

目次

2018~2020年北京市大气PM_{2.5}污染特征及改善原因 刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明 (2409)

京津冀城市群冬季二次PM_{2.5}的时空分布特征 姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹 (2421)

COVID-19管控前后不同污染阶段PM_{2.5}中二次无机离子变化特征 姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹 (2430)

基于在线观测的太原市冬季PM_{2.5}中金属元素污染水平及来源解析 崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明 (2441)

青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源 王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双 (2450)

湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 庞晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小明, 郭送军 (2461)

2021年夏季新乡市区臭氧超标日污染特征及敏感性 侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (2472)

台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 徐金鹤, 徐文帅 (2481)

天津市空气污染的健康影响分析 华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (2492)

2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析 杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮 (2502)

1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析 王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞 (2518)

长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应 钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军 (2528)

宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价 李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰 (2539)

微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析 陆嘉玮, 徐晨晔, 胡纯, 刘树仁, 李方 (2551)

黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析 李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇 (2562)

三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险 张雪, 朱波 (2574)

霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价 刘海, 赵国红 (2583)

基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析 刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明 (2592)

河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析 刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥 (2601)

饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向 钟婷婷, 林涛, 刘威 (2613)

镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制 张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandyar Shahab (2622)

纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑 郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞 (2635)

富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制 何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂 (2646)

富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制 欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤 (2661)

污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制 周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣 (2671)

森林生态系统对大气氮沉降降低的响应 谢丹妮, 仰东星, 段雷 (2681)

气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响 张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲 (2694)

西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析 徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春 (2704)

不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响 马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇 (2715)

氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响 刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波 (2724)

互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响 李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞 (2735)

黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征 姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼 (2746)

黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征 许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮 (2756)

短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响 简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉 (2767)

福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应 车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明 (2775)

中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议 赵晓峰, 雷梅, 陈同斌 (2786)

基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展 龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬 (2799)

河北省土壤化学元素的背景值与基准值 张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达 (2817)

非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析 邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华 (2829)

基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价 余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀 (2838)

长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险 李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元 (2849)

贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征 马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峥, 王惠艳, 彭敏, 张富贵 (2856)

贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估 马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇 (2868)

山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价 郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉 (2879)

P对小麦Cd和As吸收与转运的影响 王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅 (2889)

施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响 李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯 (2899)

广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析 马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚 (2908)

五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征 罗正明, 刘晋仙, 胡砚秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (2918)

天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响 于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜璋琳, 王英成 (2928)

紫云英还田与化肥减量配施对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响 张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭 (2936)

长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响 胡颖榭, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森 (2945)

高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响 张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进 (2955)

菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征 赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰 (2965)

中国碳排放及影响因素的市域尺度分析 吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘 (2974)

碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验 房琪, 李绍萍 (2983)

垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例 陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽 (2995)

1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量分析 苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷非凡 (3003)

《环境科学》征订启事(2480) 《环境科学》征稿简则(2538) 信息(2766, 2798, 2927)

饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向

钟婷婷^{1,2}, 林涛^{1,2*}, 刘威^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 全氟和多氟烷基物质(PFASs)存在于地表水、自来水甚至商业饮用水中,对人类健康构成威胁。在以太湖为源头的某大型饮用水处理厂(DWTPs)中研究了14种PFASs的检出和转化。结果表明,共有10种PFASs在水样中被检测到,说明PFASs在饮用水中分布广泛。原水中的PFASs总浓度为 $127.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中最高浓度为全氟辛酸(PFOA, $49.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。预臭氧会导致PFASs的浓度反向升高,这可能是由于前体物的存在或由短链向长链进行转化导致。常规处理工艺无法有效去除PFASs, O_3 -BAC在DWTPs的处理过程中对PFASs的去除(20.74%)具有主导作用。 O_3 -BAC作为DWTPs的主要去除工艺,其反冲洗水中含有浓度较高的PFASs,分布特征与原水相似。利用中试装置,对比了5种常见的滤池反冲洗水处理工艺,结果表明,GAC-超滤可以在保证浊度较高去除率(99.08%)的基础上,吸附并截留一定量的PFASs。从三维荧光分析可得,GAC-超滤也可去除大部分荧光微污染物,对于原水含有较高浓度的PFASs的DWTPs来说,将其作为滤池反冲洗水回用处理工艺是实际可行的。

关键词: 饮用水处理; 全氟和多氟烷基物质(PFASs); 滤池反冲洗水; 超滤; 三维荧光(3D-EEM)

