

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲 PM _{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉, 江洪 (3119)
宁波市 PM _{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算	杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)
青岛大气中酸碱气体及 PM _{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系	周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征	胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)
2015 年春节北京市空气质量分析	程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)
上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系	王红丽 (3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究	陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型	郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘阁, 王旭东, 张思敏 (3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素	叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张玫琪, 周阳 (3186)
河北洺河溶解性有机物光谱学特性	虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征	吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响	黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析	张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动	陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响	胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟	杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果	李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估	李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比	张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响	刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响	吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究	王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永峰 (3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究	申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征	覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究	税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析	孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析	张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化	刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响	刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀良 (3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究: 以长江中下游地区夏玉米季为例	桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响	傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放特征	曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征	陈盖, 许明祥, 张亚锋, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响	郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征	倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究	胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例	王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征	李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应	聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)
电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价	郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性	刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征	赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响	焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)
4 株外生菌根真菌对 Al ³⁺ 吸收与吸附的研究	王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价	于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律	宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响	吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英	任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析	林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨	江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响	司友斌, 王娟 (3533)
《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)	

臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响

刘海龙¹, 郭雪峰¹, 王敏慧¹, 焦茹媛², 石健³

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 南通大学化学化工学院, 南通 226019)

摘要: 采用臭氧-混凝联用(臭氧与混凝剂同时投加)和预臭氧混凝(预臭氧后待水中臭氧浓度为0后再投加混凝剂)两种方式处理水样, 分析其氧化、混凝效果和消毒副产物生成势(DBPFP)等的差异, 研究臭氧-混凝交互作用对处理效果的影响。结果表明, 联用和预臭氧混凝效果之间存在明显差异。联用工艺中臭氧与混凝剂间发生交互作用, 导致混凝剂水解形态分布发生改变是影响混凝效果的重要原因。联用处理后水样的浊度高于预臭氧混凝, 主要原因之一在于臭氧降低了混凝剂水解形态分布中 Al_0 的含量; Cl -DBPFP 低于预臭氧混凝出水, 是混凝剂 $AlCl_3$ 及其某些水解形态对臭氧具有催化氧化的作用, 促进了消毒副产物前驱物的氧化降解所致。联用对MCAA和CF生成势的去除效果显著强于预臭氧混凝, 其中MCAAFP分别为 $5.6 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $16.9 \mu g \cdot L^{-1}$, CFFP分别为 $12.5 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $24.1 \mu g \cdot L^{-1}$ 。臭氧与混凝剂交互作用显著影响混凝效果及消毒副产物的生成, 是臭氧和混凝配合使用安全性研究中需要重点关注的内容。因而, 相关科研和实际水处理工艺中必须明确预臭氧及混凝剂投加位点和相对次序。

关键词: 预臭氧; 混凝; 臭氧; 消毒副产物生成势; 交互作用

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3285-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.09.021

Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results

LIU Hai-long¹, GUO Xue-feng¹, WANG Min-hui¹, JIAO Ru-yuan², SHI Jian³

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: Two strategies, ozonation-coagulation combination (OCC, ozone and coagulant dosed at meantime) and preozonation coagulation (PC, coagulant dosed after ozone died away) were used to treat synthesized water. Different effects of oxidation and coagulation, disinfection by-products formation potentials (DBPFP) in the same water were detected in order to study the influence of interaction of ozonation and coagulation (IOC) on treated water characteristics. Results show that there are remarkable differences between OCC and PC. IOC effects take place during OCC process, which results in variations of the distribution of hydrolyzed species of coagulant. And this is an important reason which impairs efficiency of coagulation. Turbidity after OCC was higher than that of PC. One of the main reasons is that ozone reduced the content of Al_0 species which was built during coagulant hydrolyzation. Cl -DBPFP in OCC outlet water were lower than those in PC because oxidized destruction of DBP precursors were enhanced by catalyzed ozonation by $AlCl_3$ along with its other hydrolyzed species. Removals of MCAA and CF formation potentials by OCC were significantly higher than those by PC, MCAA FP were $5.6 \mu g \cdot L^{-1}$ and $16.9 \mu g \cdot L^{-1}$ respectively, and CFFP were $12.5 \mu g \cdot L^{-1}$ and $24.1 \mu g \cdot L^{-1}$ respectively. Coagulation results and DBP formations are significantly affected by interaction of ozonation and coagulation; and it should be a noticeable point of water safety if ozonation and coagulation are employed together. Thus times and spots between ozone and coagulant should be defined clearly in correlational researches and water treatment application.

