

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.08.020

锯末-零价铁混合 PRB 去除地下水中硝酸盐研究*

王珍 张增强 李荣华 肖然

(西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 以锯末、零价铁、活性炭为反应介质, 研究填装方式、接种量、停留时间等对可渗透反应墙去除硝酸盐的影响。结果表明: 锯末和零价铁混合填装 PRB 中硝酸盐的去除率达到 99.39%, 高于两者分层填装的 PRB; 增加反应时间可以提高硝酸盐的去除率, 但会增加出水的可溶性有机碳; 在一定范围内增加接种量可以提高硝酸盐的去除率; 硝酸盐的去除率、出水可溶性有机碳和菌落数随硝酸盐初始浓度的升高而降低, 但铵态氮的积累有所升高; 活性炭不仅可以促进硝酸盐的去除、降低体系中铵态氮积累, 还可以改善出水色度。锯末和零价铁混合填装 PRB 的出水检测不到亚硝态氮, 分层填装 PRB 的出水检测到亚硝态氮质量浓度最低为 0.764 mg/L, 最高为 1.285 mg/L; 此外, 各 PRB 中的出水菌落数在 $10^3 \sim 10^6$ CFU/mL 之间变化。

关键词: 锯末 零价铁 可渗透反应墙 地下水 硝酸盐

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)08-0112-06

Nitrate Removal from Groundwater Using Permeable Reactive Barrier Amended with Sawdust and Zero-valent Iron

Wang Zhen Zhang Zengqiang Li Ronghua Xiao Ran

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: To investigate the effects of different packing modes, inoculation quantities and hydraulic retention time on nitrate removal, permeable reactive barriers (PRBs) packed with sawdust, zero-valent iron (Fe^0) and active carbon were tested in laboratory. The PRB filled with completely mixed sawdust and Fe^0 showed higher nitrate removal efficiencies than those filled with sawdust and Fe^0 in layer modes. Nitrate removal efficiencies and dissolved organic carbon (DOC) in effluent increased with hydraulic retention time increased. Within limits, increasing the amount of inoculum quantity of PRB could increase nitrate removal rate. Nitrate removal efficiency, DOC concentration and the number of bacterial colonies in effluent decreased with the initial nitrate concentration increasing, whereas the accumulation of ammonium showed an opposite trend. Addition of active carbon not only could promote the reduction of nitrate, decrease ammonium concentration but also could improve outlet water chroma. Furthermore, the nitrite could be nearly detected in the effluent, while the number of bacteria colonies changed from 10^3 CFU/mL to 10^6 CFU/mL.

Key words: Sawdust Zero-valent iron Permeable reactive barriers Groundwater Nitrate

引言

目前, 去除地下水中硝酸盐的方法主要有离子交换、反渗透、电渗析、化学还原法和生物反硝化

等^[1-3]。从运行成本、去除效果等方面考虑, 后两种方法是经济有效的地下水污染原位修复技术。其中, 零价铁 (Fe^0) 为填料的可渗透反应墙 (Permeable reactive barrier, PRB)^[4-5] 以及以支持生

收稿日期: 2013-01-15 修回日期: 2013-03-04

* 国家自然科学基金资助项目(41101288)

作者简介: 王珍, 博士生, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: wangzhen001_cool@163.com

通讯作者: 张增强, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: zhangzq58@126.com

