

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM_{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM_{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 尹雪,陈家军,吕策 (733)

Pseudomonas sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫磺排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 产生的关键微生物过程及减排措施 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全

杨赛, 周启星, 华涛*

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要: 为了解决市政污水处理出水水质安全与无害化问题, 以改良的 SBR—A/DAT-IAT 工艺为依托, 对 A/DAT-IAT 工艺进水, 连续曝气池 (DAT) 上清液及间歇曝气池 (IAT) 出水的溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 采用超滤膜法进行了相对分子质量分级, 并进行了 TOC、UV₂₅₄、3D-EEM 及发光菌毒性测试, 探索市政污水毒性的主要物质来源。结果表明, 实验室规模的 A/DAT-IAT 工艺对市政污水各分子量区间的有机物均有较好的去除效果。腐殖质是污水处理厂出水中主要物质, 且天然水体中难去除的腐殖质及处理过程中形成的腐殖质成分是二级出水中主要的荧光物质。沿污水处理流程, DOM 的组成呈现出由低分子量向高分子量转化的趋势, 相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 区间的物质芳香性显著增加, 导致 IAT 出水与氯的反应活性增高, 产生消毒副产物的风险增加。与进水毒性主要来源于原水中相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的小分子物质相同, IAT 出水的毒性也主要来源于相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的小分子物质, 但与原水中的小分子物质不同, 主要是生物处理过程中产生的类腐殖质。结合对 TOC、UV₂₅₄、3D-EEM 及毒性的分析, 小分子的类腐殖质是二级出水有机物含量达标、氯化消毒副产物控制及毒性控制应该重点考虑去除的对象。在之后的研究中, 应该根据这部分物质进行工艺调节及针对性处理单元的添加。

关键词: 市政污水; A/DAT-IAT 工艺; 溶解性有机物; 相对分子质量分布; 三维荧光; 毒性

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0633-10

Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety

YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao

(Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: To ensure the water-quality safety and harmlessness of effluent from municipal wastewater, based on the lab-scale improved SBR—A/DAT-IAT process, dissolved organic matter (DOM) in municipal wastewater, demand aeration tank (DAT) supernatant and final effluent were classified and separated by applying the ultrafiltration membranes, and indexes such as TOC, UV₂₅₄, 3D-EEM and toxicity were measured, to find out the sources of the toxic substances. The results showed that the lab-scale A/DAT-IAT process performed well on each molecular-weight fraction of DOM. The main composition in the effluent was humic-like substance. Along the process, The DOM distribution presented a trend of shifting to high molecular weight. Meanwhile, the aromaticity of DOM in the fraction with relative molecular weight below 1×10^3 increased significantly, leading to the increase in the reactivity of effluent with chlorine, which then increased the risk of disinfection by-products. In the raw wastewater, the toxic effects were originated from the fraction with relative molecular weight below 1×10^3 , although the toxic effects were still originated from the same fraction in the effluent, they came from the biological treatment itself instead of the raw wastewater. Based on the analysis of TOC, UV₂₅₄, 3D-EEM and toxicity, the removal of low molecular-weight humic-like substance should be emphasized to achieve the effluent organic emissions standards and to control the risk of chlorination by-products and toxicity. Therefore, future studies should focus on the removal of this fraction of DOM by adjusting technological parameters or adding a targeted processing unit.

Key words: municipal wastewater; A/DAT-IAT process; dissolved organic matter; relative molecular weight distribution; 3D-EEM; toxicity

市政污水 (municipal wastewater) 是指城镇居民生活污水, 机关、学校、医院、商业服务机构及各种公共设施排水, 以及允许排入城镇污水收集系统的工业废水和初期雨水等^[1]。虽然市政污水中生活污水占据相当数量, 但与生活污水 (domestic wastewater) 并不完全等同, 工业废水的汇入, 增加了

市政污水的生态风险。与此同时, 市政污水排放量大, 与毒性相对较大的工业废水相比, 管理控制难度

收稿日期: 2013-05-31; 修订日期: 2013-07-10

作者简介: 杨赛 (1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术及生态毒理学, E-mail: 21201110495@mail.nankai.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: huatao@nankai.edu.cn

更大。

市政污水由于来源复杂,常含有大量难降解物质,如目前受到广泛关注的医药品及个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)和内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)等,尽管这些污染物在水中浓度低,但往往毒性危害大,易生物积累,有的还具有“三致效应”^[2]。污水处理厂出水可能在达到现行环境标准常规指标要求的同时,对此类物质的削减效果不佳。这些物质一旦进入到环境中,会影响各级生物的正常生长、繁殖,导致生态系统结构和功能的损伤,危及生态系统的完整和健康,具有潜在的生态风险。例如,Castillo 等^[3]的研究中,污水费氏弧菌(*Vibrio fischeri*)发光抑制率与总有机碳(total organic carbon, TOC)不存在明显的直接相关性,即 TOC 的削减不能表征污水对发光菌毒性的消除。Sponza^[4]对纸浆和造纸厂污水进行研究发现,一些样品达到了行业排放标准,但是急性毒性测试结果显示对鱼和藻仍存在毒性。由此看来,污水处理厂出水已成为威胁水环境健康的一个重要的潜在生态风险源。为了实现城市污水的资源化和无害化,必须对污水处理前后的毒性变化进行研究^[5],对于回用于与人直接接触、农业灌溉、水产养殖的污水的深度处理工艺前后的毒性变化也应进行监测。

市政污水中主要的污染物是有机物,尤其是溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)。一般认为,水体中能通过孔径为 0.45 μm 滤膜的有机物即为溶解性有机物^[6]。DOM 不仅可能造成水体缺氧水质恶化,它还是水体中微污染物的潜在载体,是消毒副产物的主要前驱物,自身又可能成为微污染物^[7],因此,成为污水毒性的主要来源。一些先进的分析方法,如核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)、气相色谱质谱联用(gas chromatography mass spectrometry, GC/MS)、傅里叶转换红外(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)及高效液相(high performance liquid chromatography, HPLC)等已被用来对污水中有机物进行分析,但利用这些技术对污水中溶解性有机物进行扫描式的鉴别分析,需要花费大量的时间、经费及人力。针对污水中的溶解性有机物进行物理化学性质——分子量分布及荧光特性表征,省时省力,进一步分析其与毒性的相关性,有针对性地强化去除毒性较大的那部分物质,对节约污水处理成本,提高出水安全性具有重要意义。

