环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

近20年来中国 $PM_{2.5}$ 污染演变的时空过程 …… 时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析 …… 郑庆锋, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气 $PM_{2.5}$ 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例 …… 刘威杰, 石明明, 程铖, 黎荧, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季 $PM_{2.5}$ 污染特征 …… 李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析 …… 周静博, 段菁春, 王建国, 杨鹏, 刘焕武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市 $PM_{2.5}$ 污染来源解析 …… 许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市 $PM_{2.5}$ 中砷污染特征 …… 石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段菁春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析 …… 易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节特征及来源解析 …… 孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节 $PM_{2.5}$ 稳定碳同位素特征分析 …… 闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估 …… 梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征 …… 王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨 …… 余益军, 孟晓艳, 王振, 周崴, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析 …… 杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响 …… 王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度 …… 鲁君, 胡磬遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析 …… 胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响 …… 庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比 …… 徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张昱, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素 …… 汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征 …… 沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例 …… 田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估 …… 陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估 …… 李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析 …… 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析 …… 汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益淼 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价 …… 王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟羊, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系 …… 李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响 …… 刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒锋, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮用水重金属暴露及健康风险精细化评估 …… 陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制 …… 吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代砷酸盐在介质上的吸附特征及机制 …… 廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(Ⅱ)吸附性能 …… 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征 …… 赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及耐性基因 …… 陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析 …… 赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控 …… 陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行 …… 李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液 …… 陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现 …… 刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下停曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响 …… 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价 …… 向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起炀, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征 …… 孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征 …… 张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征 …… 杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征 …… 宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化 …… 陈志浩, 覃云斌, 丁帮璟, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响 …… 王晶, 马丽娟, 龙泽华, 闵伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析 …… 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤砷空间分布及农作物砷富集特征 …… 陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征 …… 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响 …… 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响 …… 栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪艺凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应 …… 周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响 …… 蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89) 《环境科学》征稿简则(97) 信息(303, 329, 344)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响

刘宝明[1], 王夕希[1], 张晓夏[1], 顾艳芳[1], 李雨平[1], 阮文权[1,2,3], 缪恒锋[1,3,4*], 潘杨[4]
(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. 江苏省生物质能与减碳技术工程实验室,无锡 214122; 4. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心,苏州 215009)

摘要: 为探究饮用水处理过程中臭氧(O_3)对生物活性炭(BAC)中微生物及出水消毒副产物(DBPs)的影响,以饮用水小试装置的 O_3-BAC 工段开展研究,系统分析在不同 O_3 浓度下的水质变化,溶解性有机物(DOM)特征,微生物活性和 DBPs 产生情况. 结果表明,O_3 对 BAC 过滤的影响主要表现为提升微生物对 DOM 的利用效率,但 O_3 浓度过高会导致出水中蛋白质和微生物代谢产物(SMPs)等有机物增加. 当 O_3 浓度从 0 $mg \cdot L^{-1}$ 提升到 2.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时,BAC 中微生物存活率从 95.10% 降至 62.60%,但 O_3 将出水中难降解有机物转变为易生物降解物质,使得微生物活性提高了 62.52%,BAC 的生物过滤得到强化;当 O_3 浓度增加到 4.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时,微生物存活率降至 49.90%,同时微生物产生的蛋白质和 SMPs 增加,导致含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs)的生成浓度与不通 O_3 相比分别上升 41.93% 和 7.18%,大大增加水体潜在危险. 综上,合适 O_3 浓度有利于 O_3-BAC 对 DOM 的去除,O_3 浓度过高会导致 BAC 过滤效果变差并产生新的 DBPs 前体物.

关键词: 臭氧;生物活性炭(BAC);溶解性有机物;微生物;消毒副产物
中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0253-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201907102

Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent

LIU Bao-ming[1], WANG Xi-xi[1], ZHANG Xiao-xia[1], GU Yan-fang[1], LI Yu-ping[1], RUAN Wen-quan[1,2,3], MIAO Heng-feng[1,3,4*], PAN Yang[4]
(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Engineering Laboratory of Biomass Energy and Carbon Reduction Technology, Wuxi 214122, China; 4. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

Abstract: This study was carried out in the ozone (O_3) and biological activated carbon (BAC) section of a drinking water plant to investigate the effects of O_3 on microbial and effluent disinfection by-products (DBPs) in BAC during drinking water treatment. The water quality, dissolved organic matter (DOM) characteristics, microbial activity, and DBPs formation at different O_3 concentrations were analyzed. Results showed that the effect of O_3 on microorganisms is mainly that it increased the utilization efficiency of DOM. However, excessive O_3 increased the amount of organic matter such as protein and microbial metabolites (SMPs) in the effluent. When the O_3 concentration increased from 0 $mg \cdot L^{-1}$ to 2.0 $mg \cdot L^{-1}$, the survival rate of microorganisms in the BAC decreased from 95.10% to 62.60%. However, since O_3 transforms organic matter into a biodegradable substance, we found that microbial activity increased by 62.52% and that the biofiltration of the BAC was enhanced. When the O_3 concentration was further increased to 4.0 $mg \cdot L^{-1}$, the microbial survival rate decreased to 49.9% and the protein and SMPs produced by the microorganisms increased. This resulted in an increased formation of carbon-containing DBPs (C-DBPs) and nitrogen-containing DBPs (N-DBPs) by 41.93% and 7.18%, respectively. In summary, an appropriate dosage of O_3 was beneficial for removing DOM by O_3-BAC, but we found that an excessive O_3 concentration caused the formation of new DBPs precursors.

Key words: ozone; biological activated carbon (BAC); dissolved organic matter; microorganism; disinfection by-products

生物活性炭(biological activated carbon, BAC)工艺作为水处理的深度处理技术,由于其具有高效低成本、无二次污染的优点,在各污水深度处理特别是饮用水处理领域应用广泛[1,2]. 在饮用水深度处理过程中,通常会采用臭氧(O_3)氧化和 BAC 组成 O_3-BAC 工艺来强化对常规污染物(比如溶解性有机碳,DOC)和特征污染物(比如药品和个人护理用品,PPCPs)的去除效果[3,4]. O_3 氧化除了能够去除部分 DOC 外,还能通过降解水中难降解有机物和有毒有害物质从而大幅度提高其可生化降解能力;BAC 可以通过活性炭吸附(AC)和生物降解的协同作用,进一步去除 O_3 氧化降解产物,达到深度处理的目的[5~8].

