

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律

韩慧慧¹, 缪恒锋^{1,2,3*}, 张雅晶¹, 陆敏峰¹, 黄振兴^{1,2,3}, 阮文权^{1,2,3}

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122; 3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009)

摘要: 采用大孔吸附树脂将污水中的消毒副产物(DBP)前体物分离为亲水性物质(HPI)、强疏水性物质(HPO)和弱疏水性物质(TPI)这3个组分,通过三维荧光光谱、傅里叶红外光谱和核磁共振对再生水处理各沿程前体物进行表征,并测定各沿程出水的消毒副产物生成势(DBPFP)。结果表明,生活污水中DBPs前体物主要组分为腐殖质和脂肪烃,以HPI为主。一级处理(沉淀)基于HPO与水互斥的物理性能对疏水性腐殖质有较好的去除效果,腐殖质的去除会导致含碳消毒副产物生成势(C-DBPFP)的降低。此外由于DON/DOC的增加,含氮消毒副产物生成势(N-DBPFP)有所增加。二级处理(生物处理)对腐殖质和脂类均有较好的去除效果,但会产生大量疏水性的溶解性微生物产物(SMP),因此生物处理后DBPs前体物主要表现为疏水性。SMP的累积会导致C-DBPFP和N-DBPFP的大幅增加。深度处理(滤布滤池)能截留部分腐殖质和疏水性的SMP,因此前体物HPO占比减少,HPI占比增加。深度处理可以通过对SMP的去除来降低C-DBPFP和N-DBPFP。

关键词: 再生水;消毒副产物前体物;亲疏水性;三维荧光光谱;红外光谱;核磁共振

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2883-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611171

Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes

HAN Hui-hui¹, MIAO Heng-feng^{1,2,3*}, ZHANG Ya-jing¹, LU Min-feng¹, HUANG Zhen-xing^{1,2,3}, RUAN Wen-quan^{1,2,3}

(1. School of Environment & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

Abstract: Disinfection byproduct (DBP) precursors during the wastewater regeneration processes were separated into hydrophilic fraction(HPI), hydrophobic fraction(HPO) and transphilic fraction(TPI) with macroporous resin. DBP precursors in these water samples were characterized with fluorescence excitation emission matrix, Fourier transformation infrared and nuclear magnetic resonance, and were further tested for their DBP formation potential(DBPFP) after chlorination. The results indicated that main DBP precursors in sewage were humic acid and aliphatic hydrocarbons, and were mainly dominated by HPI. Primary treatment (sedimentation) could effectively remove hydrophobic humic acid through the mutual exclusion between HPO and water. The removal of humic acid would lead to the obvious reduction of carbonaceous disinfection byproduct formation potential(C-DBPFP). In addition, nitrogenous disinfection byproduct formation potential(N-DBPFP) was found to be increased due to the increase of DON/DOC value. Although secondary treatment(biotreatment) was effective in removing humic acid and aliphatic hydrocarbons, it could produce a large amount of soluble microbial products(SMP), which led to the enhancement of HPO percentage. And the accumulation of SMP resulted in the significant increase of C-DBPFP and N-DBPFP. Humic acid and hydrophobic SMP could be removed by the advanced treatment (cloth filtration), leading to the reduction of HPO percentage and the increase of HPI percentage. The decrease of humic acid and hydrophobic SMP would cause the reduction of C-DBPFP and N-DBPFP in the advanced treatment.

Key words: reclaimed water; disinfection byproduct precursors; hydrophilicity and hydrophobicity; fluorescence excitation emission matrix; Fourier transformation infrared; nuclear magnetic resonance

再生水回用作为一种新型的水资源利用手段,可实现水资源的可持续利用,为缓解水资源不足提供了新方法。再生水利用可以提高水资源综合利用率,减轻水体污染,合理利用再生水,是贯彻可持续发展战略的重要措施^[1]。但是,为保证再生水使用的生物安全性,常常需要加氯消毒,氯在消毒过程会与溶解性有机物(DOM)发生反应而生成对人体有危害的消毒副产物(DBPs)。污水再生水相比于常

规饮用水源地水具有如下特点:①源于污水二级处理的溶解性微生物产物(SMP)远高于水源水,其DBPs[特别是含氮消毒副产物(N-DBPs)]前体物量

收稿日期: 2016-11-22; 修订日期: 2017-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207050); 江苏省自然科学基金项目(BK2012120)

作者简介: 韩慧慧(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为再生水消毒副产物,E-mail: 6141403002@vip.jiangnan.edu.cn

* 通信作者,E-mail: hfmiao@jiangnan.edu.cn

大且更复杂;②具有更高的 DOM 浓度,其 DBPs 生成势(DBPFP)更大;③再生水回用去向广泛,其健康生态风险的不确定性更强^[2,3]。虽然,通常再生水不会直接回用作饮用水,但是城市杂用水回用会跟人体接触、再生景观补水回用会向饮用水源地迁移,这些都可能对人体健康产生直接影响。另外,虽然目前少有 DBPs 对生态系统的影响的研究报告,但是可能的低等生物健康风险与生态累积也是需要进一步考虑的问题^[4,5]。因此,从保障再生水的水质安全角度出发研究再生水中主要 DBPs 的产生机制,探明 DBPs 前体物在污水再生处理过程中的变化规律,具有重要的现实意义。

目前针对饮用水 DBPs 的研究很多,但有关污水再生消毒的研究鲜见报道。而且由于再生水回用研究在国内外起步较晚,其研究体系尚不健全。目前对于再生水中 DBPs 前体物的研究,研究人员主要认为废水处理过程中 SMP 是主要的 DBPs 前体物^[6]。但是这些相对分散的研究都是基于特定几种 DBPs 的前体物考察。对于再生水工艺、条件对 DBPs 产生的影响研究,Krasner 等^[5]对美国 23 家污水处理厂调研发现污水处理过程的硝化性能的强化能够很好地控制 N-DBPs 的产生,但是会造成含碳消毒副产物(C-DBPs)的增加;Wu 等^[7]分析了氨氮(NH_4^+-N)对再生水氯消毒不同条件下的影响,认为高 NH_4^+-N 含量有利于 C-DBPs 的控制,但是同样会造成出水基因毒性的上升;还有为数不多的研究采用物化技术^[8](混凝沉淀、UV/ H_2O_2 和 O_3)对前体物和 DBPs 进行控制,而直接针对再生水处理过程前体物及 DBPs 变化规律的研究,目前尚未见报道。