Key words: preozonation; coagulation; ozone; disinfection by-products formation potentials; interaction

强化混凝和臭氧处理是目前饮用水控制消毒副产物(DBPs)的重要方法。研究指出臭氧强化常规混凝能有效降低DBPs生成量;但也有报道指出,增设臭氧处理后出厂水DBPs升高或致突变性增强^[1~4]。显而易见,水质的差别是造成这种不一致结论的主要原因之一;此外,混凝剂的种类、剂量、臭氧剂量等也可能对此构成影响,各国研究者对此做了大量研究^[3~8]。但结果仍莫衷一是,众说纷纭。从另一个角度研究这个问题:臭氧与混凝剂及其水解形态之间能否发生交互作用,进而影响处理效果

和安全性。

氧化铝在臭氧处理中的催化效果得到越来越多研究者的关注;其催化作用得到越来越多的肯定;其催化氧化机制一般归结为催化剂对氧化剂及有机

收稿日期: 2014-12-29; 修订日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179099, 21177067); 山西省科技攻关项目(20110321021-01, 20140313003-3); 山西省留学回国人员科技活动择优项目(2014); 江苏省高校“青蓝工程”省级中青年学术带头人培养计划项目

作者简介: 刘海龙(1971~),男,博士,教授,主要研究方向为臭氧应用及水处理技术, E-mail: hlliu827@aliyun.com

物的强吸附作用和臭氧在 Al_2O_3 表面形成氧化性更强的自由基两方面. Ni 等^[9]发现氧化铝是臭氧对二氯苯酚(2-chlorophenol)氧化的高效催化剂,最佳催化效率发生在中性 pH 值范围,较单独使用臭氧氧化效率提高一倍以上. 周云瑞等证实^[10], Al_2O_3 可显著提高臭氧氧化水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的去除率. 有研究发现采用 $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系比单独使用臭氧氧化可提高 NOM 矿化程度,减少可生物降解有机物的生成^[11]. Ernst 等^[12]发现 Al_2O_3 催化臭氧化与单独用臭氧氧化相比可大幅提高水中琥珀酸的去除率;认为 Al_2O_3 催化机制是臭氧和 Al_2O_3 表面羟基作用形成氧化性更强的自由基.

预臭氧接触时间一般为 10 ~ 20 min,期间臭氧迅速氧化一些有机物和无机物^[5, 13]. 混凝投药时水中仍存在较高浓度的臭氧,残余臭氧必将与混凝剂接触. 如果臭氧与混凝剂及其水解过程的某些形态发生交互作用,将影响氧化、混凝效果及消毒副产物的形成. 可见臭氧和混凝交互作用的研究非常重要,而目前这方面报道极少. 本研究采用联用(臭氧与混凝剂同时投加,使得两者充分接触)和预臭氧

混凝(充分预氧化,待臭氧消耗完毕后投加混凝剂)两种工艺处理水样,以模仿臭氧与混凝剂充分接触和完全不接触两种极端情况,分析臭氧混凝交互作用对氧化、混凝效果和 DBPs 生成的影响.

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

双通道臭氧发生器(格力特公司); 2100N 型台式浊度仪(哈希公司); Cary50 紫外分光光度计; 总有机碳分析仪(TOC-VCPH,岛津); ZR4-6 混凝实验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司); 气相色谱分析仪(GC2010), ECD 检测器, Column(岛津 RTX-1, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); 相对分子质量分布由凝胶液相色谱法测定,液相色谱仪(waters 1525),排阻色谱柱为 KW-802.5,柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$,检测器为紫外检测器.

1.2 模拟水样

采用人工配水. 将适量腐殖酸(模拟 NOM,天津光复精细化工研究所)和高岭土(模拟颗粒物,天津精细化工有限公司)储备液加入自来水中,配制水样. 其理化指标见表 1.

表 1 水样水质

Table 1 Characteristics of synthesized water

指标	浊度/NTU	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	$\text{TOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Br}^{-}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{I}^{-}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
数值	14.2	0.135 2	4.66	264.2	36	15	7.8

1.3 实验方法

1.3.1 预臭氧和臭氧混凝联用

制备臭氧水,臭氧浓度采用碘量法测定^[14]. 取 10 个 1 000 mL 烧杯,每个烧杯放入 700 mL 水样(取水样前充分混匀),平均分成两组,每组 5 个. 第一组为预氧化组,每个烧杯中加入臭氧水,使臭氧浓度为 0、0.5、1、2 和 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 最后用纯水定容至 1 000 mL,预氧化 4 h. 第二组为联用组,加入不同浓度臭氧水定容,迅速投药混凝.

1.3.2 混凝实验

对上述水样进行混凝实验,混凝剂投量(以 Al_2O_3 计)为 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 (此投量为本实验水样最佳投量). 混凝条件:250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速搅拌 2 min, 40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 15 min,再静置沉淀 30 min,于液面下 2 cm 处取上清液测定浊度,经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 UV_{254} 、TOC 值及消毒副产物生成势. 混凝中有部分过程检测絮凝指数(Flocculation Index, FI). 絮凝指数在线监测: PDA 2000, Rank

Brother LTD.