饮用水在进入管网前,通常采用氯化或氯胺化消毒的方式来保证其在管网和龙头出水的生物安全性,由此产生的氯消毒副产物(Cl-DBPs)是目前大家关注的热点问题之一. 有研究发现,给水中的溶解

收稿日期: 2019-07-11; **修订日期**: 2019-07-31
基金项目: 江苏省环境科学与工程重点实验室开放基金项目(Zd20170X)
作者简介: 刘宝明(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程,E-mail:1341101718@qq.com
* 通信作者,E-mail:hfmiao@jiangnan.edu.cn

性有机物(DOM)是典型的消毒副产物(DBPs)前体物[9,10]. O_3-BAC 深度处理工艺可改变 DOM 的存在形式和水平,进而影响后续消毒时 DBPs 的生成量[11~13]. O_3-BAC 工艺通过降解和去除 DOM,进一步降低三氯甲烷(THMs)和卤代乙酸(HAAs)等含碳消毒副产物(C-DBPs)以及部分含氮消毒副产物(N-DBPs)的生成. 但是,由于 O_3 氧化对 DBPs 前体物的转化亦会导致出水氯消毒过程中亚硝胺(比如亚硝基二甲胺,NDMA)的增加. 另外,基于 O_3 超强的杀菌效果,其会导致微生物(比如藻类)细胞壁破坏而释放出胞内有机物(IOM),进而影响 DBPs 的产生[14~16]. 综上,O_3 会对 BAC 出水中 DBPs 的生成造成影响,目前针对 O_3 氧化对 DBPs 前体物影响的研究主要集中在其作为预氧化工艺对于藻细胞的影响,而对 BAC 中微生物的影响以及其对 DBPs 生成贡献的研究较少.

本文以 O_3 浓度对 O_3-BAC 系统中微生物以及出水 DBPs 影响为研究目的,系统分析 BAC 出水水质和 DOM 特征、BAC 上微生物凋亡和微生物活性,探究 O_3 对 BAC 中微生物的影响,并通过对出水中 DBPs 生成特征分析,评估 O_3 影响下 BAC 对 DBPs 的生成贡献.

1 材料与方法

1.1 实验装置以及进水水质

以实验室长期稳定运行的饮用水处理小试装置为研究对象. 采用混凝沉淀-砂滤-O_3-BAC 为处理工艺,工艺流程如图 1 所示. 混凝剂为聚合氯化铝,投加量为 20 mg·L^{-1},水力停留时间为 30 min. 砂滤池滤料采用粒径 2~4 mm 石英砂,水力停留时间为 7 min. O_3 发生器(D72070,ANSEROS,德国)以纯氧为气源,利用钛板微孔曝气头进行曝气,水力停留时间 10 min. BAC 采用柱状活性炭为滤料,水力停留时间 12 min. BAC 后氯消毒采用外加次氯酸钠(NaClO)溶液的方式.

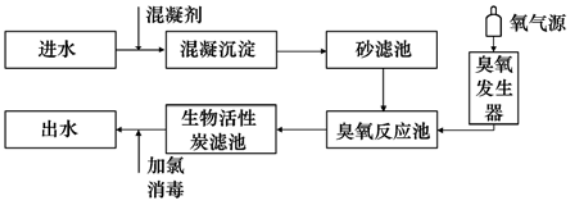

图 1 饮用水处理工艺流程示意

Fig. 1 Process diagram of drinking water treatment

以太湖贡湖湾(无锡)水源地源水为进水,水质基本指标如表 1 所示,进水水质可达地表水环境质量的Ⅲ类标准(GB 3838-2002). 常规采集进水、混凝沉淀池出水、砂滤出水、O_3 接触柱出水以及 BAC 柱出水对反应器稳定性进行考察,运行时间为 6 个月,采样频率为每天检测 1 次. 重点分析 O_3-BAC 工艺沿程的进出水、微生物及其 DBPs 情况,采样频率为每周 1 次.

表 1 进水水质参数

Table 1 Water quality parameters of influent

参数	最小值	最大值	平均值±标准差
DOC/mg·L^{-1}	8.97	13.05	11.01±2.04
总氮(TN)/mg·L^{-1}	0.97	1.36	1.17±0.19
氨氮(NH_4^+-N)/mg·L^{-1}	0.55	0.82	0.69±0.14
硝态氮(NO_3^--N)/mg·L^{-1}	0.21	0.24	0.23±0.01
亚硝态氮(NO_2^--N)/mg·L^{-1}	0.00	0.01	0.01±0.01
pH	7.18	7.32	7.23±0.13
UV_{254}/cm^{-1}	0.11	0.21	0.15±0.02
SUVA/L·(m·mg)$^{-1}$	1.28	1.61	1.35±0.03

1.2 实验方法

1.2.1 实验设置

本研究采用连续运行的方式,前期在 O_3 浓度为 0.5 mg·L^{-1} 的条件下运行,期间 BAC 运行效率稳定,系统出水可达到生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006). 研究期间,改变 O_3 浓度为 0(不投加)、0.5、2.0 和 4.0 mg·L^{-1},在改变运行条件(O_3 浓度)并稳定运行 7 d 后开始采样,考察其对 BAC 系统和出水 DBPs 的影响.

1.2.2 加氯消毒实验

根据文献[17,18]中描述的方法对采集的水样进行 DBPs 生成实验. 采用 NaClO(2 000.00 mg·L^{-1})为消毒剂,黑暗条件下在 200 mL 带有聚丙烯螺纹盖的玻璃瓶中恒温[(20±1)℃]培养 24 h,用 2.0 mmol·L^{-1} 磷酸盐缓冲液维持恒定 pH(7±0.02). 消毒剂投加量(以 Cl_2 计)根据下式计算:

$$Cl_2 = 3 \times DOC + 7.6 \times NH_4^+\text{-}N + 10 \quad (1)$$

式中,Cl_2, DOC 和NH_4^+-N的单位均为mg·L^{-1}.

24 h 结束后,用抗坏血酸溶液终止反应,收集样品用于 DBPs 测定.

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标测定

根据文献[19]进行常规指标测定. DOC 采用总有机碳分析仪(TOC-VCPH,岛津,日本)测定;NH_4^+-N采用纳氏试剂分光光度法测定;UV_{254}采用紫外分光光度计(TU1810,北京普析,中国)测定;SUVA 由公式:SUVA = UV_{254} × 100/DOC 计算;余氯采用 *N*, *N*-二乙基对苯二胺分光光度法测定;O_3 浓度采用碘量法测定[20].

1.3.2 三维荧光光谱(3D-EEM)测定

测定前将水样稀释至相同 DOC 浓度,用超纯水作为对照,利用荧光光谱仪(F-7000 FL,日立,日本)

表征各工艺沿程出水的荧光特征. 荧光区域积分法(FRI)对 3D-EEM 光谱进行定量[21]. 所有光谱去除拉曼峰进行标准化,并且去除超纯水空白. 每个荧光区域积分标准体积用下列公式计算:

$$\varphi_{i,n} = \mathrm{MF}_i \int E_x \int E_m I(\lambda E_x \lambda E_m)\, \mathrm{d}\lambda E_x \lambda E_m \quad (2)$$

$$P_{i,n} = \varphi_{i,n}/\varphi_{T,n} \times 100\% \quad (3)$$

式中,$\varphi_{i,n}$代表荧光区域 i 的积分标准体积;λE_x 代表激发波长;λE_m 代表发射波长;$I(\lambda E_x \lambda E_m)$代表对应激发发射波长的荧光强度;$P_{i,n}$代表 i 区域标准积分体积占总标准体积的比例;MF_i 代表倍增系数,等于积分区域体积与区域激发发射面积比值的倒数.