本研究考察了污水再生工艺中 DOM 和其他污染物指标的变化,分析了 DBPs 前体物基于亲疏水分离条件下的分析和表征,并通过对其在氯消毒条件下的含碳消毒副产物生成势(C-DBPFP)和含氮消毒副产物生成势(N-DBPFP)的探讨,考察污水再生过程中 DBPs 前体物的迁移、转化规律。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验所用原水取自无锡市某污水处理厂。该厂进水由市政管网接入,主要为生活污水。进水经格栅及曝气沉砂池去除砂粒后,进入初沉池沉淀处理;初沉池出水通过倒置 A^2/O 进行脱氮除磷生物处理;二沉池出水采用滤布滤池进行深度处理后再生回用。实验选取污水再生过程中 DOM 变化较显著

的 4 个沿程(进水、初沉池、倒置 A^2/O 、滤布滤池)出水进行取样,分别考察污水处理厂的一级处理、二级处理和深度处理对 DBPs 前体物的影响。采用低密度聚乙烯容器现场取水和保存,水样用 0.45 μm 微滤膜过滤后于 4℃ 冷藏待用。

1.2 实验试剂

DBPs 的标准品包括三卤甲烷(THM_4)、卤代乙酸(HAA_9)、水合氯醛(CH)、卤代酮(HK_2)、卤代乙腈(HAN_4)、卤代硝基甲烷(HNM),以及溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)均购自 Sigma 公司。实验过程中其他试剂均采用国产分析纯化学试剂,所用超纯水均由 Milli-Q 纯水系统制备。

1.3 有机物的亲疏水组分分离

亲疏水性有机物的分离实验采用 Amberhite DAX-8, XAD-4 型吸附树脂(Rohm & haas, 美国)。首先,将 15 mL 上述树脂装入层析柱(20 mm × 20 cm)中压实,使用前用纯水清洗,直至出水的溶解性有机碳(DOC)浓度与超纯水一致。然后,水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,用 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸调节 pH 至 2.0,以 1.50 ~ 2.50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速依次通过 DAX-8 与 XAD-4 树脂柱,未被 DAX-8 和 XAD-4 树脂吸附的有机物是亲水性有机物(HPI)。然后,用 0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液以 0.50 ~ 1.50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速分别洗脱吸附在 DAX-8、XAD-4 树脂上的有机物。从 DAX-8 树脂洗脱下来的有机物为强疏水性有机物(HPO),从 XAD-4 树脂洗脱下来的有机物为弱疏水性有机物(TPI)。最后,将上述 3 种组分水样调节 pH 为 7.0,在 4℃ 冰箱内保存待用^[9,10]。

1.4 氯消毒实验

消毒所用次氯酸钠(NaClO)为国产分析纯溶液,每次实验前测定其有效氯浓度。氯消毒实验在不透光的 100 mL 带压盖密封的瓶子中进行。氯消毒条件为:水样 DOC 1.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7.0(磷酸盐缓冲溶液调节),消毒剂投加量 $\text{DOC}:\text{Cl}_2 = 1:5$ (以有效氯浓度计),反应温度(25 ± 2)℃,反应时间 72 h(避光)。反应结束后,投加 0.20 mL 10% 亚硫酸钠终止反应。

1.5 分析方法

1.5.1 常规指标测定

DOC 和溶解性总氮(DTN)采用 TOC 测定仪($\text{TOC-V}_{\text{CPH}}$, 日本岛津)测定。 NH_4^+-N 采用纳氏试剂光度法测定,硝酸盐氮(NO_3^--N)采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定,亚硝酸盐氮(NO_2^--N)采

用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法测定^[11]. 溶解性有机氮 (DON) 由公式 $\text{DON} = \text{DTN} - (\text{NH}_4^+ - \text{N}) - (\text{NO}_3^- - \text{N}) - (\text{NO}_2^- - \text{N})$ 计算^[12]. UV_{254} 采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定. SUVA 按公式 $\text{SUVA} = \text{UV}_{254} \times 100 / \text{DOC}$ 计算^[13]. 有效氯测定采用 *N,N*-二乙基对苯二胺分光光度法测定^[14].

1.5.2 三维荧光光谱(3D-EEM)

3D-EEM 采用 HITACHI-F7000 型荧光分光光度计(日本)测定,光源为 150 W 氙气灯,光电倍增管电压为 700 V,激发和发射单色器均为衍射光栅,样品装入 1 cm 石英荧光样品池内. 发射光波长扫描范围 280 ~ 550 nm,间隔 5 nm,激发光波长扫描范围 200 ~ 450 nm,间隔 10 nm,激发、发射狭缝宽度 5 nm,扫描速度 2 400 nm·min⁻¹. 以超纯水为空白,使用 Origin 8.5 绘制 3D-EEM 谱图^[15].

1.5.3 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振氢谱 (¹H-NMR)

取 200 mL 过滤后水样放入超低温冰箱 (−80℃) 冷冻成为固体,再取出放入真空冷冻干燥机 (−58℃) 冷冻干燥至恒重. 称取 1.0 mg 冻干后的样品和 200 mg 的溴化钾混合,充分研磨并混合均匀后压片,采用 Nexus 型 FT-IR 光谱仪 (Thermo, 美国) 在 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 进行扫描,测定其 FT-IR 图谱^[16]. 此外,取 100 mg 冻干粉末于 2 mL 微量离心管中,加入 1 mL 重水,并加入几滴 10% 氘代氢氧化钠使样品充分溶解,然后进行离心分离,吸取上清液转入核磁管中,采用 av300 核磁共振仪 (Bruker, 美国) 进行 ¹H-NMR 测定^[17].

1.5.4 DBPs 测定

THM₄、HAN₄、CH、HK₂ 和 HNM 经 MTBE 萃取后,根据 EPA551.1 方法采用 GC 2010 型配备电子捕获检测器的气相色谱仪 (GC-ECD) (岛津,日本) 进行分析^[18]. HAA₉ 经甲醇衍生化后,根据 EPA552.3 方法采用 GC-ECD 进行分析^[19]. 采用的色谱柱均为 HP-5 (30 m × 0.32 mm, I. D. 0.25 μm).