1.4 分析测定方法

1.4.1 消毒副产物生成势的测定

消毒副产物生成势测定步骤为:用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调整水样 pH 至 7.0 ± 0.2 (用 pH 计测),转移适量体积 NaClO 溶液(5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)于 250 mL 样品瓶中,再加入 5 mL KH_2PO_4 缓冲溶液(溶 68.1 g 无水 KH_2PO_4 和 11.7 g NaOH 至 1 L 纯水中)于样品瓶中,将过滤后的水样装满样品瓶,迅速用带螺口的聚四氟乙烯盖密封,充分振荡,在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 黑暗中保存 24 h. 24 h 后取出水样,加入 0.1 mL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 于 250 mL 样品瓶中,以终止氯化反应. 最后余氯应在 3 ~ 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 用 GC-ECD 分别测定三卤甲烷(THM)和卤乙酸(HAA)的浓度,测定方法参考 USEPA 的方法 551.1^[15] 和方法 552.2^[16].

1.4.2 卤乙酸的测定

本实验测定 5 种卤乙酸,即二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸

(DBAA)、碘乙酸(IAA). 测定条件在 USEPA 的方法 552.2^[16]基础上结合本实验条件略作修改. 色谱条件:柱温采用程序升温:初温 40℃,保持 5 min,以 10℃·min⁻¹升至 140℃,以 20℃·min⁻¹升至 240℃,保持 4 min;进样口温度:220℃,分流比:10:1;载气(氮气)流量:1.0 mL·min⁻¹;检测器温度:300℃;尾吹气流量:30 mL·min⁻¹;进样量:1 μL.

1.4.3 三卤甲烷的测定

本实验测定 3 种三卤甲烷,即三氯甲烷(CHCl₃)、三溴甲烷(CHBr₃)、三碘甲烷(CHI₃). 测定条件在 USEPA 的方法 551.1^[15]基础上结合本实验条件略作修改. 色谱条件:升温程序:40℃保持 22 min,以 20℃·min⁻¹升至 145℃(5 min),以 30℃·min⁻¹至 240℃(5 min). 进样口温度:230℃;进样方式:不分流进样;载气:99.999% 高纯氮气,流量:2.5 mL·min⁻¹;ECD 温度:260℃;电流:0.5 nA;尾吹气:99.999% 高纯氮气,流量:60 mL·min⁻¹;进样量:1 μL.

2 结果与分析

2.1 臭氧-混凝联用对浊度的影响

相对单独混凝(臭氧 0 mg·L⁻¹),预臭氧投量在 0.5~1.0 mg·L⁻¹时,预臭氧混凝沉后水残余浊度明显下降,体现较好的助凝效果(图 1). 预臭氧投量上升到 2.0 mg·L⁻¹以上,残余浊度显著高于单独混凝,且随着臭氧浓度上升而上升,助凝效果未体现. 在实验中所有臭氧投量下,联用处理水样的浊度均明显高于预氧化的水样,且随着臭氧浓度增加而增大. 臭氧投量在 0.5~1.0 mg·L⁻¹时,联用和预臭氧混凝沉后水浊度之间的差别随臭氧投量增大而增大;臭氧投量在 2.0~3.0 mg·L⁻¹时,此差别逐渐减小. 预臭氧导致水中颗粒附着的有机物层被破坏,有助于颗粒之间的黏结,发挥一定程度的助凝作用^[13,17];过高剂量的臭氧导致较多溶解性小分子有机物的产生,增大对混凝剂的需求量,因而影响混凝效果,这一结论与前期报道相一致^[17,18]. 联用中臭氧和混凝剂能够充分接触,可能发生交互作用;而预氧化处理臭氧未与混凝剂直接作用,不存在交互作用. 混凝中,混凝剂氯化铝在水解过程中形成多种形态的水解聚合产物;联用工艺中臭氧与混凝剂间发生交互作用,臭氧可能导致混凝剂水解形态分布出现差异. 前期的研究证明^[19],交互作用导致臭氧溶解性及混凝剂水解形态分布发生一定程度的变化是影响混凝效果根源之一. 究竟这些产物或中间

形态如何与臭氧发生作用还不清楚;其对混凝效果影响的细节也不清楚. 这在一定程度上反映出臭氧对混凝作用影响的复杂性或来源于臭氧与混凝剂投加位点和时机的不同,进而效果不同.