1.3.3　DOM 的 LC-OCD 测定

DOM 分子量采用高性能尺寸排阻色谱与单流多检测器系统(HPSEC-SSMD)测定. 根据文献[22,23]的方法,并根据仪器实际参数条件进行调整:首先,水样过滤后稀释至相同 DOC 浓度;其次,将 0.35 μL 硫酸钠溶液(0.014 g·mL^{-1})加到 1 mL 水样中以调节离子强度;最后,在进样量为 1 mL、流动相为 pH 6.8 的磷酸盐缓冲液和流速为 1.1 mL·min^{-1}色谱条件下进行分析. 测定结果采用 OriginPro 2017 绘制后,计算不同分子量区间的相对面积占比.

1.3.4　流式细胞仪分析

BAC 中的微生物提取采用文献[24]的方法,从距离 BAC 柱顶以下 10 cm 处采集 BAC 颗粒,称取湿重质量为 5.00 g 的 BAC 颗粒,使用 pH 7.5 的磷酸盐缓冲液冲洗 3 次得菌悬液. 采用异硫氰酸荧光素和碘化丙啶染色后,通过流式细胞仪(Accuri C6,BD,美国)对细胞凋亡进行表征. 采集的数据用 Flow X 软件进行分析.

1.3.5　三磷酸腺苷(ATP)测定

BAC 中的微生物提取同 1.3.4 节,同时采集 BAC 出水. ATP 的测定采用文献[24]的方法处理,ATP 荧光检测计(Promega GloMax 20/20,CA,美国)测发光度. 为进一步区分总 ATP 和游离 ATP,将样品通过 0.10 μm 无菌过滤器过滤,取滤液再次测定,测定结果为游离 ATP,胞内 ATP 为总 ATP 与游离 ATP 的差值.

1.3.6　DBPs 测定

氯消毒后水样中的三卤甲烷(THMs)、水合氯醛(CH)、卤代酮(HKs)、三卤硝基甲烷(THNMs)和卤代乙腈(HANs)经甲基叔丁基醚(MTBE,Sigma,美国)萃取后,根据 EPA 551.1 方法进行分析[25];卤乙酸(HAAs)经甲醇衍生化后,根据 EPA 552.3 方法进行分析[26]. 分析仪器为配备电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪(GC 2010,岛津,日本),色谱柱采用美国安捷伦 HP-5 柱(长度 30 m,内径 0.25 mm,膜厚度为 0.25 μm).

2　结果与讨论

2.1　不同 O_3 浓度条件下沿程水质

对不同的 O_3 浓度条件下沿程出水的 DOC 和 SUVA 进行测定,结果如图 2 所示. 和进水相比,经混凝沉淀、砂滤和无 O_3 的 BAC 过滤出水中 DOC 降低 17.85%、35.79% 和 44.12%,SUVA 降低23.21%、29.76% 和 59.52%,这与之前多数研究结果一致[27~29]. DOC 一般用来表征含碳溶解性有机物含量,SUVA 用以表示水体中的芳香族、疏水性和高分子量有机物的含量[30]. 在 O_3 浓度为 0.5 mg·L^{-1}和 2.0 mg·L^{-1}的条件下,经过 BAC 过滤后 DOC 去除率达到 60.77% 和 72.46%,SUVA 去除率分别达到 75.60% 和 88.10%,在 O_3 浓度为 2.0 mg·L^{-1}的条件去除效果最佳. 这可能是 O_3 将水中难降解的有机物氧化为易于生物降解的有机物,同时 O_3 通入后增加了水中溶解氧含量,提高了微生物的活性,为生物降解活动提供有利条件[31]. 当 O_3 提高到 4.0 mg·L^{-1}时,BAC 过滤对 DOC 的去除率降至 52.60%,SUVA 的去除率降至 72.02%. 这可能是进入 BAC 的残余 O_3 浓度过高,对微生物的降解产生抑制作用,同时 O_3 的强氧化性也可能会损伤细胞,导致细胞内物质的释放,这可能是 BAC 出水中 DOC 和 SUVA 与 O_3 出水相比升高的原因之一.

2.2　不同 O_3 浓度对 BAC 出水中 DOM 的影响

2.2.1　DOM 的 3D-EEM 分析

不同 O_3 浓度条件下 O_3 和 BAC 出水荧光特征如图 3 所示. 在无 O_3 的条件下,O_3 出水(同砂滤出水)荧光区域主要由蛋白类物质(区域Ⅰ)、富里酸类(区域Ⅱ)、微生物代谢产物及其类似物(SMPs)(区域Ⅲ)和腐殖酸类(区域Ⅳ)等物质构成,利用区域积分法对荧光区域进行计算,4 种荧光物质分别占总荧光区域的 37.54%、28.43%、6.41% 和 27.62%. 经过 BAC 过滤之后,4 种物质的荧光强度分别降低 18.51%、75.21%、38.75% 和 27.42%,表明 BAC 对水中的特征有机物有一定的去除能力. 但代表蛋白质类的荧光组分与 O_3 出水相比仅下降了 18.51%,表明水中难降解有机物和亲水性物质(蛋白类物质)无法在 BAC 过程中得到高效去除,这可能是 BAC 在不通 O_3 条件下 DOC 去除效果一般的原因. 在 O_3 浓度为 0.5、2.0 和 4.0 mg·L^{-1}条件下,O_3 出水的总荧光强度与无 O_3 相比分别降低

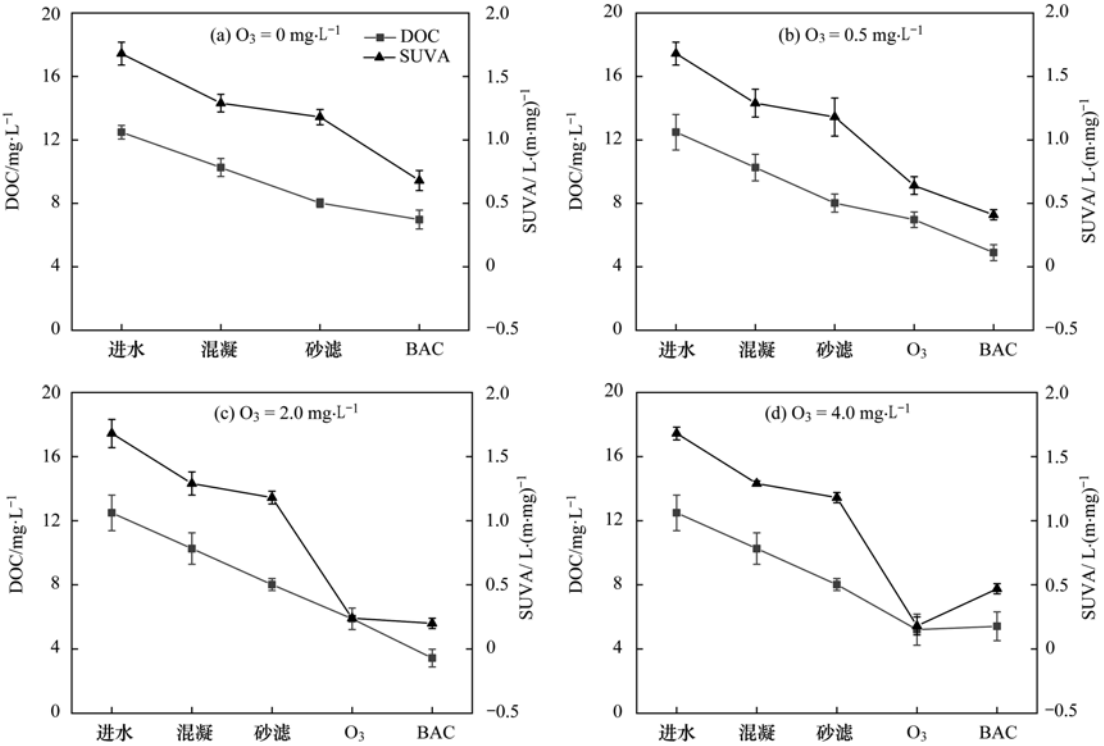

图 2 不同 O_3 浓度条件下沿程出水的 DOC 和 SUVA 变化

Fig. 2 DOC and SUVA variations of the section effluents under conditions of different O_3 dosages

54.89%、72.84% 和 88.64%,表明水中的特征有机物在 O_3 条件下可以得到高效去除.