2 结果与讨论

2.1 DBPs 前体物特征和变化

2.1.1 污水再生过程中水质变化

生活污水进水中有机物含量丰富 (表 1), DOC 高达 218.40 mg·L⁻¹. 同时含有一定浓度的氮,DTN 为 25.29 mg·L⁻¹. 其中总无机氮 (TIN) 占 96.52%, 主要以 NH₄⁺-N 形式存在. DON 含量较少,仅为 0.88

mg·L⁻¹, 占 3.48%. SUVA 值仅为 0.97 L·(m·mg)⁻¹, 相对较低,表明生活污水进水含有较多的亲水性有机物,芳香性较低^[20]. 经初沉池处理后,污水中 57.60% 有机物得到去除,DOC 由进水的 218.40 mg·L⁻¹ 降为 92.59 mg·L⁻¹. 另外,初沉池处理还实现了 35.31% 的氮脱除效率,DTN 由进水的 25.29 mg·L⁻¹ 降低为 16.36 mg·L⁻¹. 其中,TIN (主要是 NH₄⁺-N) 降低效果明显,NH₄⁺-N 由进水的 23.90 mg·L⁻¹ 减少至 14.47 mg·L⁻¹. 而 DON 略有增加,由进水的 0.88 mg·L⁻¹ 增加至 0.97 mg·L⁻¹. 初沉池出水的 SUVA 值也由进水的 0.97 L·(m·mg)⁻¹ 减少为 0.71 L·(m·mg)⁻¹. 经倒置 A²/O 处理后,污水 DOC 和 DTN 均得到了大幅降低,表明倒置 A²/O 处理具有良好的降解有机物和脱氮效果. DOC 由初沉池出水的 92.59 mg·L⁻¹ 降低至 16.14 mg·L⁻¹, DOC 去除率由 57.60% 增加至 92.61%. DTN 由初沉池出水的 16.36 mg·L⁻¹ 降低至 7.68 mg·L⁻¹. 其中,TIN 脱除效果明显,由 15.39 mg·L⁻¹ 降低至 4.52 mg·L⁻¹. 然而 DON 在该过程中呈现出大幅增加,由 0.97 mg·L⁻¹ 增加至 3.16 mg·L⁻¹. 特别是 DON/DOC 值从初沉池出水的 0.010 上升为 A²/O 出水的 0.196,提高了 18.6 倍,表明生物处理过程中可能产生了大量的含氮有机物,推测这些含氮有机物主要来源于污水生物处理过程中生成的 SMP^[21]. 同时,SUVA 由 0.71 L·(m·mg)⁻¹ 增加至 1.26 L·(m·mg)⁻¹,可能是由于 SMP 含有较多含不饱和双键或芳香环物质^[22]. 滤布滤池处理同样对污水的 DOC 和 DTN 有一定的去除能力. 滤布滤池出水的 DOC 进一步减少至 12.93 mg·L⁻¹, 污水的整体 DOC 去除率达到了 94.08%. 滤布滤池出水的 DTN 也由倒置 A²/O 出水的 7.68 mg·L⁻¹ 降低至 5.25 mg·L⁻¹. 需要指出的是,该过程中 TIN 和 DON 均有

表 1 污水再生过程中水质指标变化特征
Table 1 Variation of water parameters during the wastewater regeneration processes

水样	进水	初沉池	A ² /O	滤布滤池
DOC/mg·L ⁻¹	218.40	92.59	16.14	12.93
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	2.123	0.653	0.203	0.146
SUVA/L·(m·mg) ⁻¹	0.97	0.71	1.26	1.13
DTN/mg·L ⁻¹	25.29	16.36	7.68	5.25
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	23.90	14.47	0.56	0.23
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0.09	0.47	3.60	3.14
NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0.42	0.45	0.36	0.42
TIN/mg·L ⁻¹	24.41	15.39	4.52	3.79
DON/mg·L ⁻¹	0.88	0.97	3.16	1.46
DON/DOC	0.004	0.010	0.196	0.113

不同程度地降低,分别由 $4.52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.16\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $3.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.46\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. DON/DOC 值也从 0.196 下降为 0.113,表明滤布滤池对于 DON(SMP)去除有一定的针对性.

2.1.2 前体物的亲疏水性特性

污水再生过程中 DBPs 前体物亲疏水性特征变化如表 2 所示. 生活污水进水中前体物主要以 HPI 为主(61.58%),HPO 为辅(35.14%),TPI 含量仅占 3.28%. 这一结果与表 1 中进水的低 SUVA 值相吻合. 经初沉池处理后,HPI 及 TPI 所占比例均有所增加,分别由 61.58% 和 3.28% 增加至 67.39% 和

5.10%,而 HPO 所占比例下降至 27.50%,表明 HPO 因具有与水互相排斥的物理性能,更容易通过沉淀等物理处理工艺被去除^[23]. 经倒置 A^2/O 处理后,HPI 大幅度减少至 49.93%,而 HPO 显著增加至 43.04%,TPI 小幅增加至 7.03%. 说明 HPI 更容易被微生物过程去除,同时可能产生了具有疏水性的 SMP^[21]. 经滤布滤池处理后,HPO 减少为 37.84%,HPI 和 TPI 所占比例略有增加,分别为 51.75% 和 10.41%,主要是由于滤布滤池对污染物的去除是以“黏附作用”和“筛滤作用”为主^[24],因此滤布滤池对疏水性有机物(SMP)的去除有一定的针对性.

表 2 污水再生过程中水样的亲疏水性特征变化

水样	进水		初沉池		A^2/O		滤布滤池	
	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	百分比 /%	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	百分比 /%	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	百分比 /%	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	百分比 /%
HPI	125.30	61.58	55.65	67.39	7.39	49.93	5.02	51.75
HPO	71.50	35.14	22.71	27.50	6.37	43.04	3.67	37.84
TPI	6.68	3.28	4.21	5.10	1.04	7.03	1.01	10.41

