



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812111

中图分类号 X522

文献标识码 A

单灵婕, 王梦悦, 王秀蘅. 铜银负载沸石基质雨水滞留池的除菌性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2173-2180.
SHAN Lingjie, WANG Mengyue, WANG Xiuheng. Bacterial removal performance of rainwater retention tank with copper or silver loaded zeolite substrate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2173-2180.

铜银负载沸石基质雨水滞留池的除菌性能

单灵婕, 王梦悦, 王秀蘅*

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

第一作者: 单灵婕(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: shanljhit@163.com

*通信作者: 王秀蘅(1973—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水处理技术和环境管理。E-mail: xiuheng@hit.edu.cn

摘要 针对城市水体的病原微生物污染问题, 设计了以铜银负载沸石为基质的雨水滞留池模拟柱, 用于去除合流制溢流水中的以大肠菌群为指示菌的病原微生物; 通过静态实验考察了制备的载铜和载银沸石的铜、银的流失量和除菌效果, 并用模拟柱进行了含不同大肠杆菌浓度的进水及合流制溢流水的除菌实验。结果表明: 载铜沸石的 Cu^{2+} 流失量相对于载银沸石的 Ag^+ 流失量更小; 在 $10^5 \sim 10^7 \text{CFU} \cdot \text{L}^{-1}$ 的进水大肠杆菌浓度下, 2 种沸石柱的除菌率均在 90% 以上; 在连续 18 d 的运行过程中, 2 种沸石实验柱对大肠杆菌浓度为 $10^6 \text{CFU} \cdot \text{L}^{-1}$ 的合流制溢流水的除菌率也保持在 90% 以上, 且未受到水中的 COD、TN、TP 的影响。载铜和载银沸石基质滞留池可以有效地降低雨水中的病原微生物风险。

关键词 雨水滞留池; 合流制溢流水; 负载类抗菌填料; 载铜沸石; 载银沸石

近年来, 城市水体病原微生物污染问题日益突出^[1], 雨水径流是主要污染源之一。我国城市雨水径流粪大肠菌群 (fecal coliforms) 浓度为 $10^5 \sim 10^7 \text{CFU} \cdot \text{L}^{-1}$, 高出地表水环境质量标准^[2](III 类和 V 类水体粪大肠菌群不超过 $10\,000 \text{个} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40\,000 \text{个} \cdot \text{L}^{-1}$, 当粪大肠菌群采用滤膜法或平板计数法测定时, 其计数单位为菌落数, 表示为 $\text{CFU} \cdot \text{L}^{-1}$)1~3 个数量级^[3]。在一些以合流制为主的老城区, 含有生活污水的合流制溢流水直接排入城市的河湖, 也会引起病原微生物污染, 对人体健康及城市水生态造成威胁。

雨水具有分散、水量大的特点, 因此, 常见的紫外消毒、加氯消毒等技术很难应用于雨水消毒。生物滞留池是海绵城市建设主要推广的雨水净化技术措施之一, 当采用特殊基质作为其换土层中的一部分时, 如改性活性炭^[4]、生物炭^[5]、沸石^[6]、负载银纳米颗粒的木片^[7]等, 可以增强其细菌去除效能, 达到去除雨水径流中的病原微生物的目的。无机金属离子抗菌材料具备长效性、抗菌广谱性等优点, 尤其是银系材料和铜系材料^[8]在水处理领域中应用广泛。以沸石做负载类抗菌填料不仅制备方法简单、成本更低^[9], 而且还可去除雨水径流中的氨氮^[10]。

在国外关于雨水滤池或生物滞留池除菌性能的研究中, 进水病原菌浓度较低 ($10^4 \sim 10^5 \text{CFU} \cdot \text{L}^{-1}$), 与国内的实际雨水水质差距较大, 而且没有合流制溢流水的相关研究^[11]。本研究制备了载铜沸石和载银沸石作为雨水滞留池换土层基质, 以细沙作为对照基质, 通过静态摇瓶实验和动态填料柱