物反硝化为目的的固体有机碳源为填料的 PRB^[6] 地下水原位修复技术已在欧美国家受到广泛关注。以 Fe^0 为填料的 PRB 不仅能还原 NO_3^- 等含氧酸根离子,还可以稳定重金属(如 As、Cr(VI)、Pb 和 Hg 等)以及一些生物难降解的有机氯化物、硝基苯类和芳香族化合物等^[7~9]。此外, Fe^0 腐蚀过程中产生的 H_2 也可以作为氢自养反硝化细菌的能量,从而加快污染物的生物降解^[10~11]。但是 Fe^0 还原污染物要在较低的 pH 值条件下进行,而且反应的主要产物为铵态氮^[12],也是一种污染物,需要后续处理。生物反硝化包括异养反硝化和自养反硝化两类,前者需要外加可溶性有机碳源^[13~14]或固体有机碳源^[15~16]等作为反硝化细菌的营养源及电子供体。地下水中硝酸盐的原位修复 PRB 大多采用固体有机碳源支持反硝化,木材废弃物(如锯末)因其稳定的硝酸盐去除率及较高的渗透性和持久性被众多学者研究并在欧美等地投入实地研究使用^[6]。后者主要利用地下水中的无机碳(如 CO_2 、 HCO_3^-)和外加的氢气作为能源(电子供体)来进行生物反硝化脱硝^[17~19]。固体有机碳源支持的生物反硝化是一种较理想的脱硝方法,但反应后水体中较高的 TOC 和细菌总数也是该方法面临的一个问题。鉴于生物反硝化和化学还原法在修复地下水中硝酸盐污染方面存在的问题,将生物、化学 2 种方法结合起来,对于地下水中硝酸盐的去除势必会产生积极的作用,而两种方法结合的研究还少有报道。本文以锯末- Fe^0 为填料,研究生物、化学联合 PRB 对模拟地下水中硝酸盐的去除,旨在探索一条更高效的地下水原位修复新途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所用试剂未经说明均为分析纯,实验用水为去离子水。进水硝酸盐溶液由 KNO_3 和 KH_2PO_4 以 N/P 质量比 22:3 配制而成。泡桐锯末(有机碳 52.3%)采自杨凌岩林门业,经风干并粉碎过 1.0 mm 筛,压实密度约为 0.27 g/cm^3 , Fe^0 粒径大约 $50 \mu\text{m}$,压实密度约为 3.18 g/cm^3 。活性炭为粉末状,粒径约 100~150 目,密度为 0.65 g/cm^3 。接种菌来自西北农林科技大学花园地表 30 cm 以下富含有机质的土壤(含水率为 16.23%)。细砂过 1.0 mm 筛,先用稀 HCl 浸泡 24 h,用自来水冲洗多次,再用去离子水冲洗 3 次,放在干燥箱中干燥,密度为 1.59 g/cm^3 。过 2.0 mm 筛的粗砂,也经过稀酸泡洗、自来水和去离子水冲洗再干燥,密度为 1.56 g/cm^3 。

1.2 实验方法

1.2.1 接种菌培养

接种菌培养采用前期摇瓶实验得到的最优脱硝条件,即在密闭三角瓶中加入 1 000 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硝态氮(NO_3^- -N)溶液(其中 N/P 质量比为 22:3)并加入 5.736 2 g 锯末、6 g Fe^0 ,使体系中 C/N 质量比为 60、 Fe^0 /N 质量比为 120,添加 7 g 花园土作为接种物。三角瓶置于 25℃ 恒温培养箱中培养,监测硝态氮和亚硝态氮(表 1)直至两种形态氮完全降解后(第 10 天)开始接种 PRB。

表 1 培养物的反硝化过程

接种菌类型	第 1 天	第 5 天	第 7 天	第 9 天	第 10 天
NO_3^- -N	50.0	4.748	0.337	0	0
NO_2^- -N	0	13.832	6.527	0.003	0