目前,超滤膜法对污水 DOM 分子量进行表征

已趋于成熟,简单易操作,并能得到大量的分离水样,用作进一步的分析。三维荧光光谱法(three dimensional excitation-emission fluorescence spectra, 3D-EEM)对 DOM 荧光性质进行表征是近年来广泛用于研究 DOM 荧光性质的一种分析技术,同时也是一种新型的水质分析方法。三维光谱图中荧光峰的位置可定性指示荧光物质的类型和性质,荧光光谱以水中各类有机物的特征荧光强度之和表示水中荧光类有机物的综合含量,以特征荧光峰中心最大荧光强度作为表征水中某类溶解性有机物含量的指标^[8],与传统表征有机物含量的水质参数相比,不仅能反映有机物的浓度,同时还可以提供有机物组成成分的信息^[9]。发光细菌毒性测试法,是最常用的微生物毒性测试方法,因其独特的生理特性,与现代光电检测手段完美匹配的特点而备受关注。中国、美国现都已将发光细菌毒性测试法作为水质急性毒性测试的标准方法,并发布了一系列的标准,具有快速、灵敏的特点。

针对污水 DOM,上述 3 个方面的研究工作国内外都已有报道,并取得了一定成果,但是,将分子量分布及荧光特性等理化性质与毒性结合起来,并在此基础上有的放矢地对污水进行处理的研究还很鲜见。本研究综合采用超滤膜法、三维荧光光谱法及发光菌毒性测试技术,分析了实验室污水处理装置(A/DAT-IAT 工艺)处理市政污水过程中 DOM 的相对分子量分布、荧光特性及毒性变化趋势,以了解不同相对分子量 DOM 在污水处理系统中的迁移转化行为,及市政污水常规指标与毒性指标去除的相关性,以期为基于生态安全的污水处理工艺的选择提供依据。

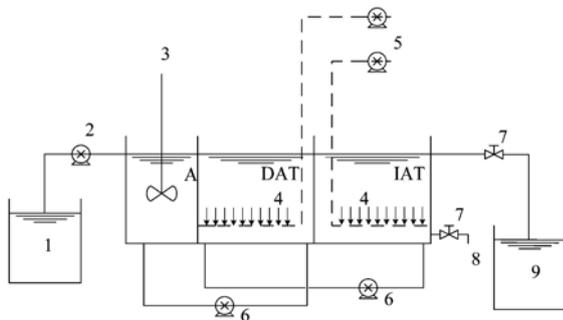
1 材料与方法

1.1 试验原水及装置

试验所用污水为天津市某市政污水处理厂沉砂池出水,采用活性污泥法 DAT-IAT(Demand Aeration Tank-Intermittent Aeration Tank)工艺。试验污泥取自该污水处理厂 DAT 池,经过十多天的培养驯化,污泥颜色呈现黄褐色,絮凝沉淀性能良好,沉淀时泥水界面清晰。镜检可以发现大量菌胶团,并可观察到轮虫(rotifer)、钟虫(*Vorticella conorkaria*)、累枝虫(epistylis)等。

DAT-IAT 工艺,即连续进水、连续-间歇曝气工艺,是 SBR 不断完善发展起来的一种新型工艺。为进一步提升该工艺对难生物降解有机物和氮的去除

效果,在 DAT-IAT 工艺前端设置一个厌氧池,并且设置从 DAT 池到厌氧池的污泥回流,即为 A/DAT-IAT 工艺. 试验装置如图 1 所示. 反应器的主体由有机玻璃材料制成,有效容积为 11.2 L,厌氧池尺寸为 80 mm × 140 mm × 220 mm, DAT 池和 IAT 池尺寸均为 160 mm × 140 mm × 220 mm,厌氧池与 DAT 池之间的隔板在高度为 120 和 130 mm 处布置两排共 15 个孔眼, DAT 池与 IAT 池之间的隔板在高度为 15 mm 和 25 mm 处布置两排共 15 个孔眼. 厌氧池采用搅拌器搅拌以使污泥处于悬浮状态, IAT 池的曝气泵和排水、排泥管的电磁阀的开启及关闭由微电脑时控开关编程控制. 参考课题组之前的研究,为满足出水 COD 达标并兼顾毒性去除,装置运行条件定为:运行周期 6 h,外回流比 30%,内回流比 200%, MLSS 5 100 mg · L⁻¹.



1. 进水池; 2. 进水泵; 3. 搅拌器; 4. 曝气头; 5. 曝气泵;
6. 回流泵; 7. 电磁阀; 8. 排泥管; 9. 出水池

图 1 A/DAT-IAT 工艺试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the A/DAT-IAT process

1.2 有机物分子量的测定

1.2.1 膜材料及预处理

超滤膜:所使用的超滤膜产自美国 SEPRO 公司,膜材质为聚醚砜 (PES),截留相对分子质量分别为 100×10^3 、 10×10^3 、 1×10^3 . 超滤膜在使用前用 Milli-Q 超纯水浸泡漂洗 3 次,每次浸泡时间不少于 60 min,放于冰箱备用.

超滤器:杯式超滤器为 SCM-300 型(上海斯纳普膜分离科技有限公司),有效容积为 300 mL,最大耐压 0.3 MPa. 内置磁力搅拌装置,过滤采用氮气驱动,压力维持在 0.1 ~ 0.2 MPa.

1.2.2 膜过滤试验

DOM 膜过滤分离试验流程如图 2 所示. 将 0.45 μm 微孔膜夹到抽滤器上,先过滤 50 mL 高纯水以清洗滤膜,接着加入待测水样,废弃初滤液 20 mL. 然后收集水样,用于超滤膜过滤和 TOC、

UV₂₅₄、3D-EEM 及毒性的测定. 每级超滤膜过滤时先过滤 50 mL 高纯水再过滤水样,废弃初滤液 20 mL 取样,每次加样前必须剩余一定量水样并将之废弃,以保证不压干超滤杯中的水样而影响超滤膜的性能. 测定滤出液的 TOC、UV₂₅₄、3D-EEM 及毒性. 以 Milli-Q 超纯水进行同样操作,以分析膜材料是否发生流失和具有毒性.