收稿日期: 2018-12-16; 录用日期: 2019-03-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0401105)

模拟实验,考察其在不同大肠杆菌浓度和合流制溢流水进水情况下的除菌效果,以期为除菌雨水滞留池的基质选择和设计提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料与实验装置

葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$)、氯化铵 (NH_4Cl)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)、硝酸银 ($AgNO_3$)、硝酸钾 (KNO_3)、尿素 (CH_4N_2O)、氯化钠 ($NaCl$)、盐酸 (HCl) 均为分析纯;大肠埃希氏菌 (*E.coli*, CMCC 44102);天然沸石。

依据文献中复杂生物滞留池的相关要求^[12],设计雨水滞留池填料柱。采用3个结构相同的有机玻璃圆柱形填料柱模拟雨水滞留池,直径150 mm,壁厚5 mm,总高度1 000 mm(填充高度940 mm),底部通过玻璃管抬升出水高度至300 mm,以形成淹没区。实验用水从顶部泵入,经过分散布水器流经各层填料,由底部玻璃管流出。实验装置见图1。

实验柱中分层填充不同中值粒径 (D_{50}) 和高度 (H) 的填料,自上而下依次为卵石布水层 ($D_{50}=10$ mm, $H=50$ mm)、除菌填料层 ($H=170$ mm)、细沙层 ($D_{50}=0.3$ mm, $H=550$ mm)、粗沙层 ($D_{50}=1$ mm, $H=70$ mm)和卵石排水层 ($D_{50}=15$ mm, $H=100$ mm)。3个实验柱的除菌填料层的基质分别为载银柱(负载银的改性沸石100 mm+天然沸石70 mm),载铜柱(负载铜的改性沸石100 mm+天然沸石70 mm)和填充细沙的对照柱。

1.2 实验方法与分析方法

1)沸石改性及铜银负载。将天然沸石用去离子水清洗、烘干后进行改性。为提高离子交换率,先制备Na沸石。取天然沸石按质量比为1:5的比例加入到 2 mol·L⁻¹氯化钠溶液中,搅拌、静置、洗涤后干燥,制得改性Na沸石。取Na沸石80 g加入到400 mL 0.1 mol·L⁻¹硝酸银溶液中,调节pH至7.00,水浴60℃搅拌2 h,静置24 h后,洗涤、烘干,制得载银沸石。取Na沸石80 g加入到400 mL 0.1 mol·L⁻¹氯化铜溶液中,水浴80℃搅拌2 h,调节pH至8.00,继续搅拌2 h,过夜静置、洗涤、烘干;于180℃中焙烧2 h,洗涤、烘干,制得载铜沸石。

2)静态摇瓶实验。准确称取干燥后的1.00 g细沙、天然沸石、载银沸石和载铜沸石,分别投入*E.coli*浓度为 10^7 CFU·L⁻¹的大肠杆菌菌液和合流制溢流水的锥形瓶中,锥形瓶已灭菌并用无菌透气封口膜密封,置于恒温水浴振荡摇床中控制25℃、 150 r·min⁻¹振荡240 min,分别在第0、10、30、60、120、240分钟取上清液,测定其*E.coli*菌数和Ag⁺、Cu²⁺浓度。

3)动态填料柱模拟实验。①阶段1。实验进水为去离子水配制的*E.coli*菌液,浓度分别为 10^7 、 10^6 、 10^5 CFU·L⁻¹,考察填料柱对不同*E.coli*浓度进水的除菌效果。*E.coli*浓度为 10^7 、 10^6 CFU·L⁻¹的实验分别持续13 d,1~5 d每1 d进水1次,其后设置落干期,每3 d进水1次;*E.coli*浓度为 10^5 CFU·L⁻¹的实验持续8 d,每1 d进水1次。每一*E.coli*浓度条件下的实验结束后,用无菌去离子水淋洗3 d。②阶段2。实验进水为人工配制的合流制溢流水^[13](生活污水:雨水=1:4),考察COD、TN和TP等污染物对实验柱除菌效果的影响。进水水质为COD 194 mg·L⁻¹、TN 16 mg·L⁻¹、TP 1.8 mg·L⁻¹、*E.coli* 10^6 CFU·L⁻¹。实验持续18 d,进水设置落干期。2个阶段的每次进水的历时均