1.2.2 实验装置与处理方式

实验装置为高 50 cm、内径 5.2 cm 的 PVC 柱,顶部接有硅胶管的橡皮塞,底部密封后用一根短玻璃细管引出作出水口。根据实验需要,在 8 根反应柱(R1、R2、R3a、R3b、R3c、R3d、R4、R5)中分层装入反应材料,顶部和底部均铺一层粗沙和一层细沙,顶部沙层起缓冲作用,底部沙层则起过滤作用(具体填装方式如图 1 和表 2 所示)。反应柱填装完毕后开始接种培养驯化好的菌液,R1、R2、R3a、R4、R5 菌液添加量均为 120 mL,考察填装方式、停留时间、进水硝态氮质量浓度对 PRB 去除硝态氮的影响。此外,R3a~R3d 的填装方式相同,菌液添加量分别为 120、150、180、200 mL,比较不同接种量的影响。接种完毕后继续向每个反应柱中加入 300 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硝态氮水样,关闭入水口和出水口静置 3 d。然后打开入水口和出水口以 0.5 mL/min 的进水流速进样 1 000 mL 后正式运行 PRB。每 24 h 进样一次,进样后关闭入水口和出水口使其反应一定时间(10 h、18 h),然后开启出水口使反应液外流

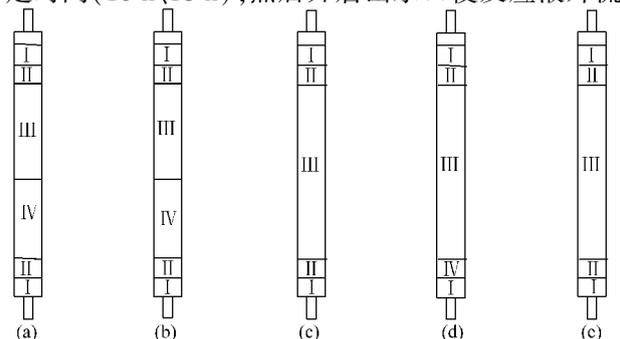


图 1 反应柱示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor column

(a) R1 (b) R2 (c) R3a~R3d (d) R4 (e) R5

表2 反应介质填充方式

Tab.2 Media configuration of reactors

PRB 编号	I	II	III	IV
R1	70 g 粗沙	65 g 细沙	105 g 锯末	105 g Fe ⁰ 、419 g 细沙混匀
R2	70 g 粗沙	65 g 细沙	105 g Fe ⁰ 、419 g 细沙混匀	105 g 锯末
R3a ~ R3d	70 g 粗沙	65 g 细沙	105 g Fe ⁰ 、419 g 细沙、105 g 锯末混匀	不填充
R4	70 g 粗沙	65 g 细沙	105 g Fe ⁰ 、419 g 细沙、105 g 锯末混匀	43.2 g 细沙、10 g 活性炭混匀
R5	70 g 粗沙	65 g 细沙	105 g Fe ⁰ 、419 g 细沙、105 g 锯末、10 g 活性炭混匀	不填充

4 h, 测定流出液的体积、三氮 (NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N)、可溶性有机碳 (DOC) 和出水菌落数。

1.3 分析方法

NO₃⁻-N 测定^[20]: 紫外分光光度法, UV1102 型紫外可见分光光度计 (上海天美科学仪器有限公司)。

NO₂⁻-N 测定^[21]: N-1-萘基-乙二胺光度法在波长 540 nm 下测定。

NH₄⁺-N 测定^[21]: 靛酚蓝比色法在波长 636 nm 下测定。

DOC 测定^[22]: 重铬酸钾氧化法。

菌落计数: 采用标准方法^[20]。

2 结果与讨论

2.1 填充方式对硝态氮去除率的影响

反应介质在 PRB 中的分布不同可能导致微生物的生长繁殖不均匀从而影响反硝化的效果, 也可能导致不同的区域生物或化学反应占有的比例不同。图 2 显示, 初始硝态氮质量浓度为 50 mg/L、反应时间为 10h 的条件下, 各反应器中的硝态氮几乎都达到高于 95% 的去除率, 说明同时添加固体有机碳和 Fe⁰ 的 PRB 取得了很好的硝态氮去除效果。PRB 中锯末和 Fe⁰ 的填充方式不同, 硝态氮的去除效果也不同, 锯末和 Fe⁰ 混合填充的 PRB (R3a ~ R3d、R4、R5) 中硝态氮的去除率均高于两者分层填充的 PRB。R1 中硝酸盐水样先经过锯末支持的生物反硝化过程, 然后经过 Fe⁰ 化学还原和 Fe⁰ 腐蚀产氢支持的氢自养反硝化过程; R2 的脱硝过程刚好与 R1 相反, 两者的硝态氮去除率相差较小, 但 R2

