

活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能与机制研究

方芳, 刘国强, 郭劲松*, 刘智萍, 陈鹏

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 采用人工配水的方式, 研究了单级活性污泥法和两级活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能, 并通过测试污泥中腐殖酸的相对含量、污泥的元素组成、污泥的活性和进出水腐殖酸的分子量分布, 对去除机制作了初步探讨。结果表明, 在单级活性污泥处理系统中, 不同浓度的腐殖酸均未对可生物降解有机物的去除构成影响, 并且腐殖酸的去除率维持在 67%~84%, 随进水中腐殖酸浓度的增加去除率有所下降; 通过两级活性污泥法试验, 发现第 1 级活性污泥系统对腐殖酸的去除效果优于第 2 级, 分别为 71.3% 和 60.1%, 且活性污泥系统对大分子量腐殖酸的去除效果优于小分子量腐殖酸。机制分析表明, 腐殖酸难以作为微生物生长所需的碳源, 主要依靠污泥吸附的方式, 使水相中的腐殖酸进入泥相, 再通过剩余污泥排放的方式去除。

关键词: 腐殖酸; 活性污泥; 去除效能; 去除机制

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2008)08-2266-05

Removal Efficiency and Mechanism of Aqueous Humic Acids by Activated Sludge Process

FANG Fang, LIU Guo-qiang, GUO Jin-song, LIU Zhi-ping, CHEN Peng

(Key Eco-Environment of Laboratory of Three Gorges Reservoir Region Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The removal efficiency of aqueous humic acids by a single-stage activated sludge process and a two-stage activated sludge process was studied using synthetic wastewater, and the removal mechanism was explored by testing the element composition of the sludge, relative content of humic acids in sludge, sludge activity and the molecular weight distribution of humic acids in influent and effluent. In the single-stage activated sludge process, the removal efficiency of aqueous humic acids was keeping between 67%~84%, decreasing with the enhancement of humic acids content in the influent, and the different content of humic acids in the influent would not affect the removal efficiency of biodegradable organic matter. In the two-stage activated sludge process, the removal efficiency of humic acids in the first stage was 71.3%, better than that (60.1%) in second stage, and the removal efficiency of larger molecular humic acids was better than the smaller. Mechanism study indicated that humic acids was very difficult to be used by microorganism as carbon source, and removed by excess sludge discharge through adsorbed by activated sludge.

Key words: humic acids; activated sludge; removal efficiency; removal mechanism

水溶性腐殖质 (aqueous humic substance, AHS) 主要含有腐殖酸 (humic acids, HA) 和富里酸 (fulvic acids, FA), 广泛存在于天然水体之中, 且不易被微生物所降解。郭瑾等^[1] 在研究松花江水体时, 得出水溶性腐殖酸和富里酸分别占总溶解性有机碳含量的 27% 和 37%。天然水体中腐殖质的存在不仅影响水的色度、嗅和味等感官性指标, 而且是三卤甲烷 (THMs) 等氯消毒副产物的主要前驱物^[2~4]。此外, 在垃圾渗滤液中, 同样存在着大量的水溶性腐殖质, 是渗滤液中难降解有机物的主要构成物质^[5~7], 其所占比例会随着填埋时间的增加而增大, 使渗滤液的处理难度加大。

目前, 针对水体中腐殖酸去除方法的研究主要有混凝沉淀法^[2,8]、活性炭^[9]、树脂^[10]和沸石吸附法^[11]、光催化^[12]、臭氧氧化法^[13]等, 鲜见采用活性污泥法的工艺去除水体中腐殖酸的研究。但相关研

究表明^[14~16], 微生物以及活性污泥对腐殖酸具有较好的吸附性能。在本试验中, 通过外加营养物质的方式培养活性污泥, 研究了活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能, 并对去除途径作了初步分析。

1 材料与方法

1.1 试验设计

1.1.1 腐殖酸 COD 值与 UV₂₅₄ 的相关性

将商业腐殖酸 (commercial humic acids, C-HA, 化学纯, 天津市津科精细化工研究所) 配成不同浓度的水溶液, 溶解时加入适量的 NaOH, 以加速其溶解。

收稿日期: 2007-08-27; 修订日期: 2007-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50608071); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20050611010)

作者简介: 方芳 (1973~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为废水处理理论与技术, E-mail: xiduo@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: guo0768@vip.sohu.com