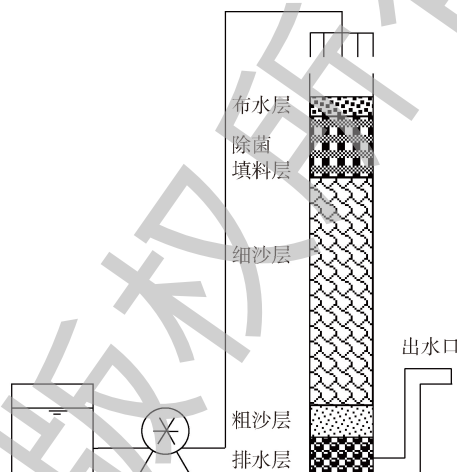


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

为 6 h，进水流量为 $0.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，水力负荷为 $36.13 \text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^3)^{-1}$ 。实验期间测定进出水水样的 COD、TN、TP、*E.coli* 菌数及 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度。

4) 参照相关国家标准^[14]，采用重铬酸钾法测定 COD、紫外分光法测定 TN、钼酸铵光度法测定 TP、平板计数法测定大肠杆菌菌数。金属负载量采用王水-高氯酸法^[15]消解沸石样品，电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)测定 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度， Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度流失量也采用 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 铜、银沸石金属负载量与流失量

本研究制得的金属负载沸石的银负载量为 $0.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，铜负载量为 $7.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。载银沸石、载铜沸石的比表面积、孔容高于天然沸石，平均孔径则小于天然沸石，具体参数如表 1 所示。

摇瓶实验的振荡初期，2 种沸石的金属离子流失较快，前 10 min 的流失量达到总流失量的 60%，之后逐渐放缓，在 120 min 时达到稳定。在相同的实验条件下，载银沸石的最大 Ag^+ 流失量为 $0.013 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，载铜沸石的最大 Cu^{2+} 流失量为 $0.009 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 铜、银沸石的静态实验除菌效果

从图 2 可以看出，同一种基质对大肠杆菌液和模拟合流制溢流水的 *E.coli* 去除率无显著差异 ($P>0.05$)，但 4 种基质之间存在显著差异 ($P<0.05$)。在进水 *E.coli* 浓度为 $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，反应 30 min 后，载银、载铜沸石对 *E.coli* 的去除率就达到了 88% 以上，远远高于天然沸石和细沙；反应时间 240 min 时，出水 *E.coli* 浓度已经远低于地表 V 类水所规定的 $40\,000 \text{ 个}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