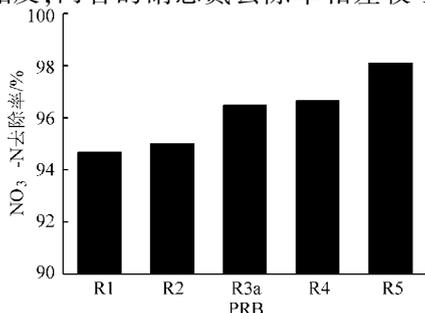
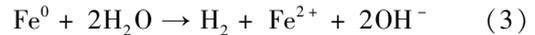
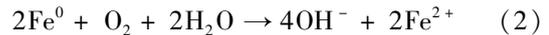


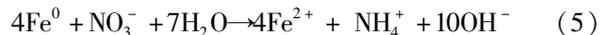
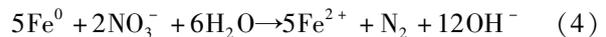
图2 不同填充结构对硝态氮去除率的影响

Fig.2 Influence of packing mode on nitrate removal rate

出水中铵态氮的积累值远低于 R1。在锯末和 Fe⁰ 混合填充体系中, 锯末为异养微生物提供了能源物质促进了异养反硝化^[23], Fe⁰ 不仅可以降低体系中的溶解氧, 还可以与 H₂O 发生氧化还原反应产生氢气^[24], 反应方程式分别为



前者为异养反硝化提供了厌氧环境, 后者为氢自养反硝化提供了电子供体, 而且两种反硝化菌不存在营养竞争, 异养反硝化产生的 CO₂ 还可以作为自养反硝化的碳源, 避免了给反应体系中额外添加 CO₂ 或 HCO₃⁻。另外, 由于自养反硝化只能消耗部分异养反硝化过程产生的 CO₂, 剩余的 CO₂ 可以维持该协同体系合适的 pH 值, 有利于 Fe⁰ 腐蚀产氢的持续进行, 以满足氢自养反硝化过程的需求, 大大促进了生物反硝化的速率。除此之外, 体系中还可能发生的反应有^[25]



虽然众多研究表明, Fe⁰ 还原硝酸盐要在较低的 pH 值下进行^[26~27], 近年来也有研究发现在中性或碱性环境下 Fe⁰ 也可以还原硝酸盐^[28~29]。本实验的出水 pH 值在 6.8 ~ 9.0 之间变化, 而且出水中检测到较高的 NH₄⁺-N, 说明体系中 Fe⁰ 与硝酸盐发生了氧化还原反应。

由于在碱性环境下反硝化的终产物以 N₂ 为主^[30], 所以 R1 的出水中可检测到 NO₂⁻-N 质量浓度最低为 0.764 mg/L, 最高为 1.285 mg/L, 其他 PRB 的出水中几乎检测不到。图 3 表明, 填充方式对 NH₄⁺-N 的积累影响较大, 在反应体系中 NH₄⁺-N 来源于以下几种途径: ①N 的矿化作用。②硝酸盐的异化还原。③Fe⁰ 与硝酸盐的氧化还原。很多研究中利用活性炭来改善脱硝效率^[28~29,31], 本研究通过 R4、R5 研究活性炭的不同填充方式对硝态氮的去除影响, 结果表明将活性炭置于反应装置的最底层能起到改善出水水质的作用, 但是对硝态氮的去除