多次测量,求得腐殖酸溶液质量分数与 COD 值间的换算关系为:100 mg/L (质量浓度) = 182.0 mg/L (COD 值),通过此式计算各腐殖酸浓度下的 COD 值,并测试各浓度的 UV₂₅₄ 值,结果如表 1 所示。

表 1 不同浓度腐殖酸水溶液的 COD 和 UV₂₅₄ 值
Table 1 COD and UV₂₅₄ value of humic acids solution with different concentration

指标	腐殖酸浓度/mg L ⁻¹						
	1.0	5.0	10.0	25.0	50.0	75.0	100.0
COD /mg L ⁻¹	1.8	9.1	18.2	45.5	91.0	136.5	182.0
UV ₂₅₄	0.045	0.223	0.453	1.149	2.289	3.235	3.527

分别选用 0~50、0~75、0~100 mg/L 浓度范围建立 COD 与 UV₂₅₄ 值得相关性曲线,回归方程及相关系数分别为:

$y = 39.667x - 0.1289 \quad (R^2 = 1)$ (1)

$y = 41.64x - 0.9609 \quad (R^2 = 0.9984)$ (2)

$y = 47.238x - 4.5374 \quad (R^2 = 0.9745)$ (3)

式中,y 为腐殖酸溶液的 COD 值,x 为 UV₂₅₄ 值。

可见在 0~50 mg/L 浓度范围时,腐殖酸溶液的 COD 值与 UV₂₅₄ 相关性最好。在本研究中,通过测试水溶液中腐殖酸的 UV₂₅₄ 值,采用式 (1) 换算出水溶液中腐殖酸的 COD 值,当溶液中腐殖酸的 UV₂₅₄ 值高于 2.3 时,须稀释后再测试。

1.1.2 单级活性污泥法对不同浓度腐殖酸的去除效能研究

采用好氧 SBR 法,设置了 5 个有效容积为 4.5 L 反应器,各反应器的进水情况如表 2 所示,试验所用污泥取自重庆市唐家桥城市污水处理厂。

表 2 单级活性污泥法进水 COD 构成/mg L⁻¹
Table 2 COD composition of influent in the single-stage activated sludge/mg L⁻¹

指标	空白	1 号	2 号	3 号	4 号
营养物 COD 值	1 770	1 770	1 770	1 770	1 770
腐殖酸 COD 值	0	90	180	360	600
总 COD 值	1 770	1 860	1 950	2 130	2 370

有机营养物由葡萄糖提供,此外加入适量碳酸氢铵、磷酸二氢钾、氯化钙、氯化铁、硫酸镁和硫酸铜等其它营养物质。每个反应器的控制参数一致:连续曝气 11 h,沉降 0.5 h,换水 0.5 h,每次换 1.5 L 的水量,水力停留时间为 36 h,污泥浓度控制在 4.5~5.5 g/L,污泥龄在 15 d 左右,反应器中的 pH 值和温度分别为 7.5~8.5 和 22~25 (未进行人为控制)。待反应器运行稳定后,测试出水 COD 和腐殖酸含量,以及污泥中 C、H、N、S 的元素组成和污泥中腐殖酸相对含量。

1.1.3 两级活性污泥法对腐殖酸的去除效能研究

设置空白、第 1 级、第 2 级和对照反应器,各反应器进水 COD 值的构成见表 3,有效容积和控制参数与 1.1.2 试验一致。连续运行 14 个周期,每隔一个周期测试出水 COD 值和腐殖酸含量。待稳定运行后测试第 1 级进水、第 1 级出水和第 2 级出水中腐殖酸的分子量分布,并在第 14 个周期时测试空白、第 1 级、第 2 级和对照中污泥的 SOUR 值。

表 3 两级活性污泥法进水 COD 构成¹⁾/mg L⁻¹
Table 3 COD composition of influent in the two-stage activated sludge/mg L⁻¹

指标	空白	第 1 级	第 2 级	对照
营养物 COD 值	1 770	1 770	1 770	0
腐殖酸 COD 值	0	300	57 *	300
总 COD 值	1 770	1 860	1 827	300