2.1.3 前体物的 3D-EEM 分析

进一步对污水再生过程中各沿程中可能的

DBPs 前体物进行 3D-EEM 分析,结果如图 1 所示. 生活污水进水中 DBPs 前体物主要为腐殖质类物质

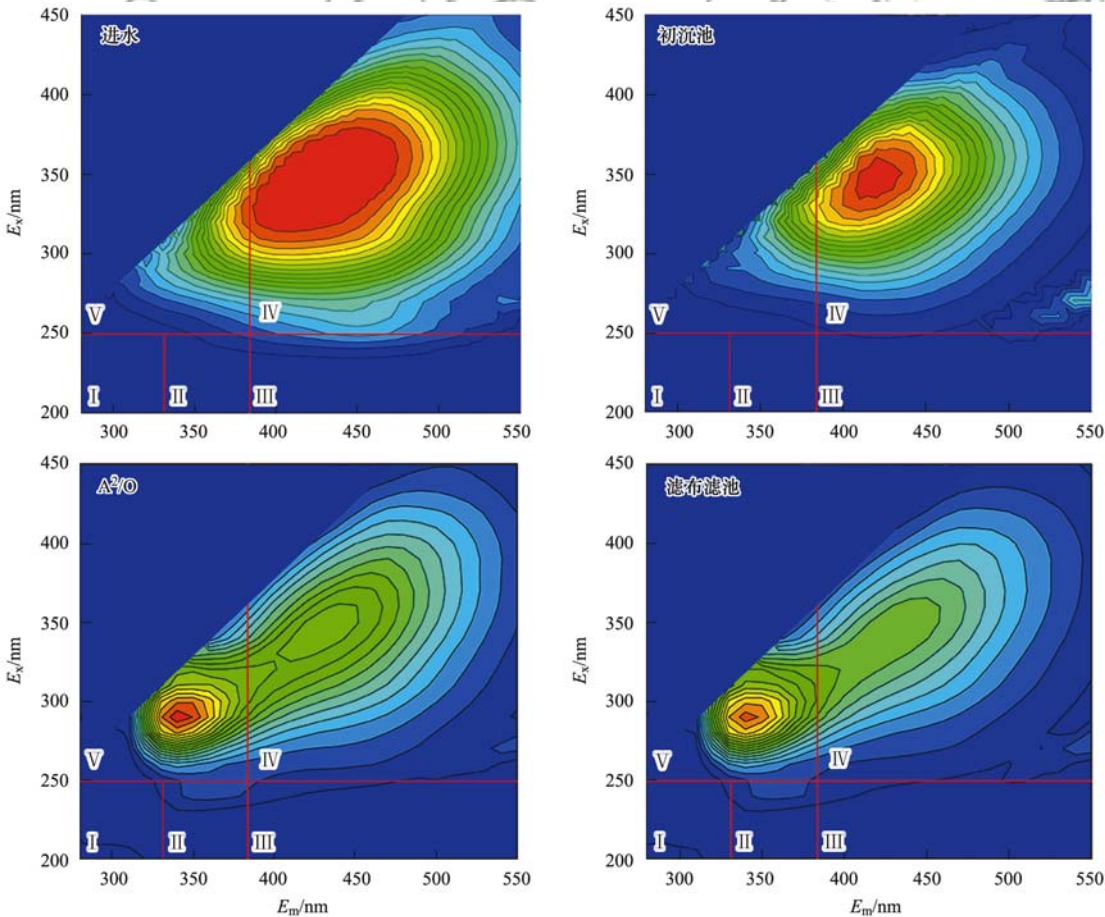


图 1 污水再生过程中各沿程水样的 3D-EEM 谱图

Fig. 1 3D-EEM spectra of water samples from wastewater regeneration processes

(区域Ⅳ). 经初沉池沉淀处理后, 前体物主要组分仍为腐殖质类物质(区域Ⅳ), 但荧光响应大幅度减弱. 研究表明, 芳香性较高、分子量较大的疏水性有机物(腐殖酸)易于被沉淀工艺所去除^[25], 由此也辅助证明了沉淀处理后, HPI 占比增加, HPO 占比减少(表2). 经倒置 A²/O 生物处理后, 前体物主要组分变为 SMP 类物质(区域Ⅴ)及少量的腐殖质类物质(区域Ⅳ), 由此可知, 生物处理对腐殖质类物质有较好的去除效果^[26], 同时会产生大量具有疏水性的 SMP^[27], 因此生物处理出水主要表现为疏水性(表2). 经滤布滤池处理后, 前体物主要仍为 SMP(区域Ⅴ), 但相较于 A²/O 出水, SMP 的荧光响应有较大程度减弱, 表明过滤作用能截留去除部分 SMP.

2.1.4 前体物的 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对各水样中前体物的官能团进行表征, 结果如图2所示, 生活污水进水的 FT-IR 图谱中主要表现出5个吸收峰: 1 650 cm⁻¹, 芳香环 C=C 骨架伸缩振动; 1 250 cm⁻¹, 羧基官能团的 C—O 伸缩振动和 O—H 变形振动; 1 040 cm⁻¹, —C—O—C 伸缩振动; 910 cm⁻¹, —C—C 脂类骨架振动, 850 cm⁻¹, C—Cl 伸缩振动. 经初沉池处理后, 水样在 1 650 cm⁻¹ 和 1 250 cm⁻¹ 两处峰强明显减弱, 而在 910 cm⁻¹ 和 850 cm⁻¹ 两处响应强度相对增强, 表明沉淀处理对含芳香环和羧基的化合物具有较强的去除作用, 而对脂类的 —C—C 和 C—Cl 等基团的去除效果差. 初沉池出水 SUVA 的减少也同样说明了其对污水中 DOM 去除的针对性(表1). 经生物处理后, 水样在 1 650、1 250 和 1 040 cm⁻¹ 三处峰强明显增加, 表明 A²/O 生物处理过程中产生了大量含芳香环、羧基和含 —C—O—C 的化合物, 结合图1可知这些化合物主要是该过程中产生的 SMP. 另外, A²/O 出水在 910 cm⁻¹ 处峰强响应略有减弱, 表明生物处理对脂类物质的有一定去除作用. 经滤布滤池处理后, 出水在 1 250 cm⁻¹ 和 910 cm⁻¹ 两处峰强均略有增加, 可能是由于过滤作用对大分子腐殖质类和疏水性 SMP 类物质的去除, 使得含羧基化合物和脂类响应相对增强, 图1中滤布滤池出水的腐殖质和 SMP 荧光响应减弱同样辅助证明了这一结论.

2.1.5 前体物的 ¹H-NMR 分析

¹H-NMR 谱图按化学位移通常分成4个区域, 分别代表脂肪烃上的质子和芳香烃上的质子, 依次为: 化学位移 0 ~ 1.6 代表甲基和亚甲基脂肪族物质; 化学位移 1.5 ~ 3.2 代表与芳香环相邻 α 位上甲基和亚甲基的质子, 以及与羰基、羧酸、酯类或氮