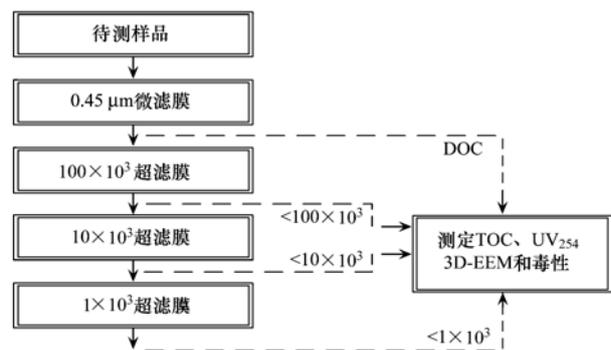


图 2 膜过滤分离流程示意

Fig. 2 Schematic diagram of the microfiltration/ultrafiltration procedure

1.3 毒性测定

毒性测试方法参见文献 [10] (略有不同),每个样品 4 个平行,测试结果根据标准方法要求对相对偏差小于 15% 的平行样取平均值,个别样品出现刺激发光现象,根据具体情况进行取舍. DXY-2 生物毒性测试仪(中国科学院南京土壤研究所);明亮发光杆菌 T₃ 小种(Photobacterium phosphoreum T₃)冻干粉,购自中国科学院南京土壤研究所仪器设备研制中心.

1.4 其他指标测定

COD 采用重铬酸钾法测定;总磷采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定;重金属半定量采用 ICP-MS(美国 Perkin-Elmer 公司)进行分析;TOC 及 TN 采用 multi N/C 3100TOC 分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司)测定,此时,TOC 测定结果为溶解性有机碳含量即 DOC;UV₂₅₄采用 TU1901 双光束紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定,样品测试结果以扣除 Milli-Q 超纯水过相应膜测得的数据给出,各分子量区间含量用递减法获得;3D-EEM 采用 LS-55 荧光分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司)测定,激发波长为 200 ~ 540 nm,步长为 10 nm,发射波长为 250 ~ 600 nm,步长为 0.5 nm,激发光和发射光的带宽均为 10 nm,扫描速度为 1 500 nm · min⁻¹. 各样品的荧光数据在去掉 Milli-Q 超纯水过相应膜测得的荧光数据后,采用 Origin 8.5 进

行处理. 荧光光谱以等高线的形式给出, X 轴代表发射波长, Y 轴代表激发波长, 不同颜色填充的等高线代表荧光强度.

2 结果与讨论

2.1 污水常规指标

试验装置进水取自天津市某市政污水处理厂沉砂池出水, 经实验室规模的 A/DAT-IAT 工艺处理后, 取 DAT 池上清液及 IAT 出水进行了常规指标测

表 1 各处理单元污水主要常规指标

项目	COD/mg·L ⁻¹	DOC/mg·L ⁻¹	总磷/mg·L ⁻¹	溶解性总氮/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
进水	287.93	29.09	3.26	27.10	0.171
DAT 上清液	78.36	6.76	1.43	16.63	0.112
IAT 出水	131.70	4.66	1.63	12.78	0.102

分子尺寸 (appearance molecular size, AMS)^[12]. 污水处理系统中 DOM 的分子量分布作为污水中有机物的一个重要特征, 已有很多学者进行了相关研究^[13~15].

采自污水处理厂的进水有机物含量较低. 由图 3 可以看出, 工艺对市政污水各相对分子质量区间的有机物均有较大去除. 尤其是 DAT 池, 对各分子量区间有机物均有良好的去除效果, 对总有机物的去除效率达到 76.76%. 经过 IAT 池进一步处理后的出水 TOC 去除率只增加了 7.22%, 一方面是因为经 DAT 池连续曝气处理后, 易降解有机物已被大量消耗, 进入 IAT 池的多为难降解物质, 另一方面也说明后增加的间歇曝气池对有机物的削减能力有限, 这与间歇曝气池的设计初衷——进一步增加脱氮效果是一致的.

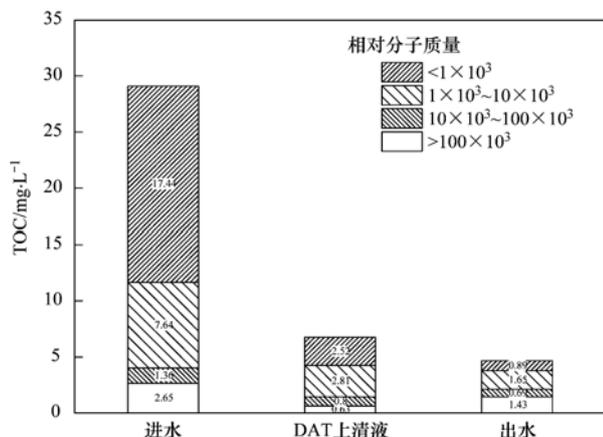


图 3 各处理单元 TOC 分子量分布 (绝对含量)

Fig. 3 Molecular weight distribution of TOC in each treatment unit (absolute content)

定, 结果见表 1.

2.2 系统各反应池出水 TOC 随相对分子质量的分布特性

DOM 包含着相对分子质量几十到几十万的有机物, 而一定分子量区间内的各类有机物, 往往表现出类似的物理化学性质^[11]. 采用超滤膜法测得的并不是有机物真正的相对分子质量, 而是根据超滤膜孔径大小, 大致地估计其分子量. 因此称为外观分子量 (appearance molecular weight, AMW) 或外观

污水中 DOM 通常呈双峰形式分布在大相对分子质量 ($> 100 \times 10^3$) 与小相对分子质量 ($< 1 \times 10^3$) 部分^[15]. 从图 4 可以发现, 进水中相对分子质量 $> 100 \times 10^3$ 的有机物含量占进水 DOM 的 9.11%; 而相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的有机物含量最高, 占进水 DOM 的 59.95%, 且污水中相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 的这部分有机物被认为可用来估计污水中易生物降解物质. 虽然大相对分子质量有机物含量并不是特别突出, 但还是与之前的研究结论基本保持一致, 即不同来源的污水中有机物的浓度虽然不尽相同, 但分子量分布情况类似, 其中可生物降解的部分总是维持在一个合理的常数^[11, 14].