率影响并不大。然而,将活性炭与锯末和 Fe⁰ 均匀混合在一起却使得硝态氮的去除率大大提高,不仅硝态氮几乎完全去除,而且铵态氮的积累值也有所降低。

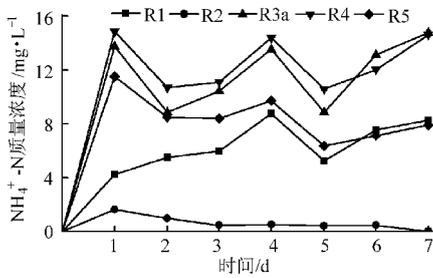


图 3 出水中铵态氮的积累变化

Fig. 3 Ammonium accumulation in reactor effluent

2.2 停留时间和接种量对硝态氮去除率的影响

停留时间是影响各种反应的主要因素,研究表明^[32~33],延长反应体系中硝酸盐水样的停留时间可以提高其去除效率。本研究在进水硝态氮质量浓度为 50 mg/L 的条件下,考察停留时间 10 h 和 18 h 对 PRB 脱硝的影响。图 4、5 表明,随着停留时间的增加,体系中硝态氮的去除率都有所提高,其中加活性炭的 R5 体系中硝态氮的去除率超过 99%,而且各反应器中铵态氮的积累值都有不同程度的降低。停留时间对出水中亚硝态氮的积累影响较大,停留时间增加到 18 h 后 R1 出水中检测到的 NO₂⁻-N 质量浓度最大值为 0.351 mg/L,最低值为零。增加停留时间也就是增加了硝酸盐与各反应介质的接触时间,因此硝酸盐的还原反应也就进行的更充分。在 R3a ~ R3d 中,停留时间为 10 h,进水硝态氮质量浓度为 50 mg/L 的条件下,通过改变反硝化菌液的接种量来考察不同接种量对体系中硝态氮的去除率的影响。图 4、5 表明,在一定范围内增加接种量可以提高硝态氮的去除率,在本实验体系中接种量超过 150 mL 时,不但不能促进硝态氮的去除,反而导致出水速率的降低、NH₄⁺-N 累积升高。这是因为,反硝化菌在适宜条件下迅速繁殖,菌体和各种代谢产