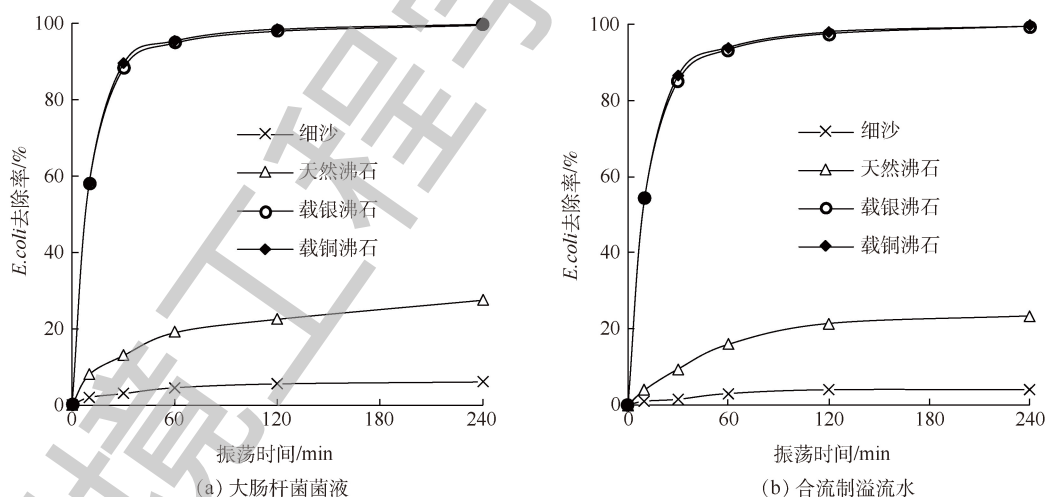


图 2 不同基质在 *E.coli* 浓度为 $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的静态实验除菌效果

Fig. 2 Effect of different substrates on *E.coli* removal at the concentration of $10^7 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ in static test

2.3 载铜和载银沸石柱在不同 *E.coli* 浓度进水下的除菌效果

图 3 反映了 3 种实验柱在不同进水 *E.coli* 浓度下的除菌情况。在同一进水浓度下，出水 *E.coli* 浓度由高到低顺序为细沙对照柱、载银沸石柱、载铜沸石柱；在 3 个进水浓度水平下，载铜、载银沸石柱的 *E.coli* 去除率均达到 90% 以上，彼此差异不显著 ($P>0.05$)，但与对照柱相比则均

有显著差异 ($P < 0.05$)。当进水 *E. coli* 浓度为 10^5 CFU·L⁻¹ 时, 载铜沸石柱出水平均 *E. coli* 浓度为 9.75×10^3 CFU·L⁻¹, 达到地表水 III 类标准 (10 000 个·L⁻¹) 的要求; 当进水 *E. coli* 浓度为 10^6 CFU·L⁻¹ 时, 载铜沸石柱出水平均 *E. coli* 浓度为 5.52×10^4 CFU·L⁻¹, 略高于地表水 V 类标准 (40 000 个·L⁻¹) 的要求。