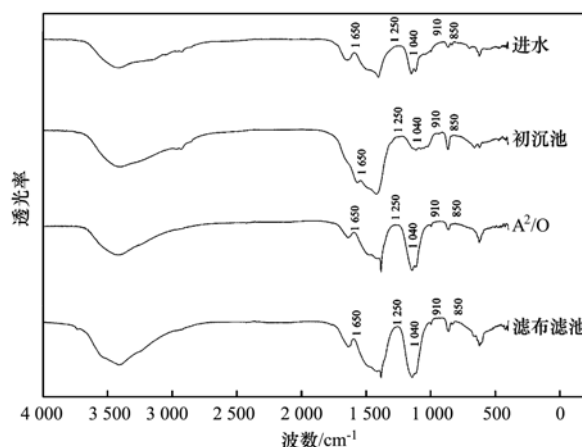


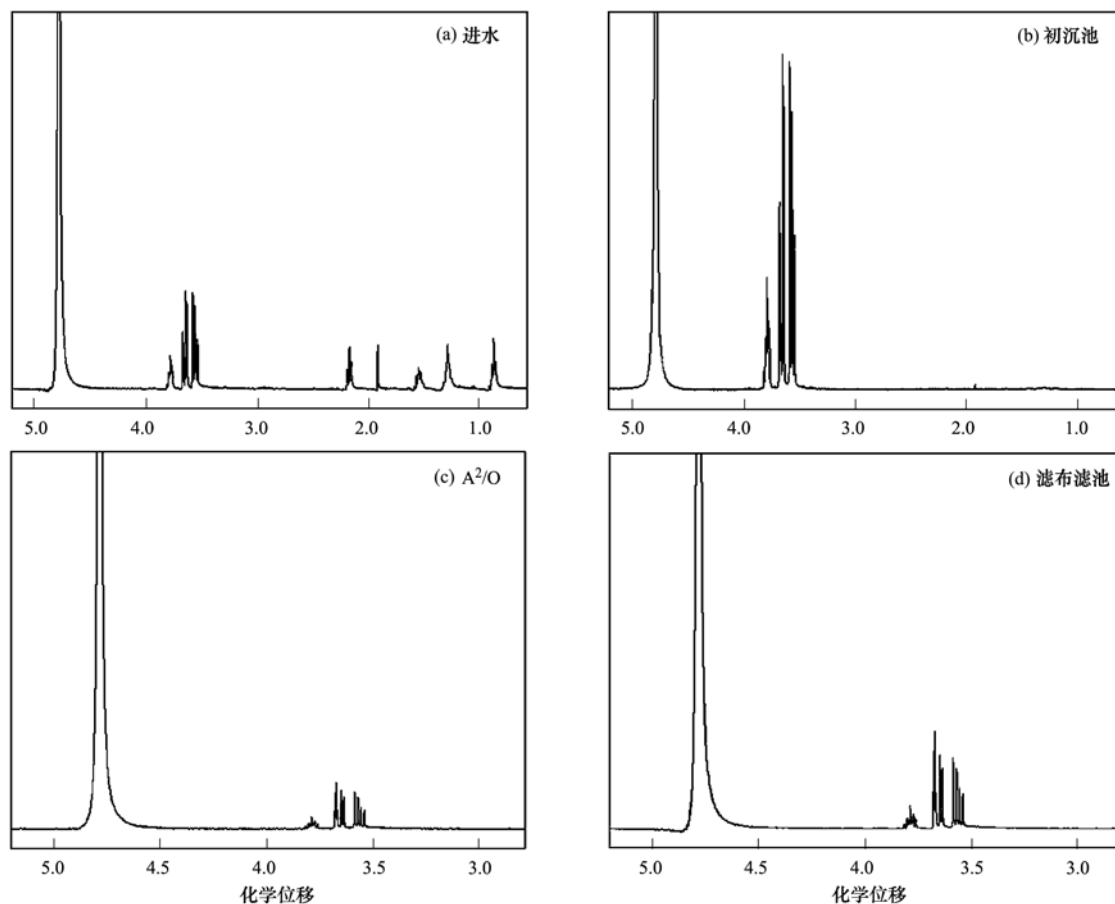
图2 污水再生过程中各沿程水样的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of water samples from wastewater regeneration processes

基酸相邻 α 位碳原子上的质子; 化学位移 3.2 ~ 4.3 代表羟基、酯类、醚类碳原子上的质子, 以及与氧原子或氮原子直接键合的甲基、亚甲基上的质子; 化学位移 6 ~ 8.5 代表包括苯醌、苯酚和含有氧原子的杂化芳香环在内的芳环上的质子^[25]. 污水再生过程中各工艺沿程有机物的 ¹H-NMR 分析如图3所示. 氘代试剂的出峰位置为化学位移 4.9 处. 生活污水在化学位移 0 ~ 1.6、化学位移 1.5 ~ 3.2 及化学位移 3.2 ~ 4.3 处均有明显的响应, 表明生活污水中前体物成分复杂, 以脂肪烃为主. 经初沉池处理后, 出水在化学位移 0 ~ 1.6 和化学位移 1.5 ~ 3.2 处强度明显减弱, 同时在化学位移 3.2 ~ 4.3 处强度大幅度增强, 表明该过程中含甲基和亚甲基的脂肪族物质及含芳香环的物质去除效率较高. 需要指出的是, 初沉池出水、倒置 A²/O 出水和滤布滤池出水的 ¹H-NMR 图谱响应具有相似的特征, 仅在响应强度上有所不同. 表明生物过程对含羟基或酯类、醚类的物质具有一定的针对性, 而滤布滤池基于“筛滤作用”的手段^[24], 对于官能团去除的针对性并不明显.

2.2 氯消毒条件下前体物的 DBPFP 变化

目前常见的 C-DBPs 主要有 THMs、HAAs、CH 和 HKs 等. THMs 和 HAAs 是发现最早、含量最高、研究最广泛的 C-DBPs, CH 和 HKs 是含量仅次于 THMs 和 HAAs 的 C-DBPs. 此外, 我国生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)^[28] 已对 THMs、HAAs 和 CH 的限值做了规定, 而 HK 虽尚未纳入饮用水水质规范, 但有研究表明 HK 可通过水解生成 THMs^[29]. 关于 N-DBPs, 目前的研究主要集中在 HANs、HNMs 和二甲基亚硝胺(NDMA)这3类 DBPs 上. HANs 是

图3 污水再生过程中各沿程水样的¹H-NMR谱图Fig. 3 ¹H-NMR spectra of water samples from wastewater regeneration processes

目前检测到生成量最高的 N-DBPs,在 WHO 中已对 4 种 HANs 限值做了明确规定^[30]. HNMs 的生成量仅次于 HANs,已被 US EPA 列入优先控制 DBPs 的最高等级^[31]. 而 NDMA 作为新兴的 N-DBPs,尽管其毒性较高,但生成量较少(通常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别),在本研究体系下对于 N-DBPs 的总体贡献不明显. 因此本研究选取 THMs、HAAs、CH 和 HKs 作为代表性 C-DBPs, HANs 和 HNMs 作为代表性 N-DBPs.