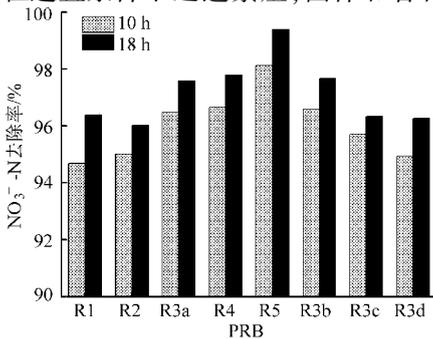


图 4 停留时间对硝态氮去除率的影响

Fig. 4 Influence of hydraulic retention time on nitrate removal rate

物引起 PRB 的堵塞。另外,锯末中可用有机质的释放过程缓慢,造成营养物质匮乏,也不利于反硝化的进行。

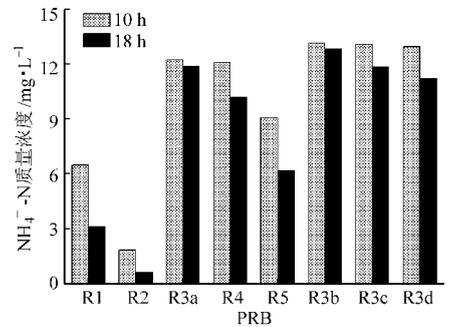


图 5 停留时间对铵态氮积累的影响

Fig. 5 Influence of hydraulic retention time on ammonium accumulation

2.3 活性炭和进水硝态氮浓度对硝态氮去除率的影响

活性炭是一种吸附剂,常用来吸附去除水中的一些污染物。本研究中加入活性炭,考察其在硝酸盐还原中的作用。结果表明,加活性炭能加快硝酸盐的去除,还可以降低体系中铵态氮的积累,这与唐次来等^[29]的研究结论一致。从出水色度可见,添加活性炭还可以改善出水水质。在实验过程中发现,出水带有微黄色和淡淡的异味,但添加活性炭后出水颜色变浅或基本没有颜色,气味也得以消除。添加活性炭能加快硝酸盐的去除,一方面可能是由于炭与 Fe⁰ 形成原电池加快了电子的传递^[28,31],从而促进了硝酸盐的还原;另一方面活性炭的吸附作用可以改善水质,去除水中的可溶性有机物和微生物的代谢废物,从而减轻废物积累对微生物的毒害,促进了反硝化作用。图 6、7 表明,在停留时间为 18 h 的条件下,硝态氮的去除率随着其初始质量浓度的增加而降低,铵态氮的积累也随硝态氮质量浓度的增加而增加,出水中可以检测到的亚硝态氮质量浓度一直很低。另外,出水中的菌落数有所降低,可能是由于体系中较高的铵态氮积累质量浓度而致^[24]。

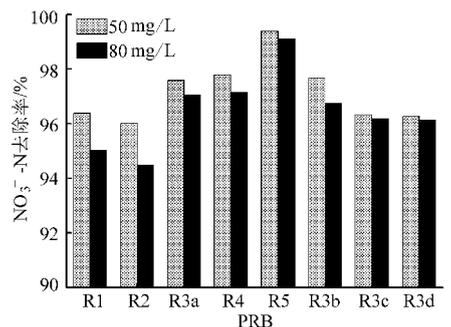


图 6 初始浓度对硝态氮去除率的影响

Fig. 6 Influence of initial nitrate concentration on nitrate removal rate

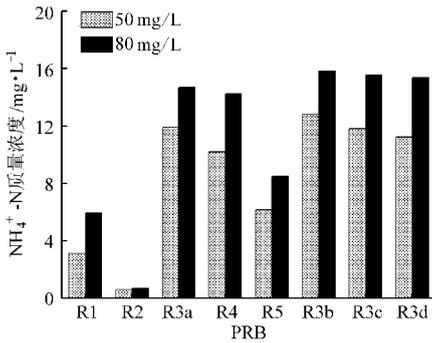


图7 初始浓度对铵态氮积累的影响

Fig. 7 Influence of initial nitrate concentration on ammonium accumulation

2.4 出水 DOC 和菌落数的变化

在运行过程中, R2 的出水菌落数一直高于其他反应器, 水样中菌落数高达 1.5×10^6 CFU/mL, 这可能是由其填装方式决定的, 因为填装在底层的锯末是微生物生长的良好载体, 较之与沙子混合的铁粉、与铁粉混合的锯末更适合微生物的繁殖。相反, R5 的出水菌落数比其他反应器的出水菌落数都低, 一直保持在 5.0×10^3 CFU/mL 左右, 一方面由于较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度影响微生物的生长^[24], 另一方面可能是由于分散于反应体系中的具有吸附功能的活性炭决定的。由于出水菌落数高于饮用水标准, 所以处理后的水样要运用于实际还应做进一步处理。从图 8 可以看出, 在进水硝态氮质量浓度为 50 mg/L 的条件下, 停留时间越长出水中的 DOC 越高。这可能是因为硝酸盐质量浓度一定的情况下, 完全反硝化需要的时间是一定的, 当硝酸盐消耗到一定程度时, 反硝化速率减缓, 微生物的代谢活性也开始降低, 从而需要消耗的营养物质也减少。图 9 显示, 在停留时间为 18 h 的条件下, 硝酸盐质量浓度越高, 出水中 DOC 质量浓度越低。这主要是由于微生物降解高浓度硝酸盐时需要消耗更多的能量。实验结果还显示, R5 的出水中 DOC 较其他反应器都低。这说明活性炭均匀分布于反应器中不仅有助于硝态氮的去除, 还有助于降低出水中的 DOC, 在反应器中添加活性炭可以减少反应后续处理程序。