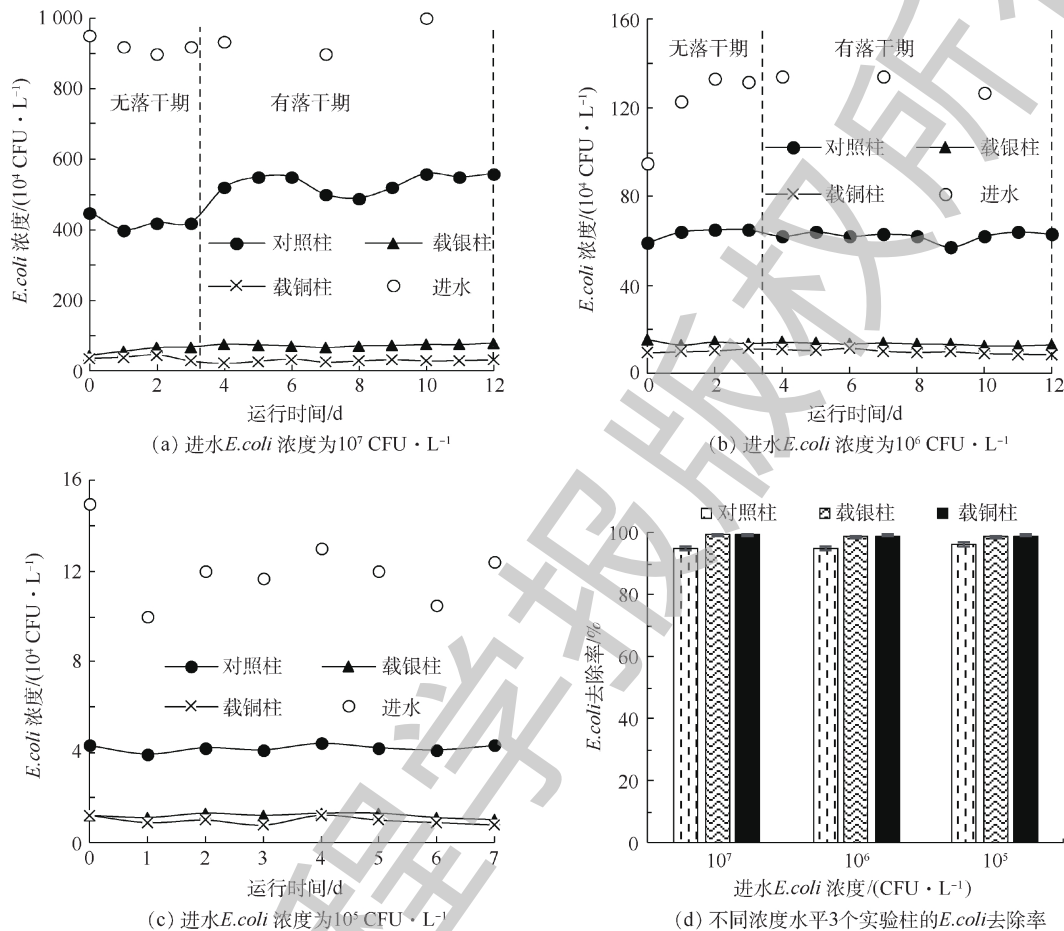


图3 实验柱对不同进水浓度 *E. coli* 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of *E. coli* with different influent concentrations by experimental columns

E. coli 的去除率与基质的表面性质有关, 细沙对照柱主要依靠截滤、沥滤与吸附过程去除 *E. coli*, 能力有限^[16]。沸石与带负电的细菌外膜的接触, 使得负载的 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等离子通过静电引力吸附在带有负电荷的细胞壁上, Ag^+ 通过与细菌细胞壁蛋白的 N 或 O 结合^[17], Cu^{2+} 通过使细胞膜脂质过氧化^[18], 破坏胞壁结构, 从而进入细胞内, 扰乱细菌的生理活动, 致使 *E. coli* 失活^[19]。

实验柱沸石的载银量远低于载铜量, 但在运行中银的流失率高于铜的流失率, 与静态摇瓶实验的测定结果一致。当进水 *E. coli* 浓度为 10^6 CFU·L⁻¹ 时, 载银柱出水的 Ag^+ 浓度为 (0.007 ± 0.001) mg·L⁻¹, 而载铜柱出水的 Cu^{2+} 浓度为 (0.002 ± 0.001) mg·L⁻¹, 远远低于地表水环境质量标准 III 类水要求的 1.0 mg·L⁻¹。从减少重金属污染的角度看, 载铜沸石比载银沸石更适合作为雨水滞留池的填料。

在实验阶段 1 的落干期, 柱内水面高度维持在除菌填料层以下。负载沸石上流失进入水中的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度很低, 不足以起到持续杀菌效果。由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, 落干期时出水 *E. coli* 浓度较稳定, 无显著变化 ($P > 0.05$)。与 LI 等^[20] 的研究一致, 本实验中淋洗时也观察到 5.2%~8.1% (去离子水冲洗后出水/最后一周期过滤出水) 的 *E. coli* 净流出现象, 并且随着进水

E.coli 浓度的下降而下降。由此推测，实验柱内可能的变化是：初期进水 *E.coli* 浓度较高，实验柱内有一部分 *E.coli* 截留在填料缝隙或吸附在上层沸石表面，负载的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等与 *E.coli* 的接触不充分；随着运行周期的延长，这部分 *E.coli* 逐渐脱附、随水流出，同时上层的沸石、细沙逐渐恢复了与 *E.coli* 的有效接触。