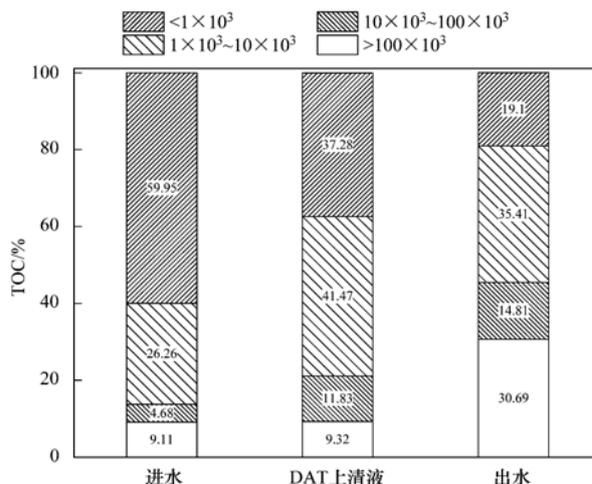


图 4 各处理单元 TOC 分子量分布 (百分含量)

Fig. 4 Molecular weight distribution of DOM in each treatment unit (percentage composition)

污水在试验装置处理过程中, $< 1 \times 10^3$ 的小分子量有机物逐渐减少, 最终在 IAT 出水中的含量仅

为 19.10%。虽然 $>100 \times 10^3$ 的大分子量有机物绝对量有所下降,但其占 DOM 的百分比从进水中的 9.11% 增加到 IAT 出水中的 30.69%。中间分子量 ($1 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$) 的有机物也呈现增长趋势,在整个处理过程中从 30.94% 增加到 50.21%。整体看来,污水在 A/DAT-IAT 工艺生物处理过程中,DOM 的分布呈现出由低分子量向高分子量转化的趋势。污水生物降解过程中,有机物由低分子量向高分子量转化的现象,曾经被文献[16]所报道。这可能是由于活性污泥中的微生物利用小分子量有机物,进行新陈代谢,过程中产生胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 及溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP), 它们的组成除了糖类和蛋白质,还有核酸、脱落的细胞表面物质、细胞自溶物等大、中分子物质。而污水中原有的大分子物质可能被细胞吸附并被胞外酶水解,但被利用的量有限。同时小分子量部分被快速利用,更突出了大分子量部分的比例。而中间分子量物质在溶液中的积累说明代谢吸收这部分,而不是水解高分子物质和直接利用小分子物质,可能是活性污泥过程的限速步骤^[14]。更具体的原因需要进一步研究,如单独对各段分子量有机物进行生物处理后再对 DOM 的分布进行分析。

2.3 系统各反应池出水 UV_{254} 随分子量的分布特性

UV_{254} 是表征污水中芳香性或具有双键物质的参数^[17],是水中腐殖质含量的指示性指标。 UV_{254} 不但与水中有机物含量有关,而且与色度、消毒副产物 (三卤甲烷 THMs 等) 的前体物有很好的相关性。此外,水中的致突变物质也有明显的紫外吸收,因此, UV_{254} 可成为了解水质特性的“窗口”^[18]。SUVA (specific ultraviolet absorbance) 值是每米 UV_{254} 与 DOC 的比值 ($100 \times UV_{254}/DOC$),可以用来表征水中芳香性有机碳或含双键有机物的含量在总有机物中所占比例。如果用氯化物对污水进行深度处理,高 SUVA 值污水与氯的反应活性高,三卤甲烷生成量相应升高^[19]。

进水、DAT 上清液及 IAT 出水的 UV_{254} 分别为

表 2 市政污水 UV_{254} 及 SUVA

Table 2 UV_{254} and SUVA of municipal wastewater

相对分子量区间	进水		DAT 上清液		IAT 出水	
	UV_{254} / cm^{-1}	SUVA / $L \cdot (m \cdot mg)^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}	SUVA / $L \cdot (m \cdot mg)^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}	SUVA / $L \cdot (m \cdot mg)^{-1}$
$>100 \times 10^3$	0.035	1.31	0.011	1.68	0.009	0.64
$10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$	0.011	0.81	0.004	0.50	0.009	1.25
$1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$	0.045	0.58	0.026	0.94	0.016	0.99
$<1 \times 10^3$	0.081	0.46	0.071	2.83	0.068	7.63

0.171、0.112 和 0.102 cm^{-1} ,综合污水的 TOC 含量,求得进水、DAT 上清液及 IAT 出水 SUVA 值分别为 0.59、1.66 和 2.19。说明伴随污水处理过程,污水与氯的反应活性增高,产生消毒副产物的风险增加。

由图 5 可以看出,进水 UV_{254} 含量在相对分子量 $<1 \times 10^3$ 的区间内最高,占总 UV_{254} 的 47.31%,其次是中间分子量 ($1 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$) 的有机物,这与 TOC 分布基本一致,说明进水中芳香性或具有双键物质主要集中在中小分子段。在分子量 $<1 \times 10^3$ 的区间内 DAT 上清液和 IAT 出水中 UV_{254} 含量分别增大到 63.51% 和 66.57%。同时,由表 2 可见在该区间,进水、DAT 上清液及 IAT 出水的 SUVA 也急剧增大,从进水中的 0.46 增加到 DAT 上清液中的 2.83,再到 IAT 出水中的 7.63。根据 Edzwald^[6] 的分类标准,当 SUVA 值介于 4~5 之间时,水中的溶解性有机物主要是富里酸和腐殖酸,具有较多的芳香族化合物构造和较强的疏水性;当 SUVA 值小于 3 时,水中的溶解性有机物相对而言是亲水性的,芳香族化合物构造也较少。说明在本试验中,伴随处理工艺流程,分子量 $<1 \times 10^3$ 区间的物质发生了改变,腐殖质类物质含量上升,这也是

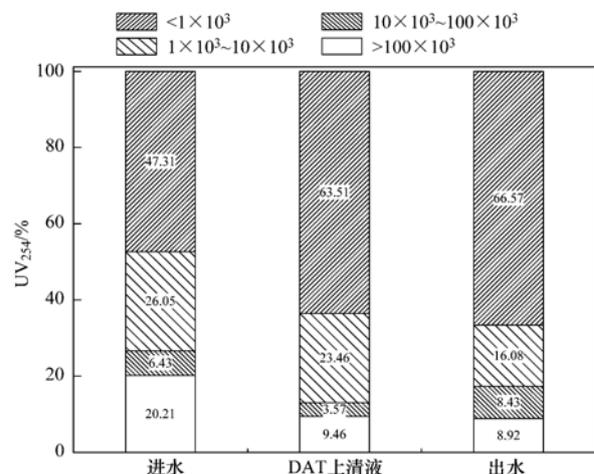


图 5 各单元污水溶解性有机物 UV_{254} 随分子量分布情况 (百分含量)

Fig. 5 Molecular weight distribution of wastewater dissolved organics UV_{254} (percentage composition)

导致污水整体芳香性上升的原因. 也就是说, 在同样 TOC 去除水平下, 如果选择对 IAT 出水中分子量 $< 1 \times 10^3$ 的有机物进行去除, 能更有效地减少氯化消毒的风险.