1) 第 1 级反应器 2/3 的出水加上营养液作为第 2 级反应器的进水,进水中腐殖酸的平均含量为 57 mg/L

1.2 测试项目与分析方法

常规指标的测试方法:COD 为 HACH 法,pH 用 HACH 便携式 pH 计,污泥 SOUR 值采用 YSI 溶氧仪测定。

腐殖酸浓度:溶液的 UV₂₅₄ 值,采用 HACH-DR4000 紫外可见分光光度计,以蒸馏水作参比,在 254 nm 下读取吸光度。反应器出水中葡萄糖和代谢产物构成的 UV₂₅₄ 值很低,腐殖酸的 UV₂₅₄ 值通过减去空白反应器出水的 UV₂₅₄ 值而得到,以消除出水中葡萄糖和代谢产物的影响,并通过式 (1) 得到出水中腐殖酸的 COD 值。

分子量分布测试:采用超滤法测定出水中腐殖酸分子量分布,超滤杯为 SCM-300,滤膜为 HM 平板膜,截留分子量(相对分子质量)分别为 100 ×10³、50 ×10³、10 ×10³、4 ×10³、2 ×10³,均为中国科学院上海应用物理研究所提供。采用梯度过滤法,氮气加压 (0.25 MPa),测试各个阶段出水的 UV₂₅₄ 值,采用差值法表示各分子量间有机质含量。

污泥中腐殖酸相对含量的测定:准确称取冷冻干燥后的污泥 50.0 mg,将其置于 100 mL 的 NaOH 溶液中(0.1 mol/L),通过磁力搅拌使污泥中的腐殖酸充分溶解,采用 0.45 μm 滤膜(混合纤维膜)去除残余物质,测其滤液的 UV₂₅₄ 值. 1~4 号污泥溶液的 UV₂₅₄ 值减去空白污泥提取液的 UV₂₅₄ 值表示相应腐殖酸的含量,并计算相应的腐殖酸 COD 值.

污泥的元素分析:用过滤的方式将污泥浓缩,冷冻干燥以去除其中水分,采用 Vario 元素分析仪(Elementar 公司,德国)分析干燥后的污泥和商业腐殖酸的碳、氢、氮、硫的元素组成. 电子微量天平由 Mettler 公司提供(瑞士),标准试剂为氨基苯磺酸(Elementar 公司,德国). 本试验中,测定碳、氢、氮、硫 4 种元素时,采用 CHNS 模式.

2 结果与分析

2.1 活性污泥法对腐殖酸的去除效能

2.1.1 单级活性污泥法对不同浓度腐殖酸的去除

效能

从表 4 可见,空白、1~4 号反应器总的 COD 平均去除率随着进水腐殖酸的浓度增加而减少,依次为 98.5 %、97.8 %、97.2 %、94.5 %和 91.0 %. 空白、1~4 号反应器中营养物质 COD 的平均去除率分别为 98.5 %、98.5 %、98.7 %、98.2 %和 98.8 %,均维持在 97 %~99 %左右,可见各反应器对营养物质的去除效果稳定且相差不大,这也说明了在活性污泥系统中,不同浓度的腐殖酸含量均未对可生物降解有机物的去除构成影响. 1~4 号反应器,腐殖酸的平均去除率依次为 84.4 %、82.2 %、73.4 %和 67.8 %,即随着进水腐殖酸浓度的提高,活性污泥对其去除效率逐渐降低,但是去除腐殖酸的绝对值仍在增加.

2.1.2 两级活性污泥法对腐殖酸的去除效能

空白、第 1 级和第 2 级反应器中营养物质的去除效率与 1.1.2 试验结果相差不大,在此不再重复讨论,重点考察各反应器对腐殖酸的去除效率,结果见表 5.

表 4 单级活性污泥法中总 COD、腐殖酸和营养物质的去除效果

Table 4 Removal efficiency of total COD, humic acids and nutrimental matter in the single-stage activated sludge process

反应器	空白		1 号		2 号		3 号		4 号	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
总 COD/mg L ⁻¹	22~38	27	35~51	41	40~70	55	105~128	116	204~238	214
总 COD 去除率/%	97.9~98.8	98.5	97.3~98.1	97.8	96.4~97.9	97.2	94.0~95.1	94.5	90.0~91.4	91.0
腐殖酸 COD/mg L ⁻¹	—	—	10~17	14	28~39	32	89~103	96	186~223	193
腐殖酸 COD 去除绝对值/mg L ⁻¹	—	—	73~80	76	141~152	148	257~271	264	377~414	407
腐殖酸去除率/mg L ⁻¹	—	—	81.1~88.9	84.4	78.3~84.4	82.2	71.4~75.3	73.4	62.8~69.0	67.8
剩余营养物质 COD/mg L ⁻¹	22~38	27	25~32	27	11~31	23	16~25	21	7~38	21
营养物质 COD 去除率/%	97.9~98.8	98.5	98.2~98.6	98.5	98.2~99.4	98.7	98.6~99.1	98.8	97.9~99.6	98.8