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)05-2613-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202207056

Distribution, Transformation, and Fate of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment

ZHONG Ting-ting^{1,2}, LIN Tao^{1,2*}, LIU Wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are present in surface water, tap water, and even commercial drinking water and pose a threat to human health. In this study, the occurrence and transformation of 14 PFASs were studied in large drinking water treatment plants (DWTPs) with Taihu Lake as the source, and the results showed that a total of 10 PFASs were detected in the water samples, indicating that PFAS were widely distributed in drinking water. The total concentration of PFASs in raw water was $127.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, with the highest concentration being that of pentadecafluorooctanoic acid (PFOA, $49.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Pre-ozone caused a reverse increase in the concentration of PFASs, which may have been due to the presence of precursors or conversion from short to long chains. PFASs were not effectively removed by conventional treatment processes, and ozone-biological activated carbon (O_3 -BAC) had a dominant role in the removal of PFASs (20.74%) from DWTPs. O_3 -BAC, the main removal process for DWTPs, contained high concentrations of PFASs in the backwash water with similar distribution characteristics to the raw water. Using a pilot plant, five common filter backwash water treatment processes were compared, and the results showed that GAC-ultrafiltration could adsorb and retain a certain amount of PFASs while ensuring a high removal rate of turbidity (99.08%). The 3D-EEM analysis indicated that GAC-ultrafiltration could also remove most of the fluorescent micro-pollutants, and for raw water containing high concentrations of PFASs DWTPs, it is practical to use it as a filter backwash water reuse treatment process.

Key words: drinking water treatment; per-and polyfluoroalkyl substances(PFASs); backwash water; ultrafiltration; excitation emission matrix Spectra(EEM)

全氟和多氟烷基物质(per-and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一种新型人工合成的持久性有机污染物。C-F的高键能使其具有超强的热稳定性和化学稳定性^[1]。因此,PFASs广泛应用于工业生产和生活的许多领域,例如消防泡沫、半导体生产和化妆品添加剂、表面活性剂和不粘锅^[2]。PFASs的广泛使用和持久性使得它们在自然环境中无处不在,已在世界各地的废水、地表水、地下水、饮用水甚至瓶装水中检测到PFASs的存在^[3~7]。有研究表明,PFASs会损害免疫系统、内分泌系统和生殖系统并导致癌症^[8]。饮用水作为人类接触PFASs的重要途径已受到政府和监管机构的关注,许多国家已经实施了关于饮用水中PFASs的监管咨询水平或指南。在中国,新版《饮用水水质标准》(GB5749-2022)于2022年3月15日正式发布,增加了PFOA

($80 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和PFOS($40 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的限值。更严格的监管策略要求更仔细地检查饮用水处理厂(DWTPs)去除PFASs的有效性。

有研究表明,混凝、沉淀、砂滤、氯消毒和其他常规工艺对PFASs去除效果非常有限^[9~12]。颗粒活性炭(granular activated carbon, GAC)被认为对饮用水处理厂(DWTPs)中的PFASs处理有效^[13~15]。生物活性炭(biological activated carbon, BAC)过滤器需要反洗,以清除残留的颗粒和多余的生物量,从而清洁和恢复处理能力^[16]。由于PFASs主要依靠GAC的吸附

收稿日期: 2022-07-05; 修订日期: 2022-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978238); 住房和城乡建设部研究开发项目(2021-K-131); 江苏省六大人才高峰计划项目(JNHB-004)

作者简介: 钟婷婷(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为水中污染物的分析与风险评估, E-mail: 344780947@qq.com

* 通信作者, E-mail: hit_lintao@163.com

去除,那么吸附后的 PFASs 将会在反冲洗后进入到滤池反冲洗水中. 对于滤池反冲洗水,大部分的饮用水污水处理厂选择直接回用到原水^[17,18]. 这可能会产生富集效应甚至会对后续的生产工艺造成一定的影响,需要引起关注,但关于这方面的研究还较少.

因此,以太湖为水源的某饮用厂为研究对象,分析 DWTPs 全过程中 PFASs 的浓度分布和去除情况,探究滤池反冲洗水中 PFASs 的浓度分布,采用中试装置,对比单独混凝、单独超滤、单独 GAC、混凝-超滤和 GAC-超滤对滤池反冲洗中浊度、有机物和 PFASs 的净化效能,寻求最佳滤池反冲洗水的回用处理工艺.

