中硝化去除氨氮的效果逐渐变差. 在既定的滤柱中, 以

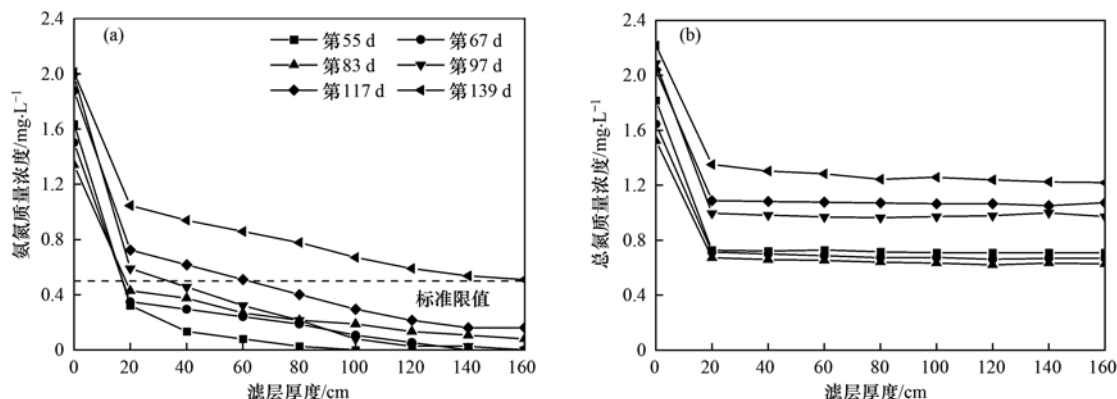


图 8 S4 期间氨氮与总氮沿程变化

Fig. 8 Ammonia and total nitrogen profiles along the height of the biofilter during stage 4

DO 充足为前提,固定滤速下滤柱对氨氮的吸附量与进水亚铁质量浓度有关^[11],而氨氮氧化去除量受 EBCT 限制,此时若要提高氨氮去除效果,需要通过增大滤层厚度的方式增加氨氮氧化去除量。

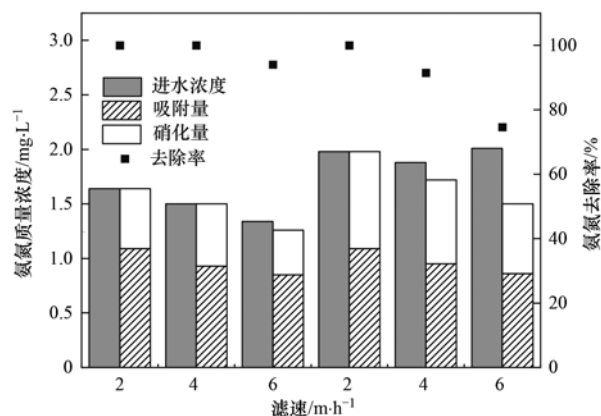


图9 S4 期间氨氮经吸附和硝化去除情况

Fig. 9 Removal of ammonia nitrogen by adsorption and nitrification during stage 4

3 结论

(1) 结合理论分析以及一定的实验验证,认为造成滤柱 0~20 cm 滤层氮素损失的最可能性原因是亚铁接触氧化形成的铁氧化物对氨氮的吸附作用,而滤柱内硝氮产生的途径是硝化菌的硝化过程。

(2) 氨氮质量浓度提高的过程中,由于吸附位点有限,铁氧化物对氨氮的吸附量稳定在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,而经硝化菌硝化作用去除的氨氮不断增多,但因 DO 的限制,氨氮去除效果逐渐变差,出水中氨氮含量不断增加直至超过国家饮用水标准限值。DO 是氨氮质量浓度不能继续提高的限制因素。

(3) 滤速提升的过程中,由于吸附时间缩短,铁氧化物对氨氮的吸附量有所减少,EBCT 的缩短使得氨氧化菌对氨氮和 DO 的网捕效率下降,经硝化过程去除的氨氮相应减少。在 DO 充足的条件下,需要增加滤层厚度来提高氨氮的去除效果。

参考文献:

[1] 李圣品,李文鹏,殷秀兰,等. 全国地下水质分布及变化特征[J]. 水文地质工程地质, 2019, **46**(6): 1-8.
Li S P, Li W P, Yin X L, *et al.* Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017 [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, **46**(6): 1-8.
[2] 王岚,孟宪宪,徐洪恩. 佳木斯市水源地源水铁、锰含量超标的原因分析[J]. 环境科学与管理, 2006, **31**(1): 152-153.
Wang L, Meng X X, Xu H E. Analysis of causes of superstandard Fe and Mn content in source water of catchment areas in Jiamusi City [J]. Environmental Science and Management, 2006, **31**(1): 152-153.
[3] 方敏. 三江平原松花江-挠力河流域浅层地下水“三氮”污染形成过程研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
Fang M. Formation process of inorganic nitrogen pollution in

shallow groundwater of Songhua and Naoli River basin, Sanjiang Plain [D]. Changchun: Jilin University, 2019.