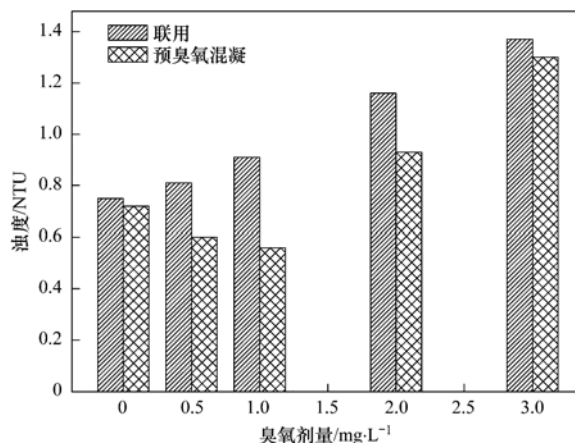


图 1 臭氧-混凝联用工艺对水样浊度的影响

Fig. 1 Effects of ozonation-coagulation combination on turbidity

AlCl₃ 作混凝剂(投量 3.0 mg·L⁻¹)单独混凝时,FI 曲线表现为随着絮凝时间逐渐爬升(图 2). 在臭氧剂量在 1.0 mg·L⁻¹预臭氧混凝时,FI 爬升略显缓慢,在 300~800 s 期间斜率略低于单独混凝时的斜率,显示在这样的预臭氧剂量下,絮凝过程受到影响,絮体形成较为缓慢. 但在 800 s 后 FI 值较单独混凝大,且随着时间的延长预臭氧混凝 FI 值一直高于单独混凝. 这显示尽管预臭氧作用导致絮体形成过程延缓,但对絮体长大有一定的促进作用,有利于预臭氧混凝去除浊度. 联用过程的 FI 始终位于前两者下方,体现絮体形成和长大缓慢,且絮体较小,不利于除浊. 这一点在沉后水浊度的数据上也有所体现. FI 的数据在一定程度上体现了臭氧-混

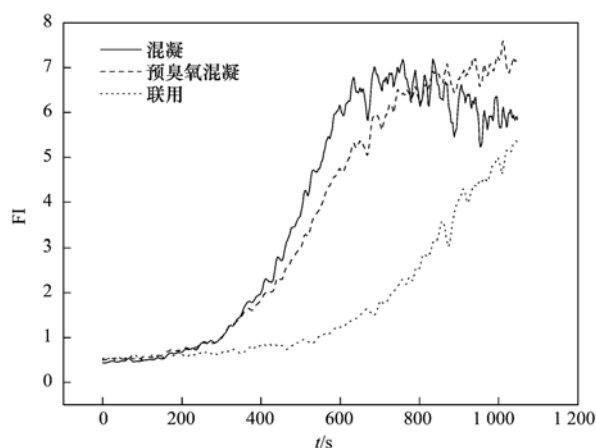


图 2 臭氧-混凝联用中的絮凝指数

Fig. 2 FI during ozonation-coagulation combination

凝交互作用对絮体形成和浊度去除方面的影响.

2.2 臭氧-混凝联用对有机物的影响

2.2.1 有机物去除效果

预氧化导致 UV_{254} 明显降低,且降低幅度随臭氧剂量增加而增大;但 TOC 仅有少许下降(图 3). 当臭氧投量 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 和 TOC 去除率分别为 48.5% 和 4.9%. 这表明臭氧单独作用对有机物矿化能力有限,但对有机物结构有重要影响. 预臭氧后混凝可以进一步降低 TOC 和 UV_{254} . 当臭氧投量 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TOC 和 UV_{254} 去除率分别达到 36.5% 和 70.9%. 对比发现,联用较预臭氧混凝能降低更多的 TOC,但 UV_{254} 反高于预臭氧混凝. 当联

用臭氧投量 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TOC 和 UV_{254} 的去除率分别达到 43.1% 和 65.1%. 这表明联用时臭氧和混凝剂及其某些水解产物发生交互作用,导致有机物降解的途径和预臭氧混凝相比发生一定程度的改变. 联用导致 TOC 去除,有机物矿化的比例提高;有机物结构变化(UV_{254} 的去除)比例降低. 大量研究表明,在一般水处理条件下,臭氧并不能大量矿化、彻底消除有机物,但可以将大分子有机物氧化分解为小分子有机物^[13, 17],并将分子结构复杂的芳香类有机物转化为含有羧基、羟基等的含氧链状有机物^[4, 20]. 当臭氧投量较高时,这些小分子有机物增多,对混凝剂的需求加大,从而影响混凝除浊的效果.