1 材料与方法

1.1 标准样品与试剂

本实验共选择了 14 种 PFASs 进行研究,分别为:PFBA(全氟丁酸)、PFBS(全氟丁烷磺酸)、PFPeA(全氟戊酸)、PFHxA(全氟己酸)、PFHxS(全氟己烷磺酸)、PFHpA(全氟庚酸)、PFOA(全氟辛酸)、PFOS(全氟辛烷磺酸)、PFNA(全氟壬酸)、PFDA(全氟癸酸)、PFUnDA(全氟十一酸)、PFDODA(全氟十二酸)、PFTRiDA(全氟十三酸)和PFTDA(全氟十四烷酸). 相应的同位素标记物分别为:¹³C₄ PFBA、¹⁸O₂ PFHxS、¹³C₄ PFOA、¹³C₄ PFHxA、¹⁸O₂ PFHxS、¹³C₄ PFHxA、¹³C₄ PFOA、¹³C₄ PFOS、¹³C₄ PFNA、¹³C₄ PFDA、¹³C₄ PFUnDA、¹³C₄ PFDODA、¹³C₄ PFDODA 和¹³C₄ PFDODA. PFASs 标准品和质量标记内标物购自 Wellington Laboratories (Ontario, 加拿大), 包括:¹³C₄-PFBA、¹³C₄-PFHxA、¹³C₄-PFOA、¹³C₄-PFNA、¹³C₄-PFDA、¹³C₄-PFUnDA、¹³C₂-PFDODA、¹⁸O₂-PFHxS 和¹³C₄-PFOS. 高效液相色谱级甲醇、乙酸铵和乙腈购自 Aladdin Co. (中国上海).

1.2 水样采集与预处理

水样采自以太湖为水源的某饮用水处理厂.

DWTPs 共采集 6 组样品,包括:原水、预臭氧出水、混凝沉淀出水、砂滤出水、O₃-BAC 出水和出厂水. DWTPs 设置过程水样采样点,每个过程水采样口的水流 24 小时保持畅通,以保证水样的准确性. 在所有情况下,样品均收集在干净的 1 L 聚丙烯 (PP) 瓶中,并在 4℃ 避光保存直至分析. 所有用于取样的 PP 瓶在取样前一天用超纯水和甲醇冲洗 3 次,并晾干直至取出. 每组工艺用水一次取样 3 次,混合后进行预处理. DWTPs 的全流程 PFASs 去除性能评估基于一天的采样.

样品预处理的主要操作为:通过 0.45 μm 孔径的醋酸纤维素膜过滤 500 mL 水样,然后通过 Waters Oasis WAX 固体萃取柱 (200 mg, 6cc) 进行富集. 具体操作步骤如下:用 5 mL 0.1% (体积分数) 氢氧化铵-甲醇溶液、5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水一次性激活小柱,小柱的柱头在此期间色谱柱保持湿润. 水样以 5 mL·min⁻¹ 的速度通过小柱,从而富集水样中的 PFAS,接着真空干燥 20 min 以去除残留水分. 分别用 5 mL 0.1% (体积分数) 氢氧化铵-甲醇溶液和 5 mL 甲醇进行洗脱,速度保持在 1 mL·min⁻¹ 左右. 将洗脱液收集到聚丙烯 (PP) 管中,在温和的氮气流下浓缩至 0.5 mL,然后转移到带有聚乙烯 (PE) 隔垫的 1.5 mL PP 卡口琥珀色玻璃瓶中.

1.3 中试装置

超滤装置采用一款外压式超滤膜组件 (LW6-0980-PF, Litree, 中国海南),共设置 12 (4 × 3) 根超滤膜过滤柱,膜组件参数见表 1. 膜材料为亲水性良好的改性 PVDF,内径 1.0 mm,外径 2.0 mm,公称膜孔径为 0.02 μm. 超滤膜通量为 24 L·(m²·h)⁻¹,过滤周期为 30 min,过滤周期结束后进行气水反冲洗,间歇气冲 180 s,气水反洗 90 s,排污 60 s. GAC 过滤柱共设置 16 根 (4 × 4),滤料为 12 × 40 煤柱状破碎炭,有效粒径 0.80 ~ 1.20 mm,支撑层石英砂,粒径 2 ~ 4 mm. 混凝剂采用硫酸铝,投加量为 5 mg·L⁻¹.