在 O_3 为 0.5 mg·L^{-1} 和 2.0 mg·L^{-1} 的条件下,BAC 出水中蛋白类物质、腐殖酸类和 SMPs 等物质的总荧光强度进一步降低 42.49% 和 31.72%. 这可能是 O_3 的强氧化性分解水中有机物,使水中多数有机物得到充分降解或易于降解,进而易被微生物生命活动利用[32]. 然而在 O_3 为 4.0 mg·L^{-1} 的条件下,BAC 出水中荧光强度增加,其中代表蛋白质和 SMPs 的荧光强度分别增加了 46.23% 和 63.72%,这与 SUVA 的变化趋势一致. 该部分研究结果表明,过高 O_3 浓度下 BAC 会释放蛋白质和 SMPs 到水中.

2.2.2 DOM 的 LC-OCD 分析

对 O_3-BAC 出水中的 DOM 进行 LC-OCD 分析,结果如图 4 所示. 根据 OCD 图的保留时间和已知分子量标线可以将 DOM 划分为不同分子量级,结合 EEM 图对 OCD 图(峰 A、B、C 和 D)进行解析. 峰 A 主要是相对分子质量大于 100×10^3 的有机物,这部分一般由大分子腐殖质类物质组成,峰 B 表示的是相对分子质量 $30\times10^3\sim100\times10^3$ 之间的有机物,此类物质成分复杂,主要包括腐殖质类分解产物;峰 C 主要是相对分子质量为 $1\times10^3\sim30\times10^3$ 类有机物,主要包括蛋白质类以及 SMPs 类物质;峰 D 以及之后的物质相对分子质量小于 1×10^3,此类物质含有较低的芳香性,多为饱和小分子有机酸类物质;UVD 图谱表示 254 nm 处的紫外吸收成分(芳香和不饱和结构)[23].

对 OCD 数据进行面积积分,在 0.5、2.0 和 4.0 mg·L^{-1} O_3 条件下,与不通 O_3 出水(同砂滤出水)相比[图 4(a)],代表腐殖质类有机物(峰 A)的峰面积分别降低了 27.94%、37.15% 和 45.00%;代表腐殖质类分解产物(峰 B)的峰面积分别降低 34.63%、29.72% 和 52.69%;代表蛋白质类以及 SMPs 类物质(峰 C)的峰面积分别降低 59.53%、67.23% 和 71.14%. 同时在 UVD 图谱中发现经 O_3 氧化后出水的紫外吸收组分大幅度降低,该研究结果表明 O_3 降解水中有机物,使水中大分子有机物降解转变为小分子物质,降解后产物多为饱和亲水性酸类. 在 0.5 mg·L^{-1} 和 2.0 mg·L^{-1} 的 O_3 条件下的 BAC 出水中[图 4(b)],三类有机物(峰 A、峰 B 和峰 C)进一步表现出不同程度降低. 其中在 2.0 mg·L^{-1} 的 O_3 条件下,BAC 对 DOM 去除达到最佳,代表腐殖质类(峰 A)、腐殖质类分解产物(峰 B)和蛋白质及 SMPs 类有机物(峰 C)的峰面积与不通 O_3 的 BAC 出水相比降低 35.26%、62.82% 和 76.92%,该部分表明难降解的 DOM 经过 O_3 氧化后变得易生物降解. 但 O_3 浓度为 4.0 mg·L^{-1} 时,BAC 出水中代表蛋白质及 SMPs 类物质(峰 C)的峰面积与不通 O_3 相比上升 188.12%,这一趋势与三维荧光数据一致,进一步证明了过高 O_3 浓度会导致 BAC 释放蛋白质以