2.2.1 C-DBPFP 的变化

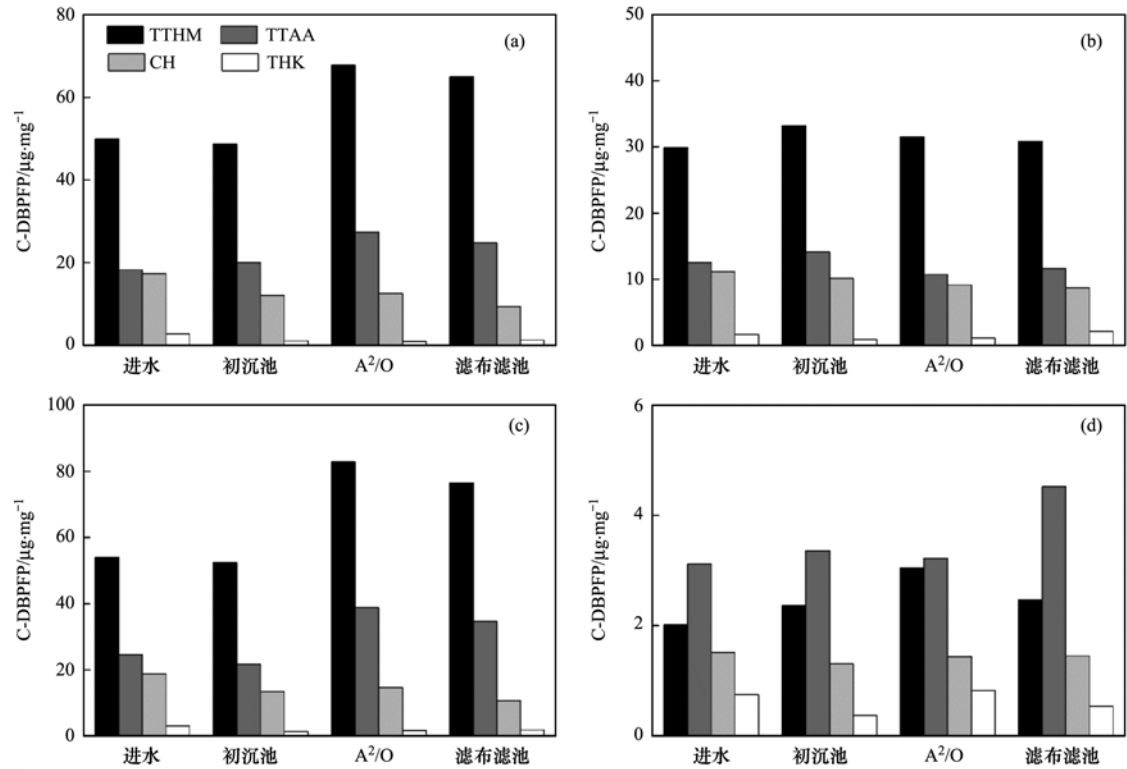
为进一步确定污水再生过程中 DBPs 前体物的变化,对各沿程水样及亲疏水性分离后组分的 C-DBPFP 进行了评价,结果如图 4 所示. 图 4(a) 为不同工艺沿程未分离水样的 C-DBPFP,由图可知,THMs 是主要的 C-DBPs,占总 C-DBPFP 的 56% 以上,其次为 HAAs,占总 C-DBPFP 的 20% 以上,此外还有部分 CH 和 HK 生成. 生活污水的 C-DBPFP 为 $88.29 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,其中 THMF 为 $49.91 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,HAAFP 为 $18.25 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 结合图 1 可知,生活污水中 C-DBPs 的前体物主要为腐殖质. 有研究表明,腐殖质含有大量的碳碳双键和芳香环,这类官能团

通常具有较高的卤代活性,能快速与消毒剂发生反应,生成大量 C-DBPs^[26]. 经初沉池处理后, C-DBPFP 略有减少,为 $81.80 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,其中 THMF 和 HAAFP 分别为 $48.66 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $20.04 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,说明沉淀处理能去除部分对 C-DBPs 具有较大贡献的前体物,即腐殖质. 经倒置 A²/O 生物处理后, C-DBPFP 大幅增加至 $108.52 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,与初沉池相比,增加了 32.66%,其中 THMF 和 HAAFP 分别增加至 $67.75 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $27.41 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 结合图 1 可知, A²/O 过程中 C-DBPFP 的增加主要是由于生物过程产生的 SMP. 研究表明, SMP 主要由小分子有机物构成,在氯化消毒过程中小分子有机物更易与消毒剂反应生成 DBPs^[32],因此,生物处理过程会通过 SMP 的累积而引起 C-DBPFP 的增加. 经滤布滤池处理后, C-DBPFP 略有减少,为 $100.43 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,其中 THMF 和 HAAFP 分别减少至 $64.96 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $24.78 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 结合图 1 可知,滤布滤池过程能够截留部分腐殖质和疏水性 SMP,从而降低 C-DBPFP.

图 4(b)~4(d) 分别为各工艺沿程不同亲疏水

性组分的 C-DBPFP. 结果表明, HPO 是主要的 C-DBPs 前体物, 可能是由于 HPO 通常含有较多的芳香族化合物和 SMP, 这类物质更易于生成消毒副产物^[3]. 进水中 HPI、HPO 和 TPI 的 C-DBPFP 分别为 55.25、100.29 和 7.40 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 经初沉池处理后, HPI 的 C-DBPFP 增加至 58.29 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 而 HPO 的 C-DBPFP 减少至 92.87 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, TPI 的 C-DBPFP 没有明显变化. 结合图 1 和表 2 可知, 沉淀过程基于 HPO 与水互斥的物理原理, 可以通过对部分具有疏水性的腐殖质的去除来改变前体物特性, 从而降

低 C-DBPFP. 经倒置 A²/O 生物处理后, HPI 的 C-DBPFP 减少至 52.46 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 而 HPO 的 C-DBPFP 大幅增加至 137.49 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 由此表明, 生物处理后 HPO 的变化是引起该过程 C-DBPFP 增加的主要原因. 结合图 1 和表 2 可知, 生物处理过程中会由于微生物活动产生大量 SMP, 从而促进 C-DBPs 的产生. 经滤布滤池处理后, HPI 和 TPI 的 C-DBPFP 没有明显变化, 而 HPO 的 C-DBPFP 减少至 123.74 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 说明滤布滤池截留了部分疏水性的 DBPs 前体物, 即 SMP.