表 1 膜组件参数

Table 1 Membrane module parameters

项目	膜面积/m ²	组件长度 L ₀ /mm	管口间距 L ₁ /mm	进水口位置 L ₂ /mm	组件宽度 L ₃ /mm	管口间距 L ₄ /mm
参数	24	2 598	2 460	68	333	145
项目	进水口尺寸 d ₀ /mm	进气口尺寸 d ₁ /mm	产水口尺寸 d ₂ /mm	浓水口尺寸 d ₃ /mm	螺帽直径 D ₀ /mm	组件直径 D ₁ /mm
参数	108	108	108	108	286	225

1.4 检测仪器与分析方法

目标 PFASs 使用 Acquity 超高效液相色谱 (UPLC) 与 Xevo TQ-S 三重四极杆质谱仪 (Waters, Milford, MA, 美国) 连接,使用 BEH C18 柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) 进行定量. 详细的 UPLC 仪器参

数见表 2,质谱仪器运行参数见表 3.

1.5 质量控制与保证

所有的样品都进行了 3 次重复分析. 在整个取样和测试过程中严格遵循质量保证/质量控制 (QA/QC) 程序. 在取样和测试过程中都避免使用含氟聚合

物材料和玻璃器皿. 使用内标校准方法进行定量分析. 使用浓度梯度为: 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的天然标准和加标内标(5 ng), 为每种 PFAS 绘制内部校准曲线, 以确保系数 $R^2 >$

0.99. 对每批样品进行程序空白和回收率评估. 检测限 (LOD) 定义为信噪比 (S/N) > 3 , 量化限 (LOQ) 定义为 $S/N > 10$. PFAS 回收率为 86.3% ~ 122.6%, 在空白样品中未检测到 PFASs 污染.

表 2 UPLC 仪器参数

Table 2 Instrument parameters of UPLC

项目	参数	编号	t/min	A/%	B/%	
条件	色谱柱温度/ $^{\circ}\text{C}$	1	初始条件	80	20	
	样品室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2	0.25	80	20	
	进样量	3	4.00	10	90	
	流动相	A 为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵	4	5.00	10	90
		B 为 100% 乙腈	5	5.01	80	20
	流速	6	6.00	80	20	
梯度洗脱程序	梯度洗脱比例: 乙酸铵: 乙腈 = 80% : 20%					

表 3 质谱仪器参数

Table 3 Instrument parameters of MS

项目	参数
质谱条件	电喷雾离子化源(ESI)负离子模式; MRM
雾化温度/ $^{\circ}\text{C}$	350
条件 源气流速	0.16 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
喷雾气压	0.24 MPa
离子喷雾电压	-3 500 V

1.6 3D-EEM

使用荧光分光光度计 (HORIBA MAX) 分析水样中 DOM 的变化. 水样首先应通过 0.45 μm 过滤器过滤. 分光光度计使用氙灯作为激发光源, 激发和发射狭缝均设置为 5 nm 带通. 在 EEM 测量期间, 激发波长在 200 ~ 450 nm 范围内以 2 nm 间隔进行. 以 5 nm 的步长同时扫描 250 ~ 600 nm 的发射. Milli-Q 净水系统产生的超纯水的 EEM 用作空白光谱. 使用 Origin 8.0 处理导出的 EEM 数据.

2 结果与讨论

2.1 PFASs 在饮用水厂中的发生与转化

检测了 DWTPs 各处理工艺出水中的 14 种

PFASs 的浓度. 如图 1 所示, 14 种 PFASs 中共有 10 种在水样中被检测到, 说明 PFASs 在饮用水中分布广泛. 原水中的 PFASs 总浓度为 127.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中最高浓度为 PFOA (49.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 其次是 PFBA (24.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、PFHxA (15.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 PFBS (11.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). PFOA 的高浓度主要与当地的生产方式和使用的产品类型有关. 太湖周围有大量的半导体、电子、塑料和橡胶制品以及聚四氟乙烯乳化剂的制造厂^[19]. 经过 DWTPs 处理后, PFASs 总浓度下降到 101.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 关于单个工艺的去效率, 预臭氧处理导致了 PFAS 浓度的增加, 总 PFAS 浓度从 127.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 142.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 DWTPs 中, 混凝、沉淀和砂滤对 PFASs 的去效率较差, 表明常规工艺对 PFASs 的去效率作用微乎其微 (低于 5%). O_3 -BAC 处理获得了最高的 PFASs 去除率 (即 20.74%), 表明 O_3 -BAC 在水处理过程中对 PFASs 的去效率具有主导作用. 浓度组成分布如图 1 (b) 所示, 预臭氧化后, PFHxA 的比例显著增加, 从 12.01% 增加到 24.46% ($\Delta = 19.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 而 PFBA 的比例从 19.15% 下降到 7.78% ($\Delta = 13.3$