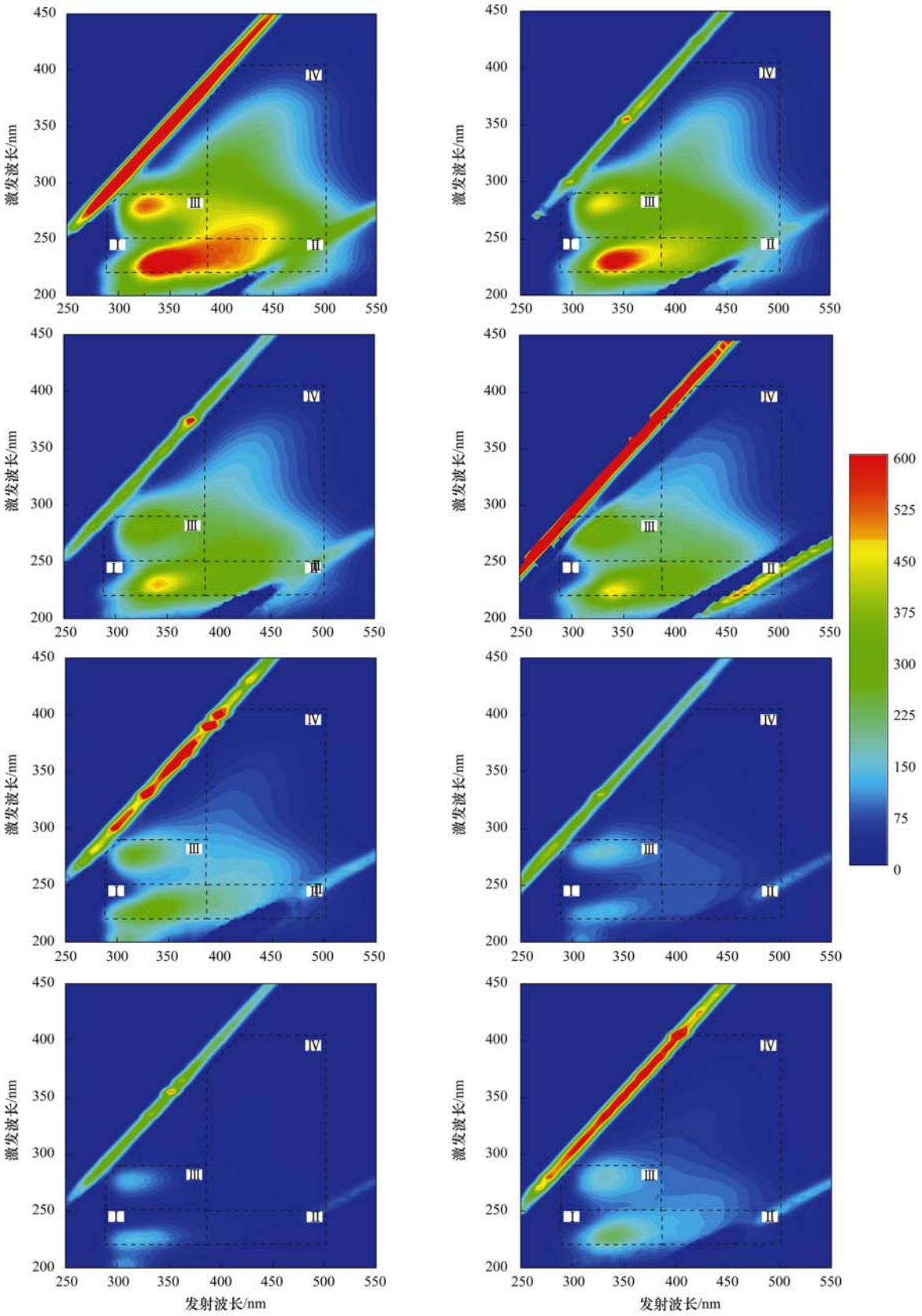

图 3　不同 O_3 浓度条件下 O_3 和 BAC 出水 EEM 特征

Fig. 3　EEM characteristics of O_3 and BAC effluents under conditions of different O_3 dosages

及 SMPs 类有机物到水体中.

2.3　不同 O_3 浓度对 BAC 中微生物的影响

上述分析可知,高浓度 O_3 导致 BAC 过滤效果变差,BAC 出水中 SMPs 类和蛋白质类大分子物质增加. 为分析其原因,本部分进一步针对 BAC 柱中微生物凋亡及其活性进行分析.

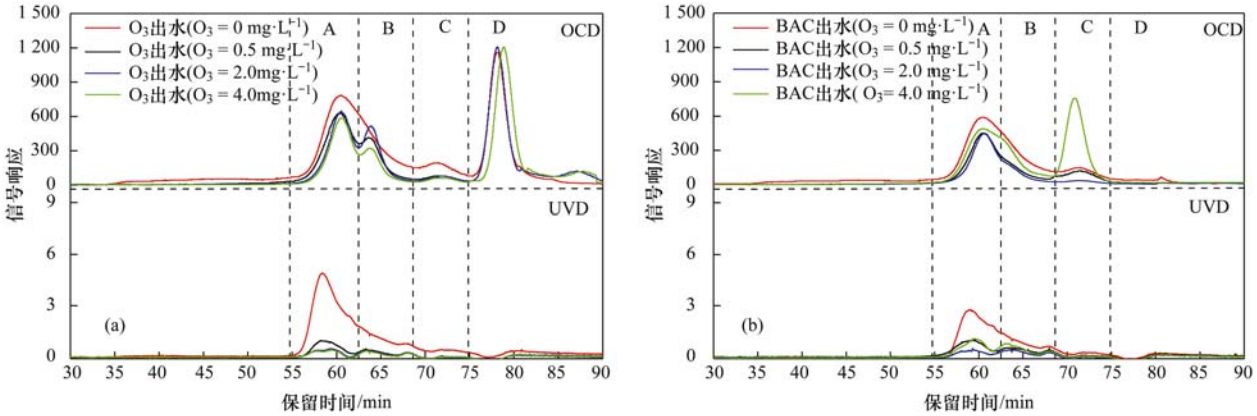

图 4 不同 O_3 浓度条件下 O_3 和 BAC 出水 LC-OCD 分析

Fig. 4 LC-OCD analysis of O_3 and BAC effluents under conditions of different O_3 dosages

2.3.1 不同 O_3 浓度对 BAC 中微生物凋亡的影响

对不同 O_3 浓度下 BAC 上的微生物凋亡特征进行分析,结果如图 5 所示. 根据两种染色剂的荧光强度,将图内细胞划分为第一象限(上右象限,UR)表示晚期凋亡及死亡细胞,第二象限(上左象限,UL)表示碎片及损伤细胞,第三象限(下左象限,LL)表示正常细胞,第四象限(下右象限,LR)为早期凋亡细胞. 在无 O_3 的条件下,BAC 上微生物的存活率为 95.10%,在 0.5、2.0 和 4.0 mg·L^{-1}的 O_3 条件下,BAC 上微生物的存活率分别降至 76.00%、62.60% 和 49.90%,这表明 O_3 会灭活部分 BAC 上的微生物,这可能会减弱 BAC 的过滤效果. 但 O_3 浓度为 2.0 mg·L^{-1}时,BAC 的过滤效果反而提高,这可能是微生物活性增加强化了生物过滤.