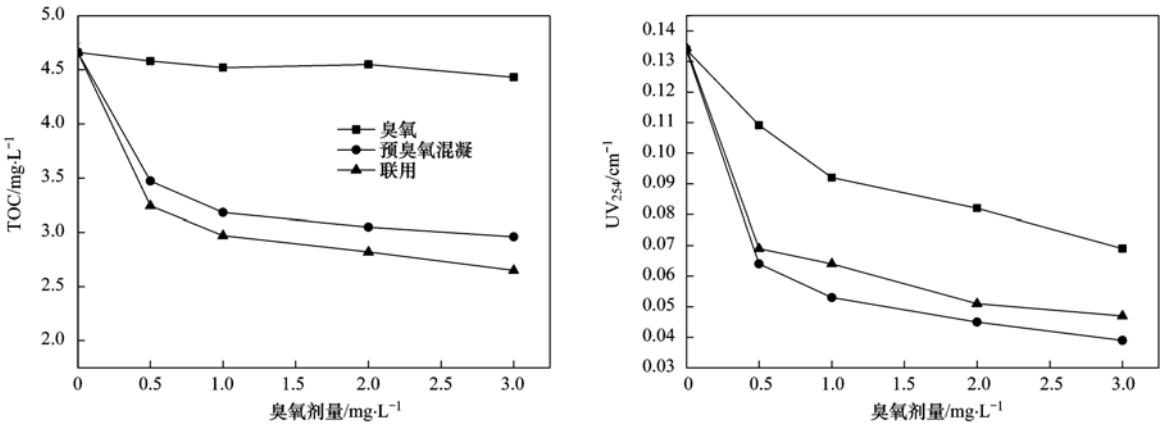


图 3 臭氧-混凝联用对 UV_{254} 及 TOC 的影响

Fig. 3 Effects of ozonation-coagulation combination on UV_{254} and TOC

本实验中原水的 SUVA (specific ultraviolet absorbance) 值为 2.87 cm^{-1} , 高于 2 cm^{-1} (表 2). 随着臭氧投量增大, SUVA 值逐渐下降到 1.56 cm^{-1} . 后续混凝导致 SUVA 值略有升高; 联用导致 SUVA 值有明显的上升, 且二者都随臭氧剂量加大逐渐降低. 当臭氧投量为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 预臭氧混凝和联用 SUVA 值分别为 2.23 cm^{-1} 和 2.82 cm^{-1} . 一般认为 SUVA 值较高的水混凝将产生较好的有机物去除效果. 根据 Edzwald 等^[21] 报道的 SUVA 体现的 NOM 特征和处理规律, SUVA 的下降导致混凝沉淀去除有机物的效率降低. 本研究在 TOC 总量都有明显下降的同时, 预臭氧混凝和联用后 SUVA 值呈现

表 2 不同处理工艺 SUVA 值/ cm^{-1}

Table 2 SUVA of different treatments/ cm^{-1}

臭氧量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	单独臭氧	预臭氧混凝	联用
0.0	2.87	2.87	2.89
0.5	2.38	2.63	2.76
1.0	2.04	2.23	2.82
2.0	1.80	1.84	2.41
3.0	1.56	1.68	2.19

不同程度的升高, 显示上述工艺处理后的有机物对混凝反应的特征为适应混凝去除. 联用水样 SUVA 值更高, 主要原因可能是联用导致有机物矿化能力强于结构变化(UV_{254} 变化值)能力.

2.2.2 有机物分子量分布

从表观分子质量分布的 UV_{254} 吸收值上看(图 4), 原水中有机物分布主要在 500 附近、800 附近和 1 000 ~ 5 000 之间. 臭氧对原水中小分子量有机物去除能力较强; 但对表观分子质量大于 500 的有机物去除能力较弱. 预臭氧混凝对各种分子量有机物去除效果均好于联用, 尤其对于表观分子质量小于 500 的有机物预臭氧混凝的效果显著好于联用. 结合臭氧处理水样分析, 臭氧导致小分子量有机物大幅降解; 混凝对这部分有机物有进一步去除效果. 联用过程更多的有机物被矿化, 但具备 UV_{254} 结构有机物被破坏的程度低于预臭氧混凝. 联用导致 TOC 去除率升高, 有机物矿化的比例提高; 但有机物结构变化的比例降低. 上述数据显示: 有机物矿化, TOC 去除和 UV_{254} 的变化存在一定程度的竞争关

系. 预氧化过程臭氧更多地导致有机物结构的改变, UV_{254} 去除效果高, 但 TOC 去除效果差. 联用中臭氧在水中不仅可能与有机物反应, 而且混凝剂及其水解形态也可能参与到反应中. 联用过程中由于臭氧和混凝剂及其水解形态交互作用, 臭氧及可能产生的次级氧化剂(自由基等)对有机物的反应方式发生一定程度的变化.