表 5 两级活性污泥法对腐殖酸 COD 的去除效果

Table 5 Removal efficiency of humic acids COD in the two-stage activated sludge process

运行 周期	第 1 级			第 2 级			对照		
	进水 mg L ⁻¹	出水 mg L ⁻¹	去除率 %	进水 mg L ⁻¹	出水 mg L ⁻¹	去除率 %	进水 mg L ⁻¹	出水 mg L ⁻¹	去除率 %
2	300	83	72.3	55	21	62.1	300	131	56.3
4	300	91	69.7	61	21	65.4	300	162	46.0
6	300	86	71.3	57	24	58.1	300	185	38.3
8	300	95	68.3	63	24	62.1	300	195	35.0
10	300	76	74.7	51	19	62.5	300	209	30.3
12	300	81	73.0	54	23	57.4	300	213	29.0
14	300	90	70.0	60	28	53.3	300	249	17.0
平均值	300	86	71.3	57	23	60.1	300	192	36.0

对比分析第 1 级反应器和第 2 级反应器,可发现两级反应器对腐殖酸的去除效率均比较稳定,第 1 级反应器对腐殖酸去除率在 68.1 %~74.7 %,而

第 2 级反应器的平均去除率比第 1 级略低,在 53.3 %~65.4 %. 这与单级活性污泥试验所表现出的腐殖酸去除效率随进水浓度升高而降低的趋势不

一致,产生这一现象的原因将在 2.2.4 中讨论.未添加营养物质的对照反应器出水中腐殖酸含量逐步增加,第 2 周期出水为 131 mg/L,去除率为 56.3%,而到第 14 周期出水中腐殖酸增加到 249 mg/L,去除率降至 17.0%,远低于第 1 级反应器对腐殖酸的平均去除率 71.3%和第 2 级反应器的 60.1%.

2.2 去除机制探讨

2.2.1 单级活性污泥法中污泥腐殖酸含量

待单级活性污泥法各反应器运行稳定之后,按前述方法测试了空白、1~4 号出水污泥中腐殖酸的相对含量.将污泥中的腐殖酸相对含量与一周期内腐殖酸的平均去除绝对值作相关性分析,结果如图 1 所示.二者相关性非常好,表明水中被去除的腐殖酸量越多,活性污泥中腐殖酸的含量就越高,活性污泥系统中腐殖酸从水相中转移到了泥相中.

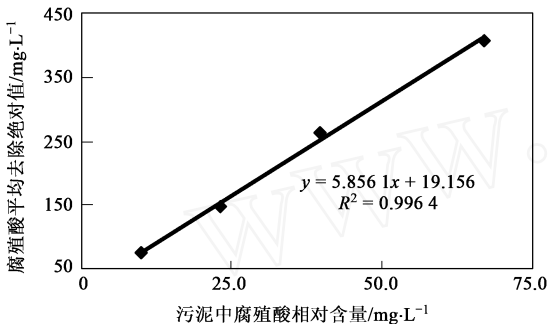


图 1 腐殖酸去除量与污泥中腐殖酸含量的相关性
Fig.1 Relativity between the quantity of humic acids and the content of humic acids in sludge

Jeremy 等^[14]研究发现,腐殖酸能很好地吸附于微生物体表面,不易被微生物所破坏,且是完全可逆的吸附行为,吸附效能受 pH 值的影响较大.同时,Mario 等^[16]通过提取城市污水处理厂污泥,研究了活性污泥对腐殖酸的吸附效能,认为腐殖酸的疏水性和阳离子架桥作用是腐殖酸与活性污泥相互吸附的主要机制.根据本研究中污泥腐殖酸相对含量与一周期内腐殖酸的平均去除绝对值作相关性分析,以及结合他人的相关研究成果,可以认为本试验中腐殖酸的去除途径主要为微生物的吸附作用,即在反应器中,外加的营养物质使微生物得以不断生长,通过微生物吸附的方式使水相中的腐殖酸进入泥相,最终以排放剩余污泥的方式将水中的腐殖酸排出系统.