2.3.2 不同 O_3 浓度对 BAC 中微生物活性的影响

为验证 O_3 浓度对微生物活性的影响,对 BAC

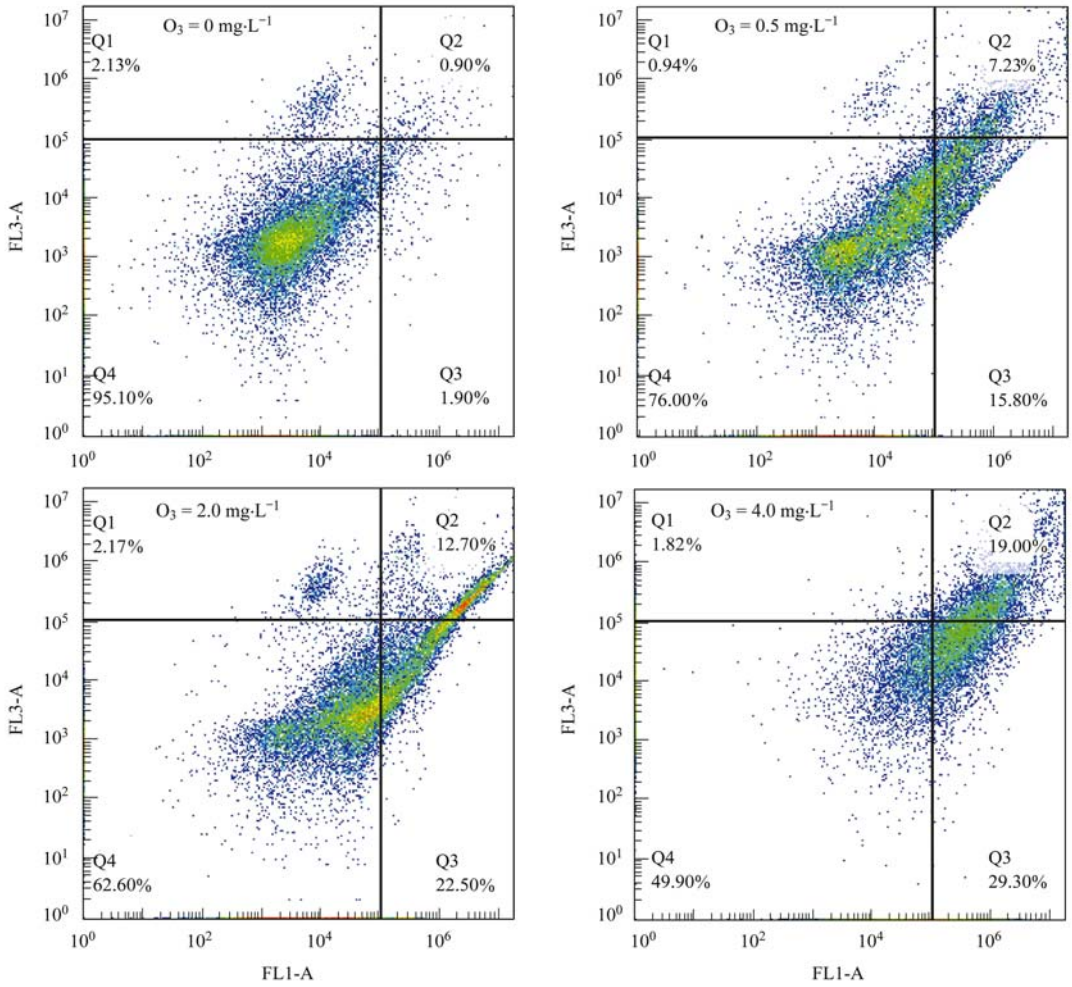

图 5 不同 O_3 浓度条件下 BAC 中微生物凋亡情况

Fig. 5 Microbial apoptosis of BAC under conditions of different O_3 dosages

中微生物及出水中的 ATP 进行测定，结果如图 6 所示. O_3 浓度为 2.0 mg·L^{-1}时，BAC 上的 ATP 相比无 O_3 时提高 62.52%，这可能是 O_3 将水中难降解的有机物氧化为易于生物降解的有机物，同时 O_3 通入后增加了水中溶解氧含量，提高了微生物的活性，为生物降解活动提供有利条件[31]. 结合图 3 中发现 BAC 出水中 EEM 总荧光强度减弱（31.72%），BAC 对腐殖质分解产物和蛋白质及 SMPs 类有机物降解率增加（61.03% 和 47.34%），这进一步证明适宜 O_3 浓度可以提高微生物活性，提升 BAC 的降解能力. 但 O_3 浓度为 4.0 mg·L^{-1}时，BAC 上 ATP 浓度降低了 17.99%，且有占比 56.16% 的 ATP 属于游离 ATP；测定 BAC 出水中 ATP，在 4.0 mg·L^{-1}的 O_3 条件下，BAC 出水中 ATP 含量与 2.0 mg·L^{-1}相比增加了 76.00%. 一般游离 ATP 表示外来因素导致微生物释放出的胞外 ATP[33,34]，过高的 O_3 使 BAC 上微生物细胞受损甚至失活，同时微生物在 BAC 载体上的附着能力减弱，出水中的 ATP 浓度升高；同时在 BAC 出水的 EEM 表征中发现代表蛋白质（区域Ⅰ）和 SMPs 类（区域Ⅲ）荧光强度分别增加 46.23% 和 63.72%，这表明过高 O_3 浓度不仅导致微生物活性降低，同时微生物细胞受损甚至失活释放出有机物，导致 BAC 出水中蛋白质和 SMPs 物质增加.

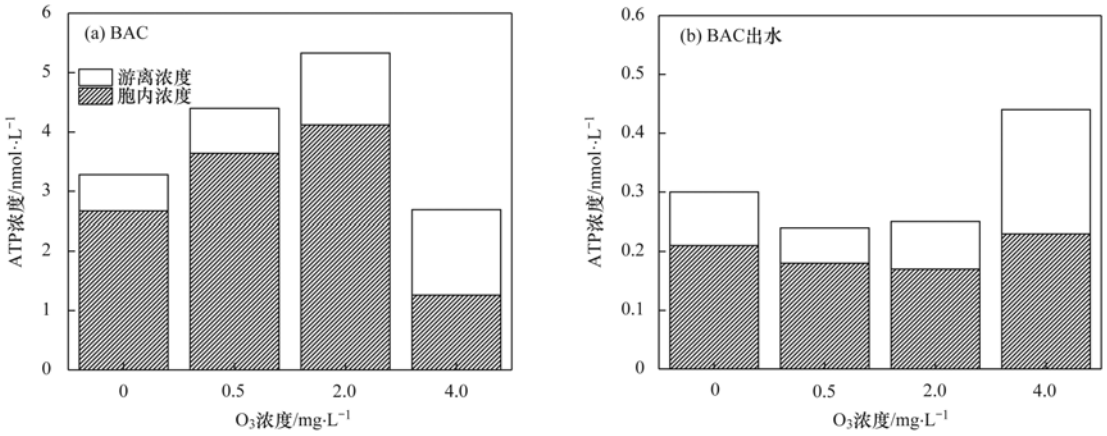

图 6　不同 O_3 浓度条件下 BAC 和 BAC 出水的 ATP 特征

Fig. 6　ATP characteristics of BAC and BAC effluent under different O_3 dosages

2.4　不同 O_3 浓度下 BAC 对 DBPs 生成的影响

对不同 O_3 浓度下 BAC 出水进行加氯消毒，探究 O_3 对 BAC 过滤后 DBPs 生成的影响，结果如图 7 所示. 图 7(a) 为进水和不同 O_3 浓度下 BAC 出水的 C-DBPs 生成特征，从中可知，进水（同砂滤出水）中 C-DBP 的生成浓度为 190.19 μg·L^{-1}，其中 THMs 是主要的 C-DBPs，占总 C-DBPs 生成浓度的 45.69%，其次是 HAAs，占比 22.94%，另外还有 CH 和 HKs 生成（分别占比 17.44% 和 13.94%）. 有研究表明 C-DBPs 的前体物主要为腐殖质类大分子物质，O_3 可以将腐殖质等大分子物质氧化分解成小分子量物质，这更易被微生物降解[3,7,15]. 与不通 O_3 相比，O_3 浓度为 0.5 mg·L^{-1}和 2.0 mg·L^{-1}条件下，BAC 出水中 C-DBPs 生成浓度进一步降低. 其中在 O_3 浓度为 2.0 mg·L^{-1}条件下 BAC 出水中 C-DBPs 的生成浓度最低，降至 115.58 μg·L^{-1}. 结合图 3 中 2.0 mg·L^{-1} O_3 浓度下 BAC 出水中代表腐殖质的荧光区域（区域Ⅳ）荧光强度进一步降低 93.24%，说明合适 O_3 浓度下 O_3-BAC 可以去除部分对 C-DBPs 具有贡献的前体物，如腐殖质等来降低 C-DBPs 的生成. 但在 O_3 浓度为 4.0 mg·L^{-1}条件下，BAC 出水中 C-DBPs 生成浓度与不通 O_3 相比增加 41.93%，其中 THMs 和 HAAs 生成浓度分别增加 17.41% 和 27.35%. 结合图 4 可知，BAC 出水中代表蛋白质及 SMPs 类物质（峰 C）与不通 O_3 相比增加 188.12% 可能是出水中 C-DBPs 生成浓度增加的原因. DOM 氯化消毒过程中除腐殖质外，SMPs 和蛋白质类有机物中的小分子物质也易与消毒剂反应生成 DBPs[35,36]. 该部分研究表明 O_3 浓度过高，BAC 释放导致蛋白质及 SMPs 类物质会导致 C-DBPs 生成浓度增加.