2.4 污水 3D-EEM 光谱特性

荧光分析(或荧光光谱法)不仅灵敏度高、选择性好, 还具有方法简捷、无需化学试剂、不需前处理、重现性好、取样量少, 仪器设备不太复杂等优点^[20]. 被用来作为研究海洋、湖泊及河流中 DOM 来源、组成及迁移转化动力学^[8, 21], 污水处理过程实时在线监测的工具^[22].

污水含有大量荧光物质, 如油脂、蛋白质、表面活性剂、腐殖酸、维生素、酚类等芳香族化合物、农药残留、药品残余及其代谢产物等等, 它的荧光光谱因污染物种类和含量不同而各异, 具有与水样一一对应的特点, 就像人的指纹具有唯一性一样, 所以被称为污水的荧光指纹^[23]. 三维荧光光谱通过不断改变激发波长来获得一系列荧光发射光谱, 由各个激发波长下的发射谱组合在一起就构成了一个三维的荧光光谱图^[24], 利用它可得到低浓度下的有机物结构信息, 用于区分水体中不同类型和来源的溶解性有机物^[25]. 根据 Coble^[21] 的研究, 环境水样中通常存在 6 类荧光峰, 其名称及荧光峰位置分别为: Peak A, 类腐殖质 (humic-like) 荧光峰, $E_x/E_m = 237 \sim 260/400 \sim 500$ nm; Peak B, 类酪氨酸 (tyrosine-like) 荧光峰, $E_x/E_m = 225 \sim 237/309 \sim 321$ nm, 275/310 nm; Peak T₁, 类色氨酸荧光峰 (tryptophan-like), $E_x/E_m = 275/340$ nm; Peak T₂, 类色氨酸荧光峰 (tryptophan-like), $E_x/E_m = 225 \sim 237/340 \sim 381$ nm; Peak C, 类腐殖质 (humic-like) 荧光峰, $E_x/E_m = 300 \sim 370/400 \sim 500$ nm; Peak M, 海洋腐殖质 (marine humic-like) 荧光峰, $E_x/E_m = 312/380 \sim 410$ nm. 在不同的水样中上述 6 个荧光峰的位置可能会发生红移或蓝移, 水体中 DOM 的浓度就是影响峰位置的原因之一, 高浓度时发生红移, 反之则发生蓝移^[26].

蛋白质是市政污水的主要污染物之一, 主要来源于洗涤用品、食物残余及排泄物. 如图 6 所示, 进水 3D-EEM 图谱在中心为 280/382.5 nm 及 220/383.5 nm 附近存在两个荧光峰, 分别为类色氨酸荧光峰 Peak T₁ 和 Peak T₂, 都是类蛋白质荧光峰. 这之前对污水荧光特性的研究是一致的, 即污水中蛋白质荧光峰最强^[27]. 因为即使是在处理后的污水中, Peak T 的强度相对天然水体中的背景强度仍

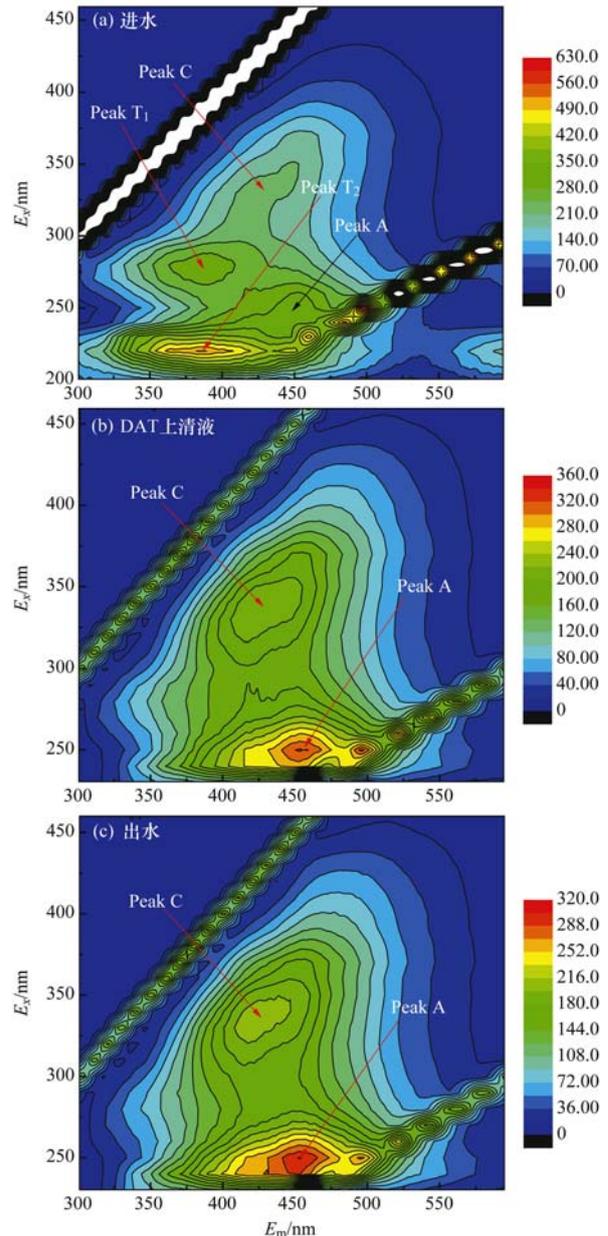


图 6 市政污水三维荧光光谱图

Fig. 6 3D-EEM fluorescence spectra of municipal wastewater

然是显著的, 类蛋白质荧光峰可以被认为是天然水体中人为物质的一个示踪物或遗迹. 并且 Peak T₁ 处的荧光强度被认为与可生物降解部分的含量相关, 在污水处理后, 该处荧光强度急剧降低^[28]. 但相对于典型的蛋白质荧光峰, Peak T₁ 的激发和发射波长均发生了红移, 尤其是发射波长. 而红移通常与荧光团结构中羰基、羟基、烷氧基及氨基的增加有关. 除了之上两个明显的类蛋白质荧光峰外, 进水 310 ~ 350/402 ~ 452 nm 及 230 ~ 260/422 ~ 466 nm 附近出现了两个强度分别约为 215 和 340 的荧光带, 根据 Clobe^[21] 的研究, 应归为 Peak C 和 Peak A, 同属于类腐殖质荧光峰. DAT 上清液及