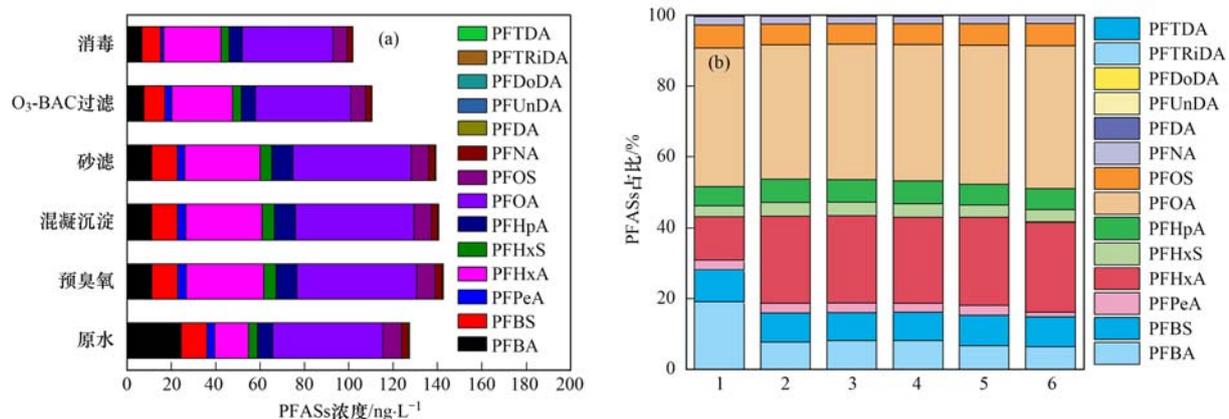
1. 原水, 2. 预臭氧, 3. 混凝沉淀, 4. 砂滤, 5. O_3 -BAC, 6. 消毒

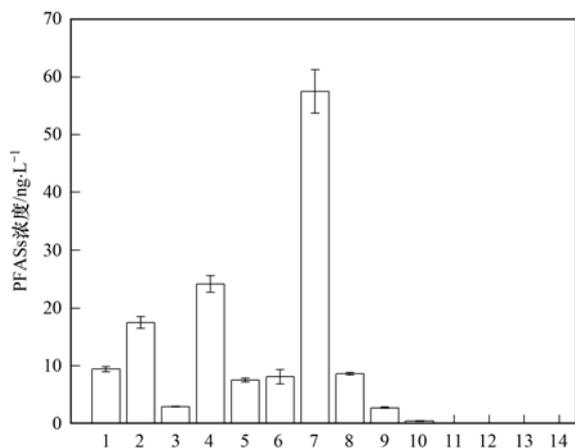
图 1 PFASs 在全流程中的浓度变化

Fig. 1 Concentration changes in PFASs in the whole process

ng·L⁻¹). Kaiser 等^[20]的研究表明臭氧不能去除 PFASs,而是将长链 PFAA(≥C8)、前体和一些全氟烷基醚酸转化为其他短链 PFASs,例如 PFBA、PFBS 和 PFHxA. 因此,PFASs 浓度的增加可能是由于存在其前体化合物通过臭氧转化为 PFASs. 此外,可能存在 PFBA 向 PFHxA 的转化,这还需要进一步研究来证明. 张慧等^[21]的研究表明,通过对乐安河水体进行羟基自由基氧化可使水体中全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctanesulfonamide, FOSA)转化为 PFHxA、PFOA 和 PFHpA. 有研究表明,在与水处理相关的臭氧使用剂量下,6:2 FTUCA 可以快速转化为 PFHxA^[22]. 对太湖水域 PFASs 前体物的调查表明,已在太湖水、沉积物和生物体中测量到新出现的 PFASs 和前体物质,这其中就包括了 6:2 FTUCA 和 FOSA^[23]. 此外,太湖水源地周围有许多氟化工厂,它们使用含氟聚合物醇(FTOH)来制造含氟表面活性剂. FTOH 可以在大气中或在土壤、沉积物和污泥中以生物和非生物形式快速降解成 FTUCAs^[24,25]. 这也是潜在的 PFASs 前体物质来源,因此,PFASs 浓度的增加可能主要来自于前体物在臭氧条件下的转化.