图 7(b) 为进水和不同 O_3 浓度下 BAC 出水的 N-DBPs 生成特征，从中可知，进水（同砂滤出水）中 N-DBPs 的生成浓度为 38.15 μg·L^{-1}，其中以 HANs 为主（30.75 μg·L^{-1}），占比 80.60%. 研究发现，富含芳香性和脂肪族的蛋白质是 HANs 的重要前体物，除此之外，氯化过程中腐殖质类物质也会参与 HANs 的形成[35]. 在 O_3 浓度为 0.5 mg·L^{-1}和 2.0 mg·L^{-1}条件下，BAC 出水中 HANs 生成浓度与不通 O_3 相比分别降低 44.18% 和 60.08%. 以 2.0 mg·L^{-1} O_3 浓度下 HANs 生成浓度最低，同时在图 3

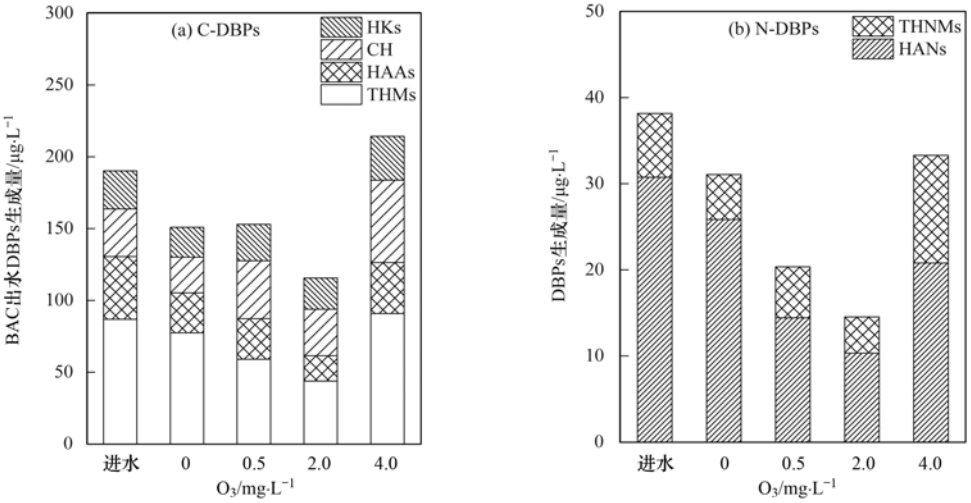

图 7 进水和不同 O_3 浓度下 BAC 出水中 DBPs 的生成特征

Fig. 7 Formation characteristics of DBPs in influent and BAC effluent under different O_3 doses

发现,经过 O_3 氧化后,BAC 出水中腐殖质和蛋白质类有机物分别降低了 93.24% 和 76.43%,这表明适宜 O_3 浓度可以降低 BAC 出水中 N-DBPs 前体物(蛋白质等). 但在 O_3 浓度为 4.0 $mg \cdot L^{-1}$ 条件下,BAC 出水中 THNMs 生成浓度与不通 O_3 相比增加 139.92%,这可能是 BAC 出水中类蛋白质和 SMPs 的增加导致. 微生物产生的 SMPs 类有机物中富含多糖和核酸,而微生物细胞受损释放的胞内有机物富含多糖和蛋白质等,这些富氮有机物易与消毒剂结合生成 DBPs[36,37]. 结合图 3 和图 6 可知,高浓度 O_3 条件下,BAC 上的微生物受损,产生芳香蛋白质和类 SMPs 是 THNMs 生成浓度增加的原因之一. 综上研究表明过高 O_3 浓度会导致富氮有机物累积,进而增加 N-DBPs 生成.

3 结论

(1) O_3 对 BAC 上微生物的影响主要是难生物降解的大分子有机物氧化为易生物降解的小分子有机物,改变微生物对 DOM 的利用效率;过高的 O_3 浓度会导致微生物释放蛋白质及 SMPs 等大分子有机物质.

(2) 在 O_3-BAC 中,O_3 会导致一部分微生物凋亡,但合适的 O_3 浓度会增加微生物活性,强化生物过滤;O_3 浓度过高(4.0 $mg \cdot L^{-1}$)会降低微生物活性(17.99%),导致 BAC 过滤效果变差.

(3) O_3 浓度 2.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时,O_3-BAC 工艺处理效果达到最佳,BAC 出水中 DBPs 生成浓度最低;但过高的 O_3 浓度下 BAC 中微生物释放的 SMPs 和蛋白质类有机物,成为除 DOM 之外新的 DBPs 前体物.

参考文献:

[1] Chen F, Peldszus S, Elhadidy A M, *et al*. Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches [J]. Water Research, 2016, **104**: 361-370.

[2] 陈超, 胡文容, 张群. O_3 预氧化-生物活性滤池直接过滤工艺处理黄河微污染原水[J]. 净水技术, 2004, **23**(1): 10-12, 29.
Chen C, Hu W R, Zhang Q. Treating micro-polluted Yellow River water with joint process of ozone preoxidation-direct filtration and biological active filter [J]. Water Purification Technology, 2004, **23**(1): 10-12, 29.

[3] 兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 等. 臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5541-5549.
Lan Y Q, Liu R, Ma Z J, *et al*. Ozone-biological activated carbon for advanced removal of typical persistent organic pollutants from micro-polluted source water in the Yangtze Delta region[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5541-5549.

[4] Fu J, Lee W N, Coleman C, *et al*. Removal of pharmaceuticals and personal care products by two-stage biofiltration for drinking water treatment[J]. Science of the Total Environment, 2019, **664**: 240-248.

[5] 董秉直, 张佳丽, 何畅. 臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1837-1844.
Dong B Z, Zhang J L, He C. Influencing factors of assimilable organic carbon (AOC) formation in drinking water during ozonation process[J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1837-1844.

[6] Delatolla R, Séguin C, Springthorpe S, *et al*. Disinfection byproduct formation during biofiltration cycle: Implications for drinking water production[J]. Chemosphere, 2015, **136**: 190-197.

[7] Liu C, Olivares C I, Pinto A J, *et al*. The control of disinfection byproducts and their precursors in biologically active filtration processes[J]. Water Research, 2017, **124**: 630-653.

[8] Liao X B, Zou R S, Chen C, *et al*. Evaluating the biosafety of conventional and O_3-BAC process and its relationship with NOM characteristics[J]. Environmental Technology, 2017, **39**(2): 221-230.

[9] Chu W H, Gao N Y, Yin D Q, *et al*. Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of

halogenated nitrogenous disinfection by-products [J]. Chemosphere, 2012, **86**(11): 1087-1091.

[10] Ou T Y, Wang G S. Comparative study on DBPs formation profiles of intermediate organics from hydroxyl radicals oxidation of microbial cells[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 109-115.

[11] Chen H, Lin T, Chen W, *et al*. Removal of disinfection byproduct precursors and reduction in additive toxicity of chlorinated and chloraminated waters by ozonation and up-flow biological activated carbon process[J]. Chemosphere, 2019, **216**: 624-632.