IAT 出水均在中心为 330/420.5 nm 及 250/453 nm 附近出现了两个荧光峰, 分别为类腐殖质荧光峰 Peak C 和 Peak A, 这与 Baker 对污水处理厂出水及污水处理厂下游河流进行的荧光特性研究中类腐殖质荧光峰(336 ~ 339/420 ~ 422 nm) 的位置是非常接近的^[29], 说明腐殖质确实是污水处理厂出水中主要物质. 较之进水中明显的类蛋白质荧光峰 Peak T₁ 和 Peak T₂, DAT 上清液及 IAT 出水在相应附近区域没有成峰的趋势, 说明类蛋白质物质是易通过生物处理去除的, 而进水荧光峰强度与后两者比较, 可以发现后两者的类腐殖质物质总量并没有变化, 说明天然水体中难以去除的腐殖质及处理过程中形成的腐殖质成分难以去除, 是二级出水中主要的荧光物质.

用超滤膜法对污水进行分离后, 各级样品的主要荧光峰及其强度见表 3. 对进水、DAT 上清液及 IAT 出水, 除进水过 100 × 10³ 膜外, 逐级过膜均减少了荧光峰的强度, 说明各分子量区间均存在荧光物质. 而样品过 1 × 10³ 膜后, 荧光强度均显著下

降, 意味着在分子量 1 × 10³ ~ 10 × 10³ 区间, 含有大量的类腐殖质及类蛋白质荧光物质. 而在分子量 < 1 × 10³ 区间, 进水类蛋白质荧光峰 Peak T₁ 及 Peak T₂ 的荧光强度分别占到总荧光强度的 75.52% 和 82.10%, DAT 上清液类腐殖质荧光峰 Peak C 及 Peak A 的荧光强度分别占到总荧光强度的 68.87% 和 67.80%, IAT 出水类腐殖质荧光峰 Peak C 及 Peak A 的荧光强度分别占到总荧光强度的 75.98% 和 73.80%. 结合 TOC 在各区间的分布, 可以发现, 沿着试验装置的处理流程, 在分子量 < 1 × 10³ 区间的物质含量大幅下降, 占总 TOC 的比例也从 59.95% 下降到 19.10%, 但荧光强度的绝对值和相对含量均没有太大的变化, 仍然维持在较高水平. 表明生物处理方式对去除类腐殖质等芳香性物质无效, 导致深度处理和排放都存在更大的风险, 再次突出了污水处理过程中不能仅仅以常规的有机物含量去除为目的, 针对类腐殖质等芳香性物质的特性调节工艺参数或增加强化处理段意义重大.

表 3 市政污水三维荧光光谱峰位及峰强

Table 3 3D-EEM fluorescence position and intensity of municipal wastewater

项目	峰 1		峰 2	
	E_x/E_m	I	E_x/E_m	I
进水过 0.45 μm 膜	280/382.5	303.55	220/383.5	527.32
进水过 100 × 10 ³ 膜	280/389.5	309.31	220/391	549.06
进水过 10 × 10 ³ 膜	280/387	291.23	220/389	523.53
进水过 1 × 10 ³ 膜	280/390.5	229.25	220/387.5	432.95
DAT 上清液过 0.45 μm 膜	330/420.5	218.40	250/453	322.82
DAT 上清液过 100 × 10 ³ 膜	330/421.5	213.18	250/454.5	317.42
DAT 上清液过 10 × 10 ³ 膜	330/417	208.19	250/454	299.93
DAT 上清液过 1 × 10 ³ 膜	330/420.5	150.42	250/456.5	218.87
IAT 出水过 0.45 μm 膜	330/417.5	210.94	250/453	306.94
IAT 出水过 100 × 10 ³ 膜	330/420.5	204.65	250/458	297.66
IAT 出水过 10 × 10 ³ 膜	330/422	193.38	250/452.5	280.88
IAT 出水过 1 × 10 ³ 膜	330/418.5	160.26	250/456.5	226.54

2.5 系统各反应池出水毒性随分子量的分布特性

污水排放到环境中会给生态系统以及直接或间接给人类带来风险, 以简单快捷的发光菌发光抑制试验来初步进行测试, 结果以抑光率来表示, 抑光率越大, 认为样品的毒性越大. Milli-Q 超纯水过系列膜的样品进行毒性测试后, 结果用单因素 t 检验进行分析, 各样品间不存在显著差异, 说明膜材料并未对发光菌产生毒性. 污水中物质的种类繁多, 它们之间可能存在协同、相加和拮抗作用, 所以不能按化学计量参数的方式进行简单的加减, 故各样品数据没有扣除空白的抑光率, 也没有用递减的方式给出各分子量区间的值.

如图 7 所示, 进水的发光抑制率为 60.12%,

DAT 上清液的发光抑制率为 34.12%, IAT 出水的发光抑制率为 59.44%, 即沿污水处理流程, 毒性呈现先下降后上升的趋势, 最终出水的毒性与进水相差甚微. 这与 Rappaport 等^[30] 利用 Ames 试验进行的研究中发现二级生物处理出水致突变性高于一级处理出水类似, 该研究认为可能是活性污泥处理过程将惰性物质转变成具有突变性的物质. 确实, 研究发现, 出水的毒性更多地产生于生物处理过程中, 也就是 SMP 产生的毒性大于废水本身存在的有机污染物产生的毒性. SMP 含有各种亲电取代基 (如—OH、—SH 和—NH₂ 等), 很容易受到电子诱导和共轭效应的影响, 与生物分子发生反应而对微生物产生毒性^[31]. 结合超滤分离后各样品的分析,

可以发现进水发光抑制率沿分离流程呈现先上升后下降的趋势,分子量 $< 1 \times 10^3$ 的污水样品的抑光率大于分子量小于 $0.45 \mu\text{m}$ 的水样,达到了 69.95%,说明进水中造成毒性的主要是小分子物质. 而小分子物质是易被微生物利用的,故进水中的易降解有毒有机物经过 DAT 池后含量大幅减少,DAT 上清液毒性也随之降低. 经过 IAT 池处理后进水中能被生物利用的中小分子量有机物及能被生物利用的 SMP 都几乎被耗尽,IAT 出水中残留的是极少量进水中原有的难降解物质及生物处理过程产生的难以被生物利用的 SMP,其存在使得 IAT 出水较 DAT 上清液的毒性反而大幅回升,最终 IAT 出水的毒性与进水相差甚微.