2.2 PFASs 在滤池反冲洗水中的浓度分布

为了进一步明确 BAC 过滤器反冲洗中 PFASs 的浓度,对水厂滤池反冲洗水中 PFASs 浓度进行了测定,结果如图 2 所示. 从中可以看出,与原水检测到的 PFASs 一致,在滤池反冲洗的水样中共检测到 10 种 PFASs, PFUnDA、PFDoDA、PFTRiDA 和 PFTDA 未检出. 对于单个 PFASs 化合物,浓度范围为 0.4~57.5 ng·L⁻¹. PFOA 在滤池反冲洗废水中占主导地位,浓度达到 57.5 ng·L⁻¹. PFASs 在滤池反



1. PFBA, 2. PFBS, 3. PFPeA, 4. PFHxA, 5. PFHxS, 6. PFHpA, 7. PFOA, 8. PFOS, 9. PFNA, 10. PFDA, 11. PFUnDA, 12. PFDoDA, 13. PFTRiDA, 14. PFTDA

图 2 过滤器反冲洗水中 PFASs 的浓度分布

Fig. 2 Concentration distribution of PFASs in filter backwash water

冲洗水中的浓度分布模式与原水中浓度相似. PFOA 也是 BAC 去除的主要化合物,这就对应了滤池反冲洗水中 PFOA 浓度占主要的现象. 对于直接回用至原水的 DWTPs,滤池反冲洗水中含有的 PFASs,可能会在回用后富集,导致进水中的 PFASs 浓度短时急剧升高,而后续的工艺,如:混凝沉淀和砂滤,并不能有效去除 PFASs,这可能会给后续唯一有效的 O₃-BAC 工艺带来较大的处理负荷. 但需要明确的是, O₃-BAC 处理工艺对 PFASs 的处理也十分有限,其处理效率受到活性炭类型和使用年限的影响, BAC 的物理吸附能力基本在一年已经达到饱和^[26~28]. 如果进水中 PFASs 浓度本身较高,直接回用后可能会导致后续出厂水中 PFOA 和 PFOS 的浓度超标,必须引起重视.

2.3 中试规模下不同处理工艺对滤池反冲洗水的净化效能

2.3.1 不同滤池反冲洗水回用工艺对浊度的去除

对不同回用工艺的出水的浊度进行检测,结果如表 4 所示. 单独的 GAC 处理对浊度的去除率仅为 54.17%,单独混凝可去除约 70.83% 的浊度. 超滤在浊度去除方面取得了良好的效果(去除率均 > 98%),这是因为颗粒物可以吸附到膜表面、大于额定膜孔径的颗粒或由于结垢而被筛分从而被 UF 膜截留. 从浊度去除的角度来看,UF 是一种可行的滤池反冲洗水回用技术,但考虑到滤池反冲洗水中污染物浓度较高,容易造成膜污染. 王旭东等^[29]的研究表明,投加 5 mg·L⁻¹ 的硫酸铝可以使胶体脱稳从而形成较大的絮体进一步被超滤膜截留,因此能够有效减缓膜污染. Wang 等^[30]的研究表明,将 PAC 或混凝作为 UF 的预处理工艺,不仅可以获得较高的浊度去除率而且有效去除各种有机污染物. 因此,为了缓解膜污染,将混凝和 GAC 作为预处理与超滤联用.

表 4 不同滤池反冲洗水回用工艺对浊度的去除
Table 4 Removal of turbidity by different filter backwash water reuse processes

处理工艺	平均浊度/NTU	平均浊度去除率/%
滤池反冲洗水	24	—
单独混凝	7	70.83
单独 GAC	11	54.17
单独超滤	0.31	98.71
混凝-超滤	0.27	98.88
GAC-超滤	0.22	99.08

2.3.2 不同滤池反冲洗水回用工艺对有机物的去除

此外,对水样进行了荧光 EEM 测量. 3D-EEM 是一定范围内激发(excitation, E_x)、发射(emission, E_m) 波长条件下荧光强度的集合,含有丰富的有机