[12] McKie M J, Taylor-Edmonds L, Andrews S A, *et al*. Engineered biofiltration for the removal of disinfection by-product precursors and genotoxicity[J]. Water Research, 2015, **81**: 196-207.

[13] Li G, Ben W W, Ye H, *et al*. Performance of ozonation and biological activated carbon in eliminating sulfonamides and sulfonamide-resistant bacteria: a pilot-scale study[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **341**: 327-334.

[14] Zhu M Q, Gao N Y, Chu W H, *et al*. Impact of pre-ozonation on disinfection by-product formation and speciation from chlor(am)ination of algal organic matter of *Microcystis aeruginosa*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, **120**: 256-262.

[15] Chuang Y H, Szczuka A, Shabani F, *et al*. Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse[J]. Water Research, 2019, **152**: 215-225.

[16] Ma M, Wang M, Cao X K, *et al*. Yield of trihalomethane, haloacetic acid and chloral upon chlorinating algae after coagulation-filtration: Is pre-oxidation necessarily negative for disinfection by-product control? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **364**: 762-769.

[17] Chu W H, Li D M, Deng Y, *et al*. Effects of UV/PS and UV/H_2O_2 pre-oxidations on the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination and chloramination of free amino acids and short oligopeptides[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **301**: 65-72.

[18] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, *et al*. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7175-7185.

[19] 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.

[20] 宋钰, 蔡士林, 张卫强. 水中臭氧的快速测定[J]. 卫生研究, 2000, **29**(3): 151-153.
Song Y, Cai S L, Zhang W Q. Rapid determination of the ozone in water[J]. Journal of Hygiene Research, 2000, **29**(3): 151-153.

[21] Baker A, Spencer R G M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy[J]. Science of the Total Environment, 2004, **333**(1-3): 217-232.

[22] 郭瑾, 彭永臻, 盛丰, 等. 采用排阻色谱分析水中溶解态有机物相对分子量的方法[P]. 中国专利, CN 102175787A, 2011-09-07.

[23] Huber S A, Balz A, Abert M, *et al*. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)[J]. Water Research, 2011, **45**(2): 879-885.

[24] Velten S, Hammes F, Boller M, *et al*. Rapid and direct estimation of active biomass on granular activated carbon through adenosine tri-phosphate (ATP) determination[J]. Water Research, 2007, **41**(9): 1973-1983.

[25] US EPA 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].

[26] US EPA 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].

[27] 张鹏程. 预臭氧-常规处理-臭氧生物活性炭工艺对太湖原水的中试研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2016.

[28] 刘海龙, 付晶淼, 郭雪峰, 等. 臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1918-1927.
Liu H L, Fu J M, Guo X F, *et al*. Effects of joint-reaction combined by ozonation and coagulation on aquatic organic matters[J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1918-1927.

[29] 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 等. 基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4576-4583.
Zhang B C, Zhang X L, Qin L L, *et al*. Control of coagulant dosing for humic substances based on ultraviolet spectrum analysis[J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4576-4583.

[30] Kent F C, Montreuil K R, Stoddart A K, *et al*. Combined use of resin fractionation and high performance size exclusion chromatography for characterization of natural organic matter[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2014, **49**(14): 1615-1622.

[31] 张超, 赵梦升, 张丽丽, 等. 微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4669-4674.
Zhang C, Zhao M S, Zhang L L, *et al*. Performance of trace ozone-augmented biological trickling filter in toluene degradation[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4669-4674.

[32] Hamid K I A, Sanciolo P, Gray S, *et al*. Comparison of the effects of ozone, biological activated carbon (BAC) filtration and combined ozone-BAC pre-treatments on the microfiltration of secondary effluent[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **215**: 308-316.

[33] Berney M, Weilenmann H U, Egli T. Flow-cytometric study of vital cellular functions in *Escherichia coli* during solar disinfection (SODIS)[J]. Microbiology Society, 2006, **152**(6): 1719-1729.

[34] Hammes F, Berney M, Wang Y Y, *et al*. Flow-cytometric total bacterial cell counts as a descriptive microbiological parameter for drinking water treatment processes[J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 269-277.

[35] Chiang P C, Chang E E, Chuang C C, *et al*. Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination [J]. Chemosphere, 2010, **80**(3): 327-333.

[36] 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.

[37] 叶挺进, 吴杰, 徐梁, 等. 污水内源性消毒副产物前体物的生成与识别[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(S2): 56-61.
Ye T J, Wu J, Xu L, *et al*. Generation and characterization of endogenous precursors of disinfection by-products from sewage[J]. Environmental Science and Technology, 2018, **41**(S2): 56-61.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of $PM_{2.5}$ Pollution Evolution in China in Recent 20 Years ····· SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, *et al.* (1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016 ····· ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, *et al.* (14)
Characteristics and Sources of Elements in $PM_{2.5}$ During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China ····· LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, *et al.* (23)
$PM_{2.5}$ Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China ····· LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, *et al.* (31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of $PM_{2.5}$ During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019 ····· ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, *et al.* (39)
Modeling Studies of Source Contributions to $PM_{2.5}$ in Chengdu, China ····· XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo (50)
Chemical Characteristics of Arsenic in $PM_{2.5}$ in Beijing ····· SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, *et al.* (57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City ····· YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, *et al.* (65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ of Anyang City ····· SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, *et al.* (75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of $PM_{2.5}$ in Summer and Winter Season in Xinxiang City ····· YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, *et al.* (82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species ····· LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, *et al.* (90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant ····· WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, *et al.* (98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018 ····· YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, *et al.* (106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City ····· YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, *et al.* (115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols ····· WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, *et al.* (125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China ····· LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, *et al.* (133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals ····· HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, *et al.* (139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiacol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration ····· ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, *et al.* (146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain ····· XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, *et al.* (155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River ····· WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, *et al.* (166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan ····· SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, Jilili Abuduwaili, *et al.* (173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years ····· TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, *et al.* (183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea ····· CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, *et al.* (194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River ····· LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, *et al.* (205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, *et al.* (213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake ····· WANG Jing-zhong, LIU Zhuo, WEI Hao, *et al.* (224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River ····· WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River ····· LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, *et al.* (242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent ····· LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, *et al.* (253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou ····· CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, *et al.* (262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments ····· WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite ····· LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, *et al.* (284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(Ⅱ) ····· XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, *et al.* (293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water ····· ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, *et al.* (304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant ····· CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, *et al.* (313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch ····· ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, *et al.* (321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR ····· CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, *et al.* (330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process ····· LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, *et al.* (337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter ····· CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, *et al.* (345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitritation Function ····· LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, *et al.* (353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge ····· ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, *et al.* (360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China ····· XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, *et al.* (368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant ····· MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, *et al.* (377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils ····· ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, *et al.* (385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation ····· DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Bing-hui, *et al.* (394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils ····· SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, *et al.* (403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshandang Lake ····· CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, *et al.* (412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field ····· WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, *et al.* (420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization ····· HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, *et al.* (430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin ····· CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, *et al.* (438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China ····· MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, *et al.* (449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel ····· ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, *et al.* (460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes ····· LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, *et al.* (469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region ····· ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, *et al.* (479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain ····· LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, *et al.* (489)