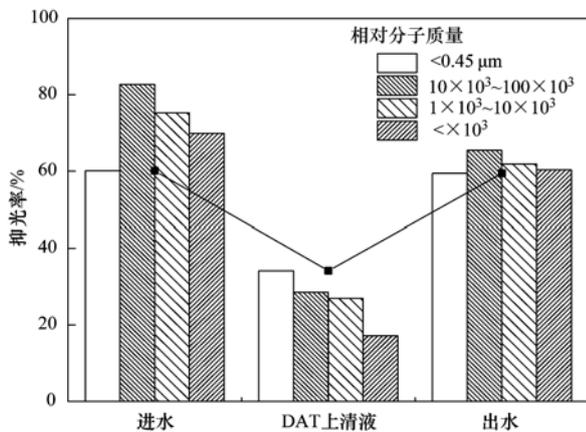


图 7 市政污水发光菌发光抑制率分布

Fig. 7 Distribution of Luminescence inhibition values in municipal wastewater

进水中造成毒性的主要是小分子物质,这与 Klinkow 等^[32]的研究结果一致. 相对于进水,由生物活动产生的溶解性微生物产物(SMP)中的大、中分子量有机物的毒性开始有所体现. 因此,DAT 上清液伴随超滤逐渐分离,发光抑制率呈下降趋势,从 $< 0.45 \mu\text{m}$ 部分的发光抑制率 34.12%,到分子量 $< 1 \times 10^3$ 部分的发光抑制率 17.13%,可判定分子量 $< 1 \times 10^3$ 这部分有机物仍然是造成毒性的重要原因.

同样,对 IAT 出水分级分离后进行分析,发现各样品毒性变化不大,结合 TOC 分布(图 3),以抑光率与 TOC 的比值作为风险性的指标(表 4),可以发现,进水与 DAT 上清液的风险均较小,而 IAT 出水各部分风险均显著增大,尤其是分子量 $< 1 \times 10^3$ 的部分,风险因子高达 67.87. 较 IAT 出水及 DAT 上清液中的该部分物质,风险因子显著增大,一方面,可能是膜的逐级过滤将污水出水中的大分子无毒物质去除,增加了小分子物质与发光菌的接触,即增加了生物可利用性;另一方面,在分子量 $< 1 \times 10^3$ 区间内,进水、DAT 上清液和 IAT 出水的抑光率数据也说明在 IAT 池中间歇曝气处理,确实产生了毒性较高的小分子物质. 这与 Aviani 等^[33]寻找橄榄油厂废水毒性的来源的试验中,发现经白腐真菌处理后残余的毒性主要是来源于未降解的小分子物质而不是原水中大分子物质降解产生的小分子物质的结论正好相反,这可能与污水来源不同有关.

表 4 市政污水发光菌发光抑制率及风险因子

Table 4 Luminescence inhibition values and risk factors of municipal wastewater

相对分子量	进水		DAT 上清液		IAT 出水	
	抑光率/%	风险因子	抑光率/%	风险因子	抑光率/%	风险因子
$< 0.45 \mu\text{m}$	60.12	2.07	34.12	5.05	59.44	12.76
$< 100 \times 10^3$	82.70	3.13	28.55	4.66	65.48	20.27
$< 10 \times 10^3$	75.32	3.00	26.91	5.05	61.92	24.38
$< 1 \times 10^3$	69.95	4.01	17.13	6.80	60.40	67.87

结合 IAT 出水的 TOC、 UV_{254} 、荧光特性及毒性(图 8),可以清楚发现毒性变化与 TOC 的变化规律不一致,对其进行相关性分析,得到 $r = -0.013$,说明毒性与 TOC 相关性差,这也解释了为何沿污水处理流程,TOC 从 $29.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $4.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,削减率达到 83.98%,而毒性几乎没变. 说明常规指标的削减并不意味着毒性的消除,仅以常规指标达标作为污水排放标准不能保障生态系统及人群的安

全. 分子量 $< 1 \times 10^3$ 的区间 TOC 虽只占 IAT 出水的 19.10%,但 UV_{254} 占出水的 66.57%,类腐殖质荧光峰 1(Peak C)占出水的 75.98%,类腐殖质荧光峰 2(Peak A)占出水的 73.80%,说明这区间物质主要为芳香性高的类腐殖质物质. 同时,这区间物质表征毒性的发光菌抑光率高达 60.40%,可以认为分子量 $< 1 \times 10^3$ 的小分子腐殖质是 IAT 出水毒性的主要来源.

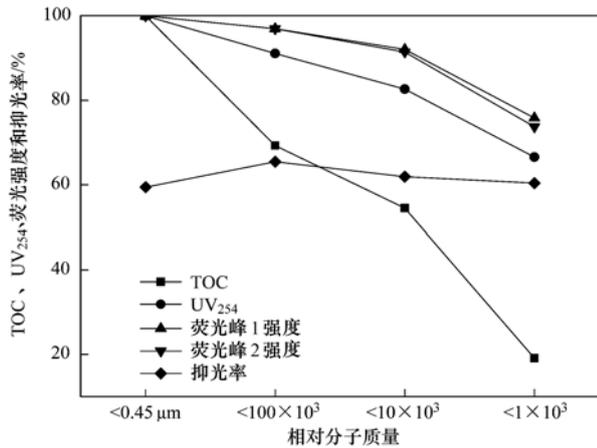


图 8 IAT 出水 TOC、UV₂₅₄、荧光特性及抑光率随分子量分布情况

Fig. 8 Molecular weight distribution of final effluent TOC, UV₂₅₄, fluorescence characteristics and luminescence inhibition values

3 结论

(1) 实验室规模的 A/DAT-IAT 工艺对市政污水各分子量区间的有机物均有较好的去除效果,尤其是 DAT 池. 在该工艺生物处理过程中,DOM 的组成呈现出由低分子量向高分子量转化的趋势. 可能与生物处理反应器内同时发生包括 EPS 及 SMP 的形成在内的多种过程有关,具体原因有待进一步研究.