3 结论

(1) 锯末和 Fe^0 完全混合填装的 PRB 中硝态氮

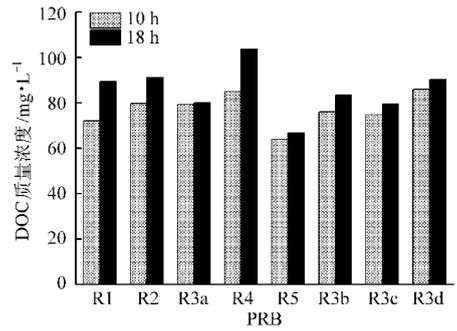


图8 停留时间对出水 DOC 的影响

Fig. 8 Effects of hydraulic retention time on DOC in effluent

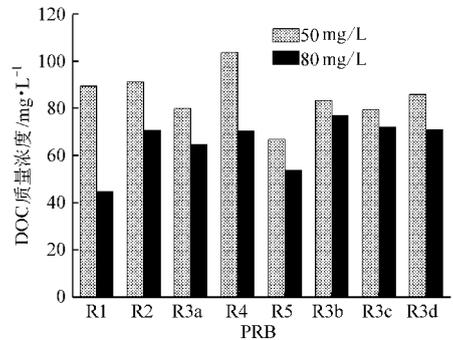


图9 硝态氮初始浓度对出水 DOC 的影响

Fig. 9 Effects of initial nitrate concentration on DOC in effluent

的去除率均高于两者分层填装的反应器, 活性炭的填装位置不同对体系的脱硝效果影响也不同。

(2) 在硝态氮浓度一定的情况下, 增加反应时间可以提高硝酸盐的去除率, 出水中 DOC 质量浓度也随之变大。在一定范围内增加接种量可以提高硝态氮的去除率, 当其超过最适值时, 不但不能促进硝态氮的去除反而导致出水速率的降低。

(3) PRB 中添加活性炭不仅可以促进硝态氮的去除、降低体系中铵态氮积累, 还可以改善出水色度。在停留时间一定的情况下, 硝态氮的去除率和出水中 DOC 质量浓度随着其初始浓度的增加而降低, 铵态氮的积累也随硝态氮浓度的增加而增加, 相反的, 出水菌落数随着初始硝态氮浓度的增加而降低。

(4) 在 PRB 运行过程中, 硝态氮去除率都超过 95%, 出水中几乎检测不到亚硝态氮, 出水菌落数在 $10^3 \sim 10^6$ CFU/mL 之间变化。

参 考 文 献

- Shrimali M, Singh K P. New methods of nitrate removal from water[J]. Environmental Pollution, 2001, 112(3): 351 ~ 359.
- Wang Q H, Feng C P, Zhao Y X, et al. Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor[J]. Bioresource Technology, 2008, 100(7): 2223 ~ 2227.
- Rocca C D, Belgiorno V, Meric S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes[J]. Desalination, 2007, 204(1 ~ 3): 46 ~ 62.
- Wilkin R T, Puls R W, Sewell G W. Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: geochemical and microbiological effects[J]. Ground Water, 2003, 41(4): 493 ~ 503.