2.2.2 单级活性污泥法中污泥元素组成

单级活性污泥法中腐殖酸和空白、1~4 号反应

器中污泥的 C、H、N、S 元素组成见表 6.

表 6 单级活性污泥法中污泥的元素组成/%
Table 6 Element composition of the sludge in the single-stage activated sludge process / %

样品	C	H	N	S	其他
空白	37.88	7.12	7.50	0.27	47.23
1 号	40.55	7.11	7.71	0.40	44.23
2 号	38.20	6.78	7.20	0.39	47.43
3 号	41.50	6.78	7.17	0.62	43.92
4 号	39.69	6.40	6.78	0.45	46.67
腐殖酸	53.95	3.55	2.27	0.39	39.85

从表 6 中可以看出,空白样污泥与腐殖酸含量相差较大的 H 和 N 元素,在 1~4 号污泥中 H 和 N 元素所占比例总体上表现出 1 号 > 2 号 > 3 号 > 4 号的规律性;1~4 号污泥中的 C 元素含量均略大于空白样污泥而远小于腐殖酸,但无明显变化趋势;空白样污泥与腐殖酸含量相差很小的 S 元素,在 1~4 号污泥中的含量变化同样缺乏明显规律性.在元素组成中出现这种现象的原因可能是由于水中的腐殖酸被吸附于活性污泥表面,且未被微生物所降解,使从 1~4 号污泥,污泥所吸附的腐殖酸的量在增加,以致 1~4 号污泥的元素组成呈现出如上特征.

2.2.3 两级活性污泥法中污泥活性

在两级活性污泥法的试验中,待各反应器运行 14 个周期后,测试了空白、第 1 级、第 2 级和对照反应器中活性污泥的 SOUR 值,以表示污泥活性,结果如表 7 所示.

表 7 两级活性法各反应器污泥 SOUR 值/mg · (g h)⁻¹
Table 7 SOUR of the sludge in the two-stage activated sludge process/mg · (g h)⁻¹

污泥	空白	第 1 级	第 2 级	对照
SOUR	63.5	81.5	62.3	18.1

在运行 14 个周期后,空白与第 1 级、第 2 级反应器中污泥的 SOUR 值分别为 63.5、81.5 和 62.3 mg · (g h)⁻¹ (以 O₂ 计),可见这 3 个反应器中污泥活性较高,表明腐殖酸的存在未对污泥的活性构成明显影响.相对而言,对照反应器的污泥具有较低的 SOUR 值,为 18.1 mg · (g h)⁻¹,活性明显降低,且其在第 14 周期时对腐殖酸去除率也同步下降到 17.0%.这一结果表明在活性污泥系统中,腐殖酸不会对污泥的活性构成影响,同时也难以作为微生物生长所需的营养物.因此,进水中含有营养物质的空白、第 1 级和第 2 级反应器中污泥的 SOUR 值相差不大,而对照反应器中污泥因缺乏碳源,没获得正常

生长,活性下降,对水中腐殖酸的吸附效能也随之降低,从而对腐殖酸的去除效率逐渐下降。

2.2.4 两级活性污泥法进出水中腐殖酸的分子量分布

两级活性污泥法进出水中腐殖酸分子量分布特征见图2。原水中腐殖酸相对分子量最大分布区间在大于 100×10^3 和 $50 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 这2个范围内,分别占15.35%和71.64%,而在小分子量阶段($< 10 \times 10^3$)只分布了4.38%;第1级出水中,在 $> 100 \times 10^3$ 和 $50 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 范围内分别下降到8.72%和54.97%,而在 $10 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ 和 $< 10 \times 10^3$ 的范围内增加到19.33%和16.97%;在第2级出水中,腐殖酸主要分布在 $10 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ 和 $4 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 范围内,分别为44.35%和34.91%,而 $> 100 \times 10^3$ 和 $50 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 范围内分别降到5.34%和2.87%。可见活性污泥对 $> 50 \times 10^3$ 的腐殖酸吸附效果较好,而对小分子量的腐殖酸($< 10 \times 10^3$)吸附效果较差,使小分子量腐殖酸在出水中所占比例提高。因为活性污泥对腐殖酸的去除具有这一特性,使得在两级活性污泥法的试验中,进水腐殖酸浓度较低的第2级反应器对腐殖酸的去除率低于进水浓度较高的第1级反应器,以致出现了与单级活性污泥试验所表现出的腐殖酸去除效率随进水浓度升高而降低的趋势不一致的结果。