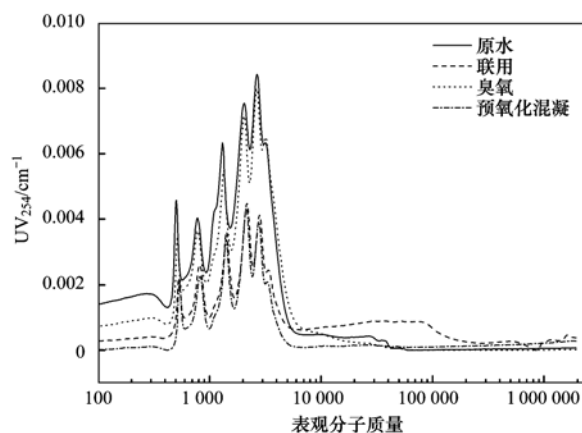


图4 臭氧-混凝联用对水中有机物表观分子质量分布的影响

Fig. 4 Effects of OCC on molecular weight distribution of organic matter

2.3 臭氧-混凝联用工艺对氯代 DBPs 生成势的影响

图5为臭氧浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时各处理工艺下水样的 DBPFP 变化, 有混凝处理时混凝剂的投量为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由于水中溴离子含量极低, 仅为 $0.036 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 溴代乙酸 MBAA、DBAA 以及三溴甲烷 BF 的 DBPFP 都处于较低的浓度, 几种不同的处理方式溴代 DBPFP 差异不大; 也未见到臭氧作用引起溴代 DBPFP 的升高. 实验中未检出碘代消毒副产物. 原水与臭氧处理后卤乙酸生成势 (HAAFP) 总量差异不大, 分别为 $93.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $90.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 臭氧导致 MCAA 明显降低, 从 $34.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $25.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 而 DCAA 和 TCAA 则略有上升. 这种变化是由于臭氧对 MCAA、DCAA 和 TCAA 等前驱物的破坏还是这些前驱物之间的转化仍需进一步研究确定. 后续的混凝处理使得 HAAFP 都有明显下降, 与单独臭氧相比整体下降幅度为 30%, MCAA、DCAA 和 TCAA 下降幅度分别为 33.6%、34.5% 和 25.9%. 对比预臭氧混凝和联用, 联用处理 HAAFP 均明显低于预臭氧混凝, 二者 HAAFP 值分别为 $46.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $63.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 尤其在对 MCAA 生成势的去除上, 联用明显优于预臭氧混凝, 二者 MCAA 分别为 $5.6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 氯仿 CF 去除率依臭氧、预臭氧混凝和联

用的顺序渐增. 联用去除 CF 的效果显著高于预臭氧混凝, 二者出水的 CF 生成势分别为 $12.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $24.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 这表明联用工艺中臭氧和混凝剂及其水解形态共同作用于 CF 前驱有机物, 更有效地去除了前驱物, 大幅降低了 CF 的生成能力.

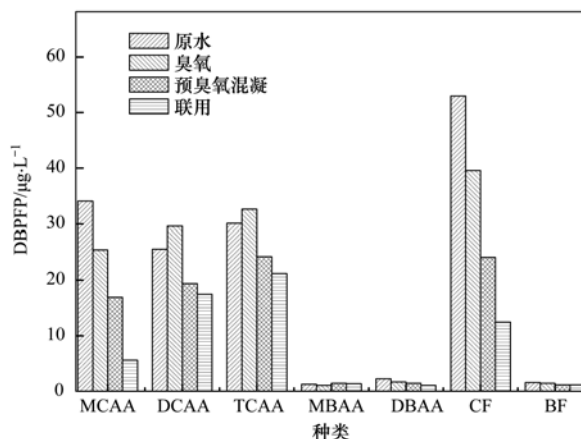


图5 臭氧-混凝联用工艺对 DBPFP 的影响

Fig. 5 Effects of ozonation-coagulation combination on DBPFP

3 讨论

联用工艺中臭氧和混凝剂及其水解形态以较高的浓度充分接触, 提供了二者发生交互作用的可能性. 虽然目前尚不能在数值上确定 O_3 作为 Lewis 碱的强弱, 但其分子的共振结构中的一个高电子密度氧原子显示强碱性; Al^{3+} 等混凝剂成分属于硬 Lewis 酸, 因而臭氧与此类金属离子及其氧化物有较强的结合能力. Bulanin 等^[22]通过傅立叶红外光谱法研究臭氧吸附, 证明臭氧在氧化铝等 Lewis 强酸表面降解形成原子氧. 混凝剂(如铝盐 $AlCl_3$)加入水中, 发生水解反应形成中间产物和氢氧化铝, 实际上氢氧化铝多以 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 的形式存在^[23]. 这样, 在联用水样中, Al^{3+} 和 Al_2O_3 可能作为催化剂对臭氧起到催化氧化的作用. $AlCl_3$ 形成的系列水解产物, 构成臭氧均相催化(铝离子或水合铝离子等)和异相催化(氧化铝、氢氧化铝、 Al_3 等纳米聚合铝等)成分; 尤其是目前较普遍认同的混凝剂有效成分 Al_3 具有稳定、有序的 Keggin 形态、较高的正电荷(+7), 具有纳米效应(Al_3 单体粒径 2~3 nm), 混凝、聚集过程在水体形成憎水性固液界面, 有极强的吸附能力和电中和、架桥能力^[24,25]. 界面上臭氧和 NOM 等都可能富集, 必然对臭氧的溶解、降解及自由基生成、链反应和反应效率、有机物降解途径和效率等产生重要影响. 前期研究证明混凝剂影响臭氧溶解; 臭氧在水中不稳定, 与水反应易形成