- 5 Thiruvenkatachari R, Vigneswaran S, Naidu R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(2): 145 ~ 156.
- 6 Cameron S G, Schipper L A. Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(11): 1588 ~ 1595.
- 7 Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Effect of humic acids on heavy metal removal by zero valent iron in batch and continuous flow column systems [J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3531 ~ 3540.
- 8 Ebert M, Kober R, Parbs A, et al. Assessing degradation rates of chlorinated ethylenes in column experiments with commercial iron materials used in permeable reactive barriers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 2004 ~ 2010.
- 9 李雅, 张增强, 邵森. 堆肥-零价铁混合 PRB 处理铬污染地下水 [J]. *农业机械学报*, 2010, 41(9): 95 ~ 98.
Li Ya, Zhang Zengqiang, Shao Miao. Treatment of Cr-polluted groundwater using a mixed ZVI-Compost PRB [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(9): 95 ~ 98. (in Chinese)
- 10 Son A, Lee J, Chiu P C, et al. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2006, 40(10): 2027 ~ 2032.
- 11 Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe⁽⁰⁾-supported autotrophic denitrification [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5): 634 ~ 639.
- 12 Cheng F, Muftikian R, Fernando Q, et al. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(11): 2689 ~ 2695.
- 13 Ayyasamy P M, Shanthi K, Lakshmanaperumalsamy P, et al. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 104(2): 129 ~ 134.
- 14 Gomez M A, Gonzalez-Lopez J, Hontoria-Garcia E. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in denitrifying submerged filter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 80(1 ~ 3): 69 ~ 80.
- 15 Soares M I M, Brenner A, Yevzori A, et al. Denitrification of groundwater: pilot-plant testing of cotton-packed bioreactor and post-microfiltration [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(1 ~ 2): 353 ~ 359.
- 16 Schipper L A, Vojvodic-Vukovic M. Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust [J]. *Ecological Engineering*, 2000, 14(3): 269 ~ 278.
- 17 Lee K, Rittmann B E. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water [J]. *Water Research*, 2002, 36(8): 2040 ~ 2052.
- 18 Szekeres S, Kiss I, Kalman M, et al. Microbial population in a hydrogen-dependent denitrification reactor [J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4088 ~ 4094.
- 19 Kielemoes J, De Boever P, Verstraete W. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(4): 663 ~ 671.
- 20 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- 21 Page A L, Mile R H. Soil analytical method [M]. Madison U S: Soil Acad Publisher, 1982.
- 22 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- 23 王志平, 孙世群, 钱家忠, 等. 有机碳对地下水含水层中硝酸盐去除影响实验研究 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2010, 40(7): 667 ~ 672.
Wang Zhiping, Sun Shiqun, Qian Jiazhong, et al. Effect of organic carbon on nitrate removal in groundwater [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2010, 40(7): 667 ~ 672. (in Chinese)
- 24 Rocca C D, Belgiorno V, Meric S. An heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(5): 1022 ~ 1028.
- 25 Yong G C C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 884 ~ 894.
- 26 Huang Y H, Zhang T C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder [J]. *Water Research*, 2004, 38(11): 2631 ~ 2642.
- 27 Seunghye C, Howard M L. Nitrate reduction by zero valent iron under different pH regimes [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3): 335 ~ 342.
- 28 黄国鑫, 刘菲, 秦晓鹏, 等. 铁炭联用修复硝酸盐污染地下水 [J]. *水处理技术*, 2010, 36(5): 70 ~ 77.
Huang Guoxin, Liu Fei, Qin Xiaopeng, et al. Remediation of nitrate-contaminated ground water by the combination of iron and activated carbon [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(5): 70 ~ 77. (in Chinese)
- 29 唐次来, 朱艳芳, 张增强, 等. 2007. Fe⁰ 去除黄土地区土壤水中的硝酸盐 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(8): 1292 ~ 1299.
Tang Cilai, Zhu Yanfang, Zhang Zengqiang, et al. Use of zero-valent iron for nitrate removal from the soil water in loess areas [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(8): 1292 ~ 1299. (in Chinese)
- 30 张胜华, 郭一飞, 靳慧霞. 水处理微生物学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 228 ~ 229.
- 31 康海彦, 金朝晖, 修宗明, 等. 铁屑修复地浸采铀地下水中硝酸盐污染的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(增刊): 198 ~ 200.
Kang Haiyan, Jin Zhaohui, Xiu Zongming, et al. Reduction of nitrate from in-situ uranium leaching groundwater with iron [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Supp.): 198 ~ 200. (in Chinese)
- 32 Filimonov E V, Shcherbakov A I. Catalytic effect of copper ions on nitrate reduction [J]. *Zashchita Metallov*, 2004, 40(3): 304 ~ 309.
- 33 Westerhoff P, James J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1818 ~ 1830.