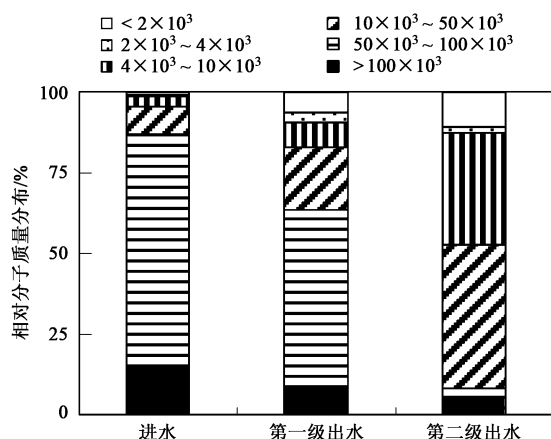


图2 两级活性污泥法中腐殖酸的分子量分布

Fig. 2 Molecular weight distribution of humic acids in the two-stage activated sludge process

3 结论

(1) 在单级活性污泥处理系统中,不同浓度的腐殖酸均未对可生物降解有机物的去除构成影响,活性污泥系统对腐殖酸的去除率维持在67%~84%

间,且随进水腐殖酸浓度的增加去除率有下降趋势。

(2) 两级活性污泥处理系统试验结果显示,进水腐殖酸浓度高的第1级活性污泥系统对腐殖酸的去除效果优于第2级,这是由于活性污泥对大分子量腐殖酸的去除效能优于小分子量的腐殖酸所引起的。

(3) 通过分析污泥中腐殖酸的相对含量、污泥的元素组成、污泥的活性,表明腐殖酸难以作为微生物生长所需的碳源,外加的营养物质可使系统中的污泥不断生长,通过污泥吸附的方式使水相中的腐殖酸进入泥相,并以排放剩余污泥的方式将系统中的腐殖酸去除。

参考文献:

- [1] 郭瑾,马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征[J]. 环境科学, 2005, 26(5): 77-84.
- [2] James K E. Enhanced coagulation: Us requirements and a broad view [J]. Water Science and Technology, 1999, 40: 63-70.
- [3] Rizzo L, Belgiorno V, Gallo M, et al. Removal of THM precursors from a highalkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on *D. magna* [J]. Desalination, 2005, 176: 177-188.
- [4] Black D, Magrini B K. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal [J]. J Am Water Works Assoc, 1996, 8(6): 76-79.
- [5] Kang K H, Shinb H S, Park H Y. Characterization of humic acids present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Research, 2002, 36: 4023-4032.
- [6] He P J, Xue J F, L M, et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. Water Research, 2006, 40: 1465-1473.
- [7] Fan H J, Shu H Y, Yang H S, et al. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan [J]. Science of the Total Environment, 2006, 361: 25-37.
- [8] 田秉晖,葛小鹏,潘纲,等. PDADMAC 强化絮凝去除腐殖质类天然有机污染物的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 92-97.
- [9] 李乃稳,曾抗美,肖芳,等. 活性炭多维电极法去除水中腐殖酸的探讨[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2002, 34(3): 57-61.
- [10] 费正皓,张利民,陈金龙,等. ZH-02 树脂对水中腐殖酸的吸附去除研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(11): 53-56.
- [11] Capasso S, Coppola E, Iovino P, et al. Sorption of humic acids on zeolitic tuffs [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 105: 1-5.
- [12] 姜安玺,高洁,王化云,等. 水中腐殖酸的光催化氧化研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 44-47.
- [13] Bose P, David A. Reckhow. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation [J]. Water Research, 2007, 41: 1516-1524.
- [14] Fein J B, Boily J F, Kubilay G, et al. Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces [J]. Chemical Geology, 1999, 162: 33-45.
- [15] Moura M N, Mart  n M J, Burguillos F J. A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 42-48.
- [16] Mario E S, Westerhoff P. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass [J]. Water Research, 2003, 37: 2301-2310.