2.4 合流制溢流水中污染物对铜、银沸石柱去除 *E.coli* 的影响

2.4.1 实验柱对 COD、TP、TN 的去除效果

在实验阶段 2，即模拟合流制溢流水的处理实验中，实验柱对 COD、TN、TP 和 *E.coli* 的平均去除效果及随出水流失的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 情况如表 2 所示。3 种实验柱对 TP 和 COD 的去除率相近，无显著差异 ($P>0.05$)，载铜、载银沸石柱对 TN 的去除效果高于细沙对照柱；经过 2 d 的落干期后，COD、TN 和 TP 的去除率均有一定程度的增加。与阶段 1 相比，随出水流失的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度稍高，但仍低于地表水 III 类标准。

表 2 实验柱对合流制溢流水中 COD、TN、TP 和 *E.coli* 的去除效果及出水 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度
Table 2 COD, TN, TP and *E.coli* removal effects from combined sewer overflow by experimental columns and Ag^+ 、 Cu^{2+} concentrations in effluent

阶段	指标	细沙对照柱	载银沸石柱	载铜沸石柱
进水当天	COD去除率/%	38.72 ± 1.66	40.79 ± 1.84	41.64 ± 1.62
	TN去除率/%	49.70 ± 2.43	62.17 ± 1.13	62.77 ± 0.92
	TP去除率/%	94.52 ± 0.16	96.96 ± 0.16	97.20 ± 0.21
	<i>E.coli</i> 去除率/%	48.92 ± 1.26	89.99 ± 0.47	91.80 ± 0.33
	Ag^+ 出水浓度/(mg·L ⁻¹)	0.003 ± 0.000	0.017 ± 0.004	0.002 ± 0.000
	Cu^{2+} 出水浓度/(mg·L ⁻¹)	0.001 ± 0.000	0.002 ± 0.000	0.009 ± 0.002
滞留期后	COD去除率/%	54.45 ± 1.79	56.20 ± 0.81	56.92 ± 1.18
	TN去除率/%	65.23 ± 4.14	71.54 ± 1.16	72.96 ± 2.23
	TP去除率/%	97.86 ± 0.78	98.93 ± 0.34	99.05 ± 0.27
	<i>E.coli</i> 去除率/%	50.31 ± 0.20	90.55 ± 0.51	92.13 ± 0.44
	Ag^+ 出水浓度/(mg·L ⁻¹)	0.002 ± 0.000	0.016 ± 0.006	0.003 ± 0.000
	Cu^{2+} 出水浓度/(mg·L ⁻¹)	0.002 ± 0.000	0.002 ± 0.000	0.010 ± 0.002

2.4.2 *E.coli* 的去除效果

图 4 显示了 3 种实验柱出水的 *E.coli* 浓度。当合流制溢流水中 *E.coli* 进水浓度为 10^6 CFU·L⁻¹ 时，载铜沸石柱出水 *E.coli* 最低，稳定在 9.76×10^4 CFU·L⁻¹ 左右；载银沸石柱略高，平均为 1.20×10^5 CFU·L⁻¹；细沙对照柱最高，为 6.23×10^5 CFU·L⁻¹。3 个实验柱对 *E.coli* 的去除率 (见表 2) 与实验阶段 1 相同 *E.coli* 水平下的去除率 (91.91%) 持平 ($P>0.05$)，基本不受合流制溢流水中其他污染物的影响。

2.4.3 综合评价

在实验的 8 个运行周期内，COD、TN、TP 虽然对 *E.coli* 的去除没有显著影响，但金属

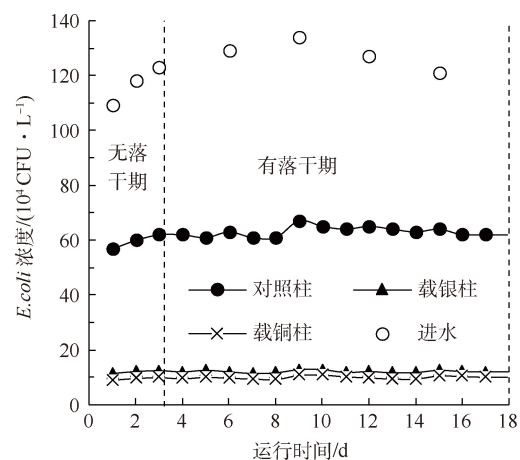


图 4 实验柱对合流制溢流水中 *E.coli* 的去除效果

Fig. 4 *E.coli* removal effect from combined sewer overflow by experimental columns