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[12,17]。水中杂质对臭氧水溶液的稳定性影响较大,有金属离子(Al^{3+})存在时, O_3 会迅速分解为 O_2 ^[26]。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位达到2.8 V,其氧化作用比臭氧直接氧化更为彻底,不仅能有效去除 DBPs 前驱物,还能促进难降解有机物的去除,降低水中总有机物的含量^[26,27]。均相催化氧化利用 Al^{3+} 等金属离子作为催化剂,臭氧在催化剂作用下分解生成更多的氧化性更强的羟基自由基,或是催化剂与 O_3 或有机物发生复杂的配位反应,进而促进臭氧与有机物的反应^[26,27]。多相催化氧化利用 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等金属氧化物、氢氧化物这类催化剂表面有含氧基团,臭氧分子通过静电作用力或氢键等与其形成五元环,再以电子转移的方式分解,从而形成自由基,有效破坏 DBP 前质。也可能是催化剂与有机物发生配位络合反应将有机物吸附在表面,然后 O_3 或 $\cdot\text{OH}$ 将其氧化分解^[28,29]。Ernst 等^[12]发现 Al_2O_3 催化臭氧化可大幅提高水中琥珀酸的去除率;认为 Al_2O_3 催化机制是臭氧和 Al_2O_3 表面羟基形成氧化性更强的自由基。这些报道和上述的研究结果都表明联用过程中臭氧和混凝剂及其水解形态之间可能发生交互作用,导致臭氧对有机物降解途径发生一定程度的改变。联用水样 DBPFP 低于预臭氧混凝水样,主要是因为混凝剂水解后对臭氧的催化氧化作用,促进了臭氧对有机物的氧化降解,减少了 DBPs 前驱物。

另一方面,前期研究表明臭氧能抑制铝离子水解,减少 Al_b 、 Al_c 的形成和比例^[19]。铝混凝剂形态分布中 Al_b 代表中等程度聚合的水解产物,具有良好的吸附电中和、架桥功能,相对稳定性高,是混凝有效发挥的重要形态。臭氧导致铝盐水解混凝过程中 Al_b 含量降低,从而使混凝效果变差,浊度升高^[19]。因而导致联用水样出水浊度高于预臭氧混凝。

研究表明臭氧-混凝剂在较高浓度接触的条件下发生明显的交互作用。这些交互作用包括:混凝剂影响臭氧的降解和次级氧化物的生成;臭氧的存在影响铝盐类混凝剂的水解过程和混凝时水解形态分布,降低含量 Al_b ,减弱混凝除浊效果;臭氧-混凝交互作用导致的有机物降解、分离途径的变化等。因而,臭氧与混凝剂及其水解过程的某些形态发生交互作用,将影响氧化、混凝效果及消毒副产物的形成,影响工艺成本和总体效果。臭氧-混凝交互作用对混凝效果影响的研究是臭氧和混凝剂配合使用安全性研究中需要重点关注的内容。此方面的研究对

辨析前期大量的关于臭氧强化混凝研究和应用报道中繁杂、矛盾的结论也有一定帮助。前期臭氧和混凝配合使用的研究大多集中在研究水质特征、臭氧投加量、混凝剂种类、混凝剂剂量等对臭氧强化混凝效果的研究。臭氧作用和混凝剂投药之间没有明晰的界限和时间点,得出的结论不够清晰,经常出现矛盾的报道,影响研究工作的参考价值和推广应用。在相关的研究中应该明确控制臭氧和混凝剂投药的间隔和残余臭氧的影响,增强研究结果的可比性,为进一步研究和应用推广提供更可靠的规律或依据。

一般认为 SUVA 值较高的水混凝将产生较好的有机物去除效果。本研究在 TOC 总量都有明显下降的同时,预臭氧混凝和联用后 SUVA 值呈现不同程度的升高,显示上述工艺处理后的有机物对混凝反应的特征为适应混凝去除。尤其是联用水样,主要原因可能是联用导致有机物矿化能力强于结构变化(UV_{254} 变化值)能力。Hua 等的研究表明^[20],在具有中高 SUVA 值的水中,臭氧很可能与富含芳香环结构的疏水性有机物反应,将其转变为富含羧酸盐的亲水性有机物。有机物结构的这一变化导致水中 CHCl_3 和 TCAA 生成量的减少。结合 DBPFP 数据(图5),臭氧处理后 CHCl_3 和 TCAA 生成势并未减少而是略有增加。在本研究中,SUVA 值对 HAAFP 以及 CHCl_3 生成势的指示作用均不明显。水质的不同可能是造成这种现象的主要原因,在本研究中使用的水样 SUVA 值一般只是在 2.89 cm^{-1} 左右,不属于高 SUVA 值的水样,而且本研究中大分子有机物成分较高。