- [4] 苏秋菊, 蒯士安. 铁过量对健康的影响[J]. 国外医学(卫生学分册), 2004, **31**(6): 359-361.
[5] 王慧. 基于蛋白质组学与代谢组学的锰毒性作用机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
Wang H. Proteomics and metabolomics analysis on the toxic mechanism of manganese [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
[6] Cheng Q F, Nengzi L, Bao L L, *et al.* Distribution and genetic diversity of microbial populations in the pilot-scale biofilter for simultaneous removal of ammonia, iron and manganese from real groundwater[J]. Chemosphere, 2017, **182**: 450-457.
[7] Štembal T, Markić M, Ribčić N, *et al.* Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia—pilot plant studies [J]. Process Biochemistry, 2005, **40**(1): 327-335.
[8] Cheng Y, Huang T L, Sun Y K, *et al.* Catalytic oxidation removal of ammonium from groundwater by manganese oxides filter: Performance and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 82-89.
[9] 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 NH_4^+-N [J]. Bioresource Technology, 2014, **172**: 226-231.
[10] 张杰, 梅宁, 李冬, 等. 低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨氮去除途径[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, **52**(6): 85-93.
Zhang J, Mei N, Li D, *et al.* Removal route of ammonia nitrogen in purification process of low temperature groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, **52**(6): 85-93.
[11] 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 等. 不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2727-2735.
Zhang J, Mei N, Liu M H, *et al.* Low temperature ammonia nitrogen removal from an iron, manganese, and ammonia groundwater purification process with different concentrations of iron and manganese [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2727-2735.
[12] 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.
[13] 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 Fe^{2+} oxidation and removal in the biological filter for iron and manganese removal [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, **39**(8): 1323-1326.
[14] Vries D, Bertelkamp C, Kegel F S, *et al.* Iron and manganese removal: recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration [J]. Water Research, 2017, **109**: 35-45.
[15] 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.
[16] Cai Y A, Li D, Liang Y W, *et al.* Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis [J]. Bioresource Technology, 2015, **176**: 149-155.
[17] 张杰, 李冬, 杨宏, 等. 生物固锰除锰机理与工程技术[M].

- 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. 47-48.
- [18] 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.
- [19] 曾辉平. 含高浓度铁锰及氨氮的地下水生物净化效能与工程应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- Zeng H P. Biological purification of iron, manganese and ammonia with high concentration in groundwater and engineering application [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [20] 王鹤扬. 地表水高锰酸盐指数与化学需氧量相关关系研究[J]. 环境科学与管理, 2011, **36**(9): 118-121.
- Wang H Y. Correlation analysis on COD_{Mn} and COD_{Cr} of surface water[J]. Environmental Science and Management, 2011, **36**(9): 118-121.
- [21] 王茜. 复合型微污染地下水源饮用水处理工艺方案研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2014.
- Wang Q. Study on the drinking water treatment scheme of compound micro-polluted groundwater sources [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2014.
- [22] 杨宏, 贾运智, 杨佳丽, 等. 生物除铁除锰滤层营养条件的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, **7**(1): 88-91.
- Yang H, Jia Y Z, Yang J L, *et al.* Study on the nutrient condition of the filtering layer for biological removal of iron and manganese[J]. Journal of Safety and Environment, 2007, **7**(1): 88-91.
- [23] 张苗苗, 沈菊培, 贺纪正, 等. 硝化抑制剂的微生物抑制机理及其应用[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(11): 2077-2083.
- Zhang M M, Shen J P, He J Z, *et al.* Microbial mechanisms of nitrification inhibitors and their application[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(11): 2077-2083.
- [24] Daverey A, Chei P C, Dutta K, *et al.* Statistical analysis to evaluate the effects of temperature and pH on anammox activity [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, **102**: 89-93.
- [25] Van Hulle S W H, Vandeweyer H J P, Meesschaert B D, *et al.* Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(1): 1-20.
- [26] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **62**(4): 1458-1460.
- [27] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 生物净化低温高铁锰氨氮地下水氨氮去除机制[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(7): 2623-2632.
- Li D, Cao R H, Yang H, *et al.* Removal mechanism of ammonia nitrogen in bio-purification process for high iron and manganese removal from low temperature groundwater-[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(7): 2623-2632.
- [28] Meng L, Zuo R, Wang J S, *et al.* Response of the redox species and indigenous microbial community to seasonal groundwater fluctuation from a typical riverbank filtration site in Northeast China[J]. Ecological Engineering, 2021, **159**, doi: 10.1016/j.ecoleng.2020.106099.
- [29] 程亚. 活性复合锰氧化膜催化氧化去除地下水中氨氮/砷机理及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- Cheng Y. Catalytic oxidation removal of ammonium and arsenic from groundwater by active composite manganese oxide film: mechanisms and performance [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)