离子的流失有所增加。由于运行时间较短,实验柱内未生长生物膜,故吸附是实验柱去除COD、TN、TP等的主要方式;随着运行周期的延长,沸石吸附更多的正离子,或加重 Ag^+ 、 Cu^{2+} 的流失,同时,阻碍金属离子与*E.coli*的接触,最终导致*E.coli*去除率下降。

在溢流水实验中,去除率最高的载铜沸石柱出水*E.coli*浓度、COD值和TN的浓度分别为 $9.76 \times 10^4 \text{ CFU} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $122.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高于地表水V类的相关标准。另外,有研究表明,过多的有机物和营养物质不仅会与指示菌竞争吸附位点^[21],还能为指示菌的繁殖提供养分、减少自然衰亡、延长其存活时间^[22]。因此,采用除菌雨水滞留池同步去除有机污染物、氮、磷和细菌,更适合在雨水水质相对较好的地区使用,或设置预处理设施。

3 结论

1) 采用负载金属的沸石基质滞留池模拟实验柱去除雨水中以*E.coli*为指示菌的病原菌。在 $10^5 \sim 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{L}^{-1}$ 的进水*E.coli*浓度下,载铜沸石和载银沸石基质的实验柱均保持了90%以上的*E.coli*去除率,载铜柱的去除效果更好。当进水*E.coli*浓度为 $10^5 \text{ CFU} \cdot \text{L}^{-1}$ 且无有机物和氮磷污染时,载铜沸石柱出水平均*E.coli*为 $9.75 \times 10^3 \text{ CFU} \cdot \text{L}^{-1}$,达到地表水环境质量标准中III类水的要求。

2) 负载金属的沸石基质会有少量的金属流失,但实验柱出水中的 Ag^+ 和 Cu^{2+} 远低于地表水III类标准,且 Cu^{2+} 流失量更低,故载铜沸石比载银沸石更适合作为雨水滞留池的填料。

3) 合流制溢流水中的有机物、氮和磷对*E.coli*的去除率基本无影响,与单纯*E.coli*进水下的去除率持平($P > 0.05$);同时,实验柱对有机物和氮均有一定的去除效果,对磷的去除率达97%。

参考文献

- [1] 杨勇,魏源送,郑祥,等.北京温榆河流域微生物污染调查研究[J].环境科学学报,2012,32(1):9-18.
- [2] 国家环境保护总局.地表水环境质量标准:GB 3838-2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 庄芳芳,苏建强,陈辉煌,等.基于高通量定量PCR研究城市化小流域微生物污染特征[J].生态毒理学报,2017,12(5):141-152.
- [4] GUEST R M, SCHANG C, DELETIC A, et al. Zinc-sulphate-heptahydrate coated activated carbon for microbe removal from stormwater[J]. Water Science & Technology, 2012, 66(7): 1582-1589.
- [5] MOHANTY S K, BOEHM A B. Effect of weathering on mobilization of biochar particles and bacterial removal in a stormwater biofilter[J]. Water Research, 2015, 85: 208-215.
- [6] LI Y L, DELETIC A, MCCARTHY D T. Removal of *E.coli* from urban stormwater using antimicrobial-modified filter media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271(4): 73-81.
- [7] SCHIFMAN L A, KASARANENI V K, SULLIVAN R K, et al. New antimicrobially amended media for improved nonpoint source bacterial pollution treatment[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(24): 14383-14391.
- [8] FILIPOVIĆ N, BORRMANN H, TODOROVIĆ T, et al. Copper(II) complexes of N-heteroaromatic hydrazones: Synthesis, X-ray structure, magnetic behavior, and antibacterial activity[J]. Inorganica Chimica Acta, 2009, 362(6): 1996-2000.
- [9] PENG J, CAO Y, RIRRY M A, et al. Indicator and pathogen removal by low impact development best management