4 结论

(1)臭氧与混凝剂联用工艺中的确存在一定交互作用;这种交互作用体现在:混凝剂影响臭氧的降解和次级氧化物的生成;臭氧的存在影响铝盐类混凝剂的水解过程和混凝时水解形态分布,减弱混凝除浊效果;臭氧-混凝交互作用导致的有机物降解、分离途径的变化等。未明确交互作用影响是构成臭氧预氧化对混凝效果研究报道中复杂矛盾结论的重要原因之一。

(2)联用工艺中混凝剂及其水解中间形态对臭氧氧化有催化作用,促进了臭氧对有机物的氧化降解,减少了 DBPs 前驱物,使得其卤代 DBPFP 低于预臭氧混凝工艺。

(3)本研究结论提示在实际水处理工艺中应当控制好预臭氧及混凝剂投加时间,既能有效去除浊

度又能防止过多消毒副产物生成,改善预臭氧与混凝联用工艺的处理效果。

参考文献:

- [1] 金涛, 唐非. 饮用水氯化消毒副产物及其对健康的潜在危害[J]. 中国消毒学杂志, 2013, **30**(3): 255-258.
- [2] Badawy M I, Gad-Allah T A, Ali M E M, *et al.* Minimization of the formation of disinfection by-products [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(3): 235-240.
- [3] 李思思, 何风华, 钟晓, 等. 水厂预臭氧氧化处理过程中消毒副产物的变化研究[J]. 水处理技术, 2012, **38**(7): 14-20.
- [4] Selcuk H, Rizzo L, Nikolaou A N, *et al.* DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation [J]. *Desalination*, 2007, **210**(1): 31-43.
- [5] 傅金祥, 梁建浩, 杨涛, 等. 臭氧预氧化与混凝联用工艺处理低温微污染水的试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2005, **21**(5): 539-542.
- [6] Mao Y Q, Wang X M, Yang H W, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination [J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 515-520.
- [7] 张勇, 孔祥国, 王飞, 等. 臭氧预氧化强化混凝微污染水源水试验研究[J]. 供水技术, 2011, **5**(2): 5-11.
- [8] 王晓昌, 金鹏康, 何文杰, 等. 高锰酸钾和预臭氧强化常规处理工艺[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(6): 8-11.
- [9] Ni C H, Chen J N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst [J]. *Water Science & Technology*, 2001, **43**(2): 213-220.
- [10] 周云端, 祝万鹏. Al_2O_3 催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 51-56.
- [11] Kasprzyk-Hordern B, Raczky-Stanislawiak U, Swietlik J, *et al.* Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62**(3-4): 345-358.
- [12] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(1): 15-25.
- [13] 刘海龙, 王东升, 汤鸿霄, 等. 微污染原水预臭氧氧化-强化混凝处理及其安全性[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(7): 1320-1325.
- [14] 石晓荣, 朱天宇, 陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. 河海大学常州分校学报, 2007, **21**(1): 48-52.
- [15] USEPA. EPA Method 551. 1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [S].
- [16] USEPA. EPA Method 552. 2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection [S].
- [17] Liu H L, Wang D S, Wang M, *et al.* Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF-PACls: role of coagulant speciation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **294**(1-3): 111-116.
- [18] 方晶云, 马军, 王立宁, 等. 臭氧预氧化对藻细胞及胞外分泌物消毒副产物生成势的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1127-1132.
- [19] 王敏慧, 张忠民, 曹莉, 等. 臭氧对混凝剂形态及功能的影响[J]. 环境污染与防治, 2014, **36**(7): 27-30.
- [20] Hua G H, Reckhow D A. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs [J]. *Water Research*, 2013, **47**(13): 4322-4330.
- [21] Edzwald J K, Tohianan J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**(9): 63-70.
- [22] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. IR spectra of adsorbed ozone [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **101**(2-3): 153-158.
- [23] 田禹, 王树涛. 水污染控制工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. 69-72.
- [24] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理: 上卷 水体颗粒物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [25] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. Al_{13} 形态在混凝中的作用机制[J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2467-2471.
- [26] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [27] 区永杰, 方芳, 高乃云, 等. 臭氧及其高级氧化工艺对消毒副产物的控制研究[J]. 给水排水, 2013, **39**(1): 166-172.
- [28] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, **33**(4): 1010-1014, 1034.
- [29] Chen K C, Wang Y H. The effects of Fe-Mn oxide and $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the formation of disinfection by-products in catalytic ozonation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **253**: 84-92.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行