(a) 未分离水样的 C-DBPFP; (b) 亲水性组分的 C-DBPFP; (c) 强疏水性组分的 C-DBPFP;
(d) 弱疏水性组分的 C-DBPFP; TTHM: 总 THMs; THAA: 总 HAAs; THK: 总 HK

图 4 市政污水处理过程中各阶段水样的 C-DBPFP

Fig. 4 C-DBPFP of water samples from wastewater regeneration processes

2.2.2 N-DBPFP 的变化

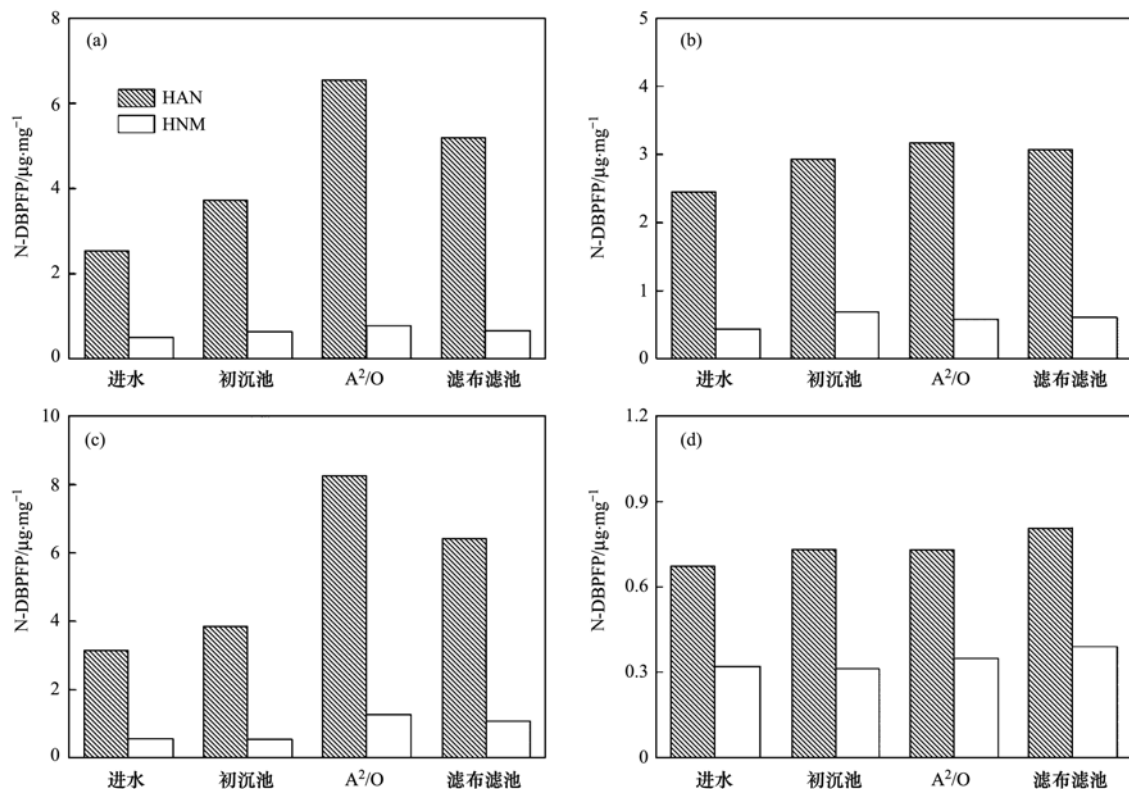
图 5 为各沿程原水及分离后水样的 N-DBPFP 的变化情况. 图 5(a) 为未分离水样的 N-DBPFP, 结果表明, HAN 是主要的 N-DBPs, 占总 N-DBPFP 的 83% 以上. 生活污水的 N-DBPFP 为 3.04 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 其中 HANFP 为 2.53 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 经沉淀处理后, N-DBPFP 略有增加, 为 4.34 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, HANFP 增加至 3.69 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 结合表 1 可知, 沉淀处理后 N-DBPFP 的增加可能是由于沉淀过程对 DOC 的大量去除, 导致了 DON/DOC 增加, 从而引起了 N-DBPFP 的增加. 有研究表明, DON/DOC 与 N-DBPFP 具有

较好的相关性, DON/DOC 越大, N-DBPFP 越高^[33,34]. 经倒置 A²/O 处理后, N-DBPFP 明显增加, 达到 7.32 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 其中 HANFP 增加至 6.51 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 生物处理过程中 N-DBPFP 的增加主要是由于该过程产生了大量的 SMP. 有研究表明, SMP 通常由蛋白质、多糖、核酸等含氮有机物构成^[35], 因此, SMP 的累积会导致 DON 的大幅增加, 从而引起 N-DBPFP 的增加. 经滤布滤池过滤处理后, N-DBPFP 减少至 5.86 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, 其中 HANFP 减少至 5.19 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 说明滤布滤池截留的部分疏水性 SMP 是重要的 N-DBPFP 前体物. 值得注意的是, 虽

然 N-DBPFP 远低于 C-DBPFP. 但研究表明,与 C-DBPs 相比,N-DBPs 具有更强的细胞毒性和基因毒性^[36],因此在再生水回用过程中关于 N-DBPFP 的管控不容忽视.

图 5(b)~5(d)分别为不同亲疏水性组分生成的 N-DBPFP. 结果表明,在生活污水中 HPO 和 HPI 是生成 N-DBPFP 的主要前体物,其 N-DBPFP 分别为 $3.69 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $2.88 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,而 TPI 对 N-DBPFP 贡献较小,生成的 N-DBPFP 仅为 $0.99 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. 经沉淀处理后,HPO 和 HPI 的 N-DBPFP 分别增加至 $4.37 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $3.60 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,而 TPI 的 N-DBPFP

没有显著变化. 由表 1 可知,沉淀处理后 HPI 和 HPO 的 N-DBPFP 增加主要是由于该过程中 DON/DOC 的增加. 经倒置 A²/O 生物处理后, HPI 和 TPI 的 N-DBPFP 均有小幅增加,分别为 $3.74 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $1.08 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,而 HPO 的 N-DBPFP 显著增加至 $9.53 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,结合图 1 和表 2 可知,这一变化主要是由于生物处理过程中产生的大量疏水性的 SMP. 经滤布滤池过滤处理后,HPI 和 TPI 的 N-DBPFP 分别为 $4.02 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和 $1.20 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,而 HPO 的 N-DBPFP 大幅减少至 $7.49 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$,说明深度处理能够截留部分疏水性的 N-DBPs 前体物,即 SMP.