- practices[J]. *Water*, 2016, 12: 600-623.
- [10] 古励, 潘龙辉, 何强, 等. 沸石对降雨径流中氨氮的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 107-112.
- [11] RIRRY M A. Meeting the criteria: Linking biofilter design to fecal indicator bacteria removal[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews Water*, 2015(2): 577-592.
- [12] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 海绵城市建设技术指南: 低影响开发雨水系统构建(试行)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015.
- [13] 刘翠云, 车伍, 董朝阳. 分流制雨水与合流制溢流水质的比较[J]. *给水排水*, 2007, 33(4): 51-55.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 210-229.
- [15] 郑云华. 火焰原子吸收分光光度法测土壤中铜、锌: 用王水+高氯酸消化样品消化时间对测定结果影响[J]. *环境科学导刊*, 2011, 30(1): 84-86.
- [16] AUSET M, KELLER A A, BRISSAUD F, et al. Intermittent filtration of bacteria and colloids in porous media[J]. *Water Resources Research*, 2005, 41(9): 477-487.
- [17] LEE J H, CHAE J D, KIM D G, et al. Comparison of the efficacies of silver-containing dressing materials for treating a full-thickness rodent wound infected by methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*[J]. *Korean Journal of Laboratory Medicine*, 2010, 30(1): 20-27.
- [18] WAKSHLAK B K, PEDAHZUR R, MENAGEN B, et al. An antibacterial copper composite more bioactive than metallic silver[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(24): 4322-4329.
- [19] HU X J, LIU Z X, WANG Y D, et al. Synchrotron FTIR spectroscopy reveals molecular changes in *Escherichia coli* upon Cu^{2+} exposure[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2016, 27(3): 160-167.
- [20] LI Y L, DAVID T, MCCARTHY D T, et al. Stable copper-zeolite filter media for bacteria removal in stormwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273: 222-230.
- [21] BOMO A M, EKEBERG D, STEVIK T K, et al. Retention and removal of the fish pathogenic bacterium *Yersinia ruckeri* in biological sand filters[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2004, 97(3): 598-608.
- [22] TUNCSIPER B, AYAZ S C, AKCA L. Coliform bacteria removal from septic wastewater in a pilot-scale combined constructed wetland system[J]. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2012, 11(10): 1873-1879.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Bacterial removal performance of rainwater retention tank with copper or silver loaded zeolite substrate

SHAN Lingjie, WANG Mengyue, WANG Xiuheng*

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

*Corresponding author, E-mail: xiuheng@hit.edu.cn

Abstract To control pathogenic microorganisms pollution in urban water, a rainwater retention tank with filter media of copper or silver loaded zeolite was designed to remove pathogenic microorganisms with coliform bacteria as indicator bacteria in combined sewer overflow. The metal loss and bacteria-eliminating abilities of copper loaded and silver loaded zeolite were investigated by batch experiments, and the latter was further proved by filled simulated columns test for treating synthetic water with different coliform bacteria concentrations or combined sewer overflow. The results show that Cu^{2+} loss from copper loaded zeolite was lower than Ag^+ loss from silver loaded zeolite. The bacterial removal efficiencies of the two zeolite columns were above 90% at the influent *E. coli* concentration of $10^5\sim 10^7$ CFU·L⁻¹. During 18 d consecutive filtration operation, the bacterial removal efficiencies of the two zeolite columns maintained above 90% for the combined sewer overflow with *E. coli* of 10^6 CFU·L⁻¹, which was not affected by COD, TN and TP. In short, the retention tank with filter media of copper or silver loaded zeolites can effectively reduce the risk of pathogenic bacteria in rainwater runoff.

Keywords rainwater retention tank; combined sewer overflow; loaded antibacterial filler; copper loaded zeolite; silver loaded zeolite