(2) 伴随污水处理过程,污水与氯的反应活性增高,产生消毒副产物的风险增加. 伴随处理工艺流程,分子量 $<1 \times 10^3$ 区间的物质发生了改变,IAT 出水中的溶解性有机物主要是富里酸和腐殖酸等腐殖质类物质,具有较多的芳香族化合物构造和较强的疏水性,与氯的反应活性高. 在同样 TOC 去除水平下,如果选择对 IAT 出水中分子量 $<1 \times 10^3$ 的有机物进行去除,能更有效地减少氯化消毒的风险.

(3) 3D-EEM 荧光分析结果表明,市政污水中含有大量的易生物降解类蛋白质. 腐殖质是污水处理厂出水中主要物质,且天然水体中的难以去除的腐殖质及处理过程中形成的腐殖质成分是二级出水中主要的荧光物质.

(4) 沿污水处理流程,毒性呈现先下降后上升的趋势,最终 IAT 出水的毒性与进水相差甚微. 毒性变化与 TOC 的变化规律不一致,常规指标的削减并不意味着毒性的消除,仅以常规指标达标作为污水排放标准不能保障生态系统及人群的安全. 进水毒性的主要来源是分子量 $<1 \times 10^3$ 的小分子物质,而 IAT 出水的毒性更多地产生于生物处理过程中,

尤其是 IAT 池中的间歇曝气处理,产生了毒性较高的小分子物质.

(5) 结合对 TOC、UV₂₅₄、3D-EEM 及毒性的分析,小分子的腐殖质是二级出水有机物含量达标、氯化消毒副产物控制及毒性控制应该重点考虑去除的对象,在之后的研究中,应该根据这部分物质进行工艺调节及针对性处理单元的添加.

参考文献:

- [1] GB 18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- [2] 马梅,王毅,王子健. 城市污水生物处理过程中有毒有机污染物浓度及毒性变化的规律 [J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 9-12.
- [3] Castillo M, Barceló D. Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(17): 3769-3776.
- [4] Sponza D T. Incorporation of toxicity tests to the discharges of pulp paper industry in Turkey [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 69(5): 719-726.
- [5] 黄满红,李咏梅,顾国维. 活性污泥工艺中污水毒性研究的现状 [J]. 四川环境, 2004, 23(2): 11-13.
- [6] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants [J]. Water Science & Technology, 1993, 27(11): 21-35.
- [7] 梁远,魏群山,王东升,等. 滦河水体溶解性有机物的综合分级表征及其混凝去除过程 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(11): 17-22.
- [8] Mostafa K M G, Yoshioka T, Konohira E, et al. Three-dimensional fluorescence as a tool for investigating the dynamics of dissolved organic matter in the Lake Biwa watershed [J]. Limnology, 2005, 6(2): 101-115.
- [9] 杨长明,汪盟盟,马锐,等. 城镇污水厂尾水人工湿地深度处理过程中 DOM 三维荧光光谱特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 708-713.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] Henze M. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes [J]. Water Science and Technology, 1992, 25(6): 1-15.
- [12] 王栋坤. 天然水中有机物的外观分子量分组及其在去除处理中的行为 [J]. 山东电力技术, 1996, (3): 45, 51-57.
- [13] Logan B E, Wagenseller G A. Molecular size distributions of dissolved organic matter in wastewater transformed by treatment in a full-scale trickling filter [J]. Water Environment Research, 2000, 72(3): 277-281.
- [14] Esparza-Soto M, Fox P, Westerhoff P. Transformation of molecular weight distributions of dissolved organic carbon and UV-absorbing compounds at full-scale wastewater-treatment plants [J]. Water Environment Research, 2006, 78(3): 253-262.
- [15] Grady C P L, Kirsch E J, Koczvara M K, et al. Molecular weight distributions in activated sludge effluents [J]. Water

- Research, 1984, **18**(2): 239-246.
- [16] Jarusutthirak C, Amy G. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM) [J]. *Water Research*, 2007, **41**(12): 2787-2793.
- [17] Her N, Amy G, Foss D, *et al.* Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(5): 1069-1076.
- [18] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [19] 张永吉, 南军, 周玲玲, 等. 高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(9): 1798-1801.
- [20] 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等. 荧光分析法[M]. (第二版). 北京: 科学出版社, 1990.
- [21] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [22] Ahmad S R, Reynolds D M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control [J]. *Water Research*, 1999, **33**(9): 2069-2074.
- [23] Wu J, Pons M N, Potier O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(4-5): 449-456.
- [24] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2008, **38**(6): 601-608.
- [25] Coble P G, Green S A, Blough N V, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. *Nature*, 1990, **348**(6300): 432-435.
- [26] Mobed J J, Hemmingsen S L, Autry J L, *et al.* Fluorescence characterization of IHSS Humic Substances: Total luminescence spectra with absorbance correction [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(10): 3061-3065.
- [27] Reynolds D M, Ahmad S R. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique [J]. *Water Research*, 1997, **31**(8): 2012-2018.
- [28] Hudson N, Baker A, Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review [J]. *River Research and Applications*, 2007, **23**(6): 631-649.
- [29] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(5): 948-953.
- [30] Rappaport S M, Richard M G, Hollstein M C, *et al.* Mutagenic activity in organic wastewater concentrates [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, **13**(8): 957-961.
- [31] 余萍, 于鑫, 戢启宏, 等. 废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征 [J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(5): 352-355.
- [32] Klinkow N, Oleksy-Frenzel J, Jekel M. Toxicity-directed fractionation of organic compounds in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity [J]. *Water Research*, 1998, **32**(9): 2583-2592.
- [33] Aviani I, Raviv M, Hadar Y, *et al.* Original and residual phytotoxicity of olive mill wastewater revealed by fractionations before and after incubation with *Pleurotus ostreatus* [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, **57**(23): 11254-11260.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of Pleurotus Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行