(a) 未分离水样的 N-DBPFP; (b) 亲水性组分的 N-DBPFP; (c) 强疏水性组分的 N-DBPFP; (d) 弱疏水性组分的 N-DBPFP

图 5 市政污水处理过程中各阶段水样 N-DBPFP

Fig. 5 N-DBPFP of water samples from wastewater regeneration processes

3 结论

(1) 生活污水中 DBPs 前体物主要成分为腐殖质和脂肪烃,以 HPI 为主. 生成的主要 C-DBPs 为 THM 和 HAA,主要 N-DBPs 为 HAN.

(2) 一级处理(沉淀)基于 HPO 与水互斥的物理性能对疏水性腐殖质有较好的去除效果. 一级处理对腐殖质的去除会导致该过程出水的 C-DBPFP 降低,而 N-DBPFP 会由于 DON/DOC 的升高而略有增加.

(3) 二级处理(生物处理)对腐殖质和脂类均有

较好的去除效果,但会产生大量疏水性的 SMP. 二级处理中 SMP 的累积导致了该过程出水的 C-DBPFP 和 N-DBPFP 均呈现大幅增加.

(4) 深度处理(滤布滤池)能截留部分腐殖质和疏水性的 SMP. 深度处理对 SMP 的截留作用会导致出水 C-DBPFP 和 N-DBPFP 的降低.

参考文献:

- [1] 王俭龙. 城市污水再生处理过程消毒技术研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- [2] González O, Justo A, Bacardit J, *et al.* Characterization and fate of effluent organic matter treated with UV/H₂O₂ and ozonation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 402-408.

- [3] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2009, **30**(8): 2282-2287.
Sun Y X, Wu Q Y, Tian J, *et al.* Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater [J]. Environmental Science, 2009, **30**(8): 2282-2287.
- [4] Silva L K, Backer L C, Ashley D L, *et al.* The influence of physicochemical properties on the internal dose of trihalomethanes in humans following a controlled showering exposure[J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2013, **23**(1): 39-45.
- [5] Krasner S W, Westerhoff P, Chen B Y, *et al.* Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(8): 2911-2918.
- [6] Wang Z P, Zhang T. Characterization of soluble microbial products(SMP) under stressful conditions[J]. Water Research, 2010, **44**(18): 5499-5509.
- [7] Wu Q Y, Hu H Y, Zhao X, *et al.* Effects of chlorination on the properties of dissolved organic matter and its genotoxicity in secondary sewage effluent under two different ammonium concentrations[J]. Chemosphere, 2010, **80**(8): 941-946.
- [8] Cao N, Yang M, Zhang Y, *et al.* Evaluation of wastewater reclamation technologies based on *in vitro* and *in vivo* bioassays [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(5): 1588-1597.
- [9] Zhang L Q, Wang L, Zhang G, *et al.* Fouling of nanofiltration membrane by effluent organic matter: characterization using different organic fractions in wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(1): 49-53.
- [10] Tang S J, Wang Z W, Wu Z C, *et al.* Role of dissolved organic matters(DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **178**(1-3): 377-384.
- [11] 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. 259-281.
- [12] Bronk D A, Lomas M W, Glibert P M, *et al.* Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods [J]. Marine Chemistry, 2000, **69**(1-2): 163-178.
- [13] 张赛, 胡学斌, 古励, 等. 高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1038-1045.
Zhang S, Hu X B, Gu L, *et al.* Peroxidation of high algae-laden water by ozone: algae organic matter transformation and disinfection by-products formation [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1038-1045.
- [14] HJ 585-2010, 水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺滴定法[S].
- [15] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [16] Cai M Q, Zhang L Q, Feng L. Influencing factors and degradation behavior of propyphenazone and aminopyrine by free chlorine oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **244**: 188-194.
- [17] Ma H Z, Allen H E, Yin Y J. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent [J]. Water Research, 2001, **35**(4): 985-996.
- [18] USEPA Method 551, Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[S].
- [19] USEPA Method 552.3, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S].
- [20] 刘艳芳, 王启山, 岳尚超, 等. 基于疏水性能及相对分子质量分析消毒副产物前体物[J]. 给水排水, 2011, **37**(7): 128-132.
Liu Y F, Wang Q S, Yue S C, *et al.* Analysis of disinfection by-product precursors based on hydrophobicity and molecular weight [J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, **37**(7): 128-132.
- [21] 刘冰, 于鑫, 余国忠, 等. 污水中溶解性有机氯类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3156-3163.
Liu B, Yu X, Yu G Z, *et al.* Chlorination characteristic and disinfection by-product formation potential of dissolved organic nitrogen compounds in municipal wastewater [J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3156-3163.
- [22] Shin H S, Kang S T. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times [J]. Water Research, 2003, **37**(1): 121-127.
- [23] 傅学敏. 净水工艺过程中三氯乙醛控制技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [24] 陈积义, 邓小华. 滤布滤池在污水深度处理工程中的试验研究[J]. 给水排水, 2014, **40**(S1): 65-68.
Chen J Y, Deng X H. Pilot study on wastewater advanced treatment by using cloth media filter [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, **40**(S1): 65-68.
- [25] 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.
Guo J, Ma J. Characterization of isolated fractions of NOM from Songhua River [J]. Environmental Science, 2005, **26**(5): 77-84.
- [26] Liu B, Lin H R, Yu G Z, *et al.* Fate of dissolved organic nitrogen during biological nutrient removal wastewater treatment processes [J]. Journal of Environmental Biology, 2013, **34**(2 Spec No): 325-330.
- [27] Liu J L, Li X Y. Biodegradation and biotransformation of wastewater organics as precursors of disinfection byproducts in water [J]. Chemosphere, 2010, **81**(9): 1075-1083.
- [28] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [29] 江瑞, 黄璜, 吴乾元, 等. 再生水氯消毒过程中三氯丙酮生成特性及其前体物组成[J]. 给水排水, 2013, **39**(S1): 171-176.
- [30] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (4th ed.) [M]. Geneva: World Health Organization, 2011.

- [31] Woo Y T, Lai D, McLain J L, *et al.* Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**(S1): 75-87.
- [32] Liu J L, Li X Y, Xie Y F, *et al.* Characterization of soluble microbial products as precursors of disinfection byproducts in drinking water supply[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 818-824.
- [33] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a critical review and analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235-236**: 1-16.
- [34] Chuang Y H, Lin A Y C, Wang X H, *et al.* The contribution of dissolved organic nitrogen and chloramines to nitrogenous disinfection byproduct formation from natural organic matter[J]. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1308-1316.
- [35] Ma D F, Meng Y J, Xia C F, *et al.* Fractionation, characterization and C-, N-disinfection byproduct formation of soluble microbial products in MBR processes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **198**: 380-387.
- [36] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, *et al.* Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(2): 645-651.



CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)