污染物荧光信息. 为了研究有机物在各过程中的变化, 利用 Wen 等^[31] 提出的荧光面积积分, 将荧光光谱分为 5 个区域, I: 芳香蛋白(以酪氨酸为代表, $200 \text{ nm} < E_x < 250 \text{ nm}$, $255 \text{ nm} < E_m < 320 \text{ nm}$); II: 芳香蛋白(以色氨酸为代表, $200 \text{ nm} < E_x < 250 \text{ nm}$, $325 \text{ nm} < E_m < 380 \text{ nm}$); III: 富里酸($200 \text{ nm} < E_x < 250 \text{ nm}$, $385 < E_m < 600 \text{ nm}$); IV: 溶解性微生物产物(soluble microbial products, SMP, 包括与生物相关的色氨酸样、酪氨酸样, $255 \text{ nm} < E_x < 450 \text{ nm}$, $255 \text{ nm} < E_m < 380 \text{ nm}$); V: 腐殖酸($255 \text{ nm} < E_x < 450 \text{ nm}$, $385 \text{ nm} < E_m < 600 \text{ nm}$).

为了反映各区域具有特定结构的有机物的相对含量, 采用荧光区域积分法计算了特定荧光区域的积分体积(Φ_i), 即通过计算特定区域的累积荧光强度的体积百分比来量化荧光物质的变化. 获得特定荧光区域的积分标准体积($\Phi_{T,n}$), 标准体积($\Phi_{i,n}$)和荧光响应率($P_{i,n}$)计算如下:

$$\Phi_{i,n} = MF_i \times \Phi_i = MF_i \int_{E_x} \int_{E_m} I(E_x E_m) dE_x dE_m$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n}$$

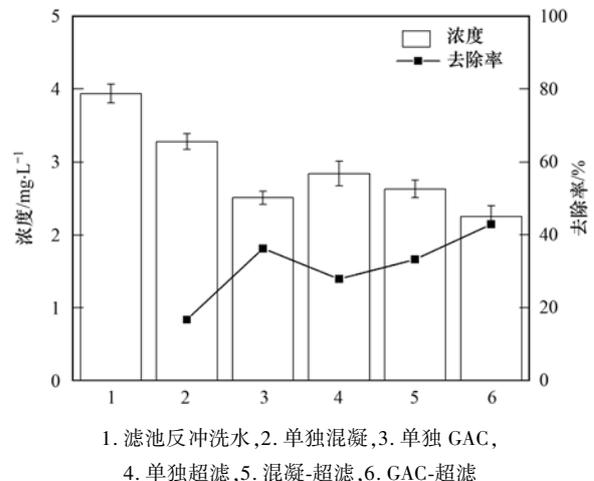
$$P_{i,n} = \Phi_{i,n} / \Phi_{T,n} \times 100\%$$

式中, $I(E_x E_m)$ 为对应于激发和发射波长的荧光强度 (au), $\Phi_{T,n}$ 为总荧光面积的积分标准体积 ($\text{au} \cdot \text{nm}^2$), $P_{i,n}$ 为荧光面积 i 的积分体积占总积分标准体积的比例 (%). 积分结果如表 5 所示.

评价了 5 种不同回用处理工艺对 TOC 浓度的去除性能, 结果如图 3 所示, 混凝对 TOC 的去除率约为 16.75%, UF 和 GAC 对 TOC 的去除率分别为 27.92% 和 36.29%. UF 对 TOC 的去除效率不高主要是由于低分子量有机物在滤池反冲洗水中占主导地位, 远小于膜的截留分子量^[32~34]. 相较于直接的处理工艺, 预处理工艺的存在可进一步提高有机物

的去除. 预混凝后进行超滤有效降低了 TOC 浓度, 达到 33.25% 的 TOC 去除率. 以往的研究报道, 腐殖酸、蛋白质和多糖, 通常具有负电荷表面的特征^[35]. 这些带负电荷的有机物在凝聚过程中聚集并从滤池反冲洗溶液中分离出来. 混凝-超滤联用后, TOC 浓度降至 $2.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 比对照组(单独混凝)提高 16.5%. GAC 已被广泛用作从微污染水体中去除有机物的代表性吸附剂. 在本研究中, 结果证实了 GAC 的有效吸附能力. GAC 平均去除了约 $1.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机物, 去除率约为 36.29%. GAC-超滤后, 有机物被明显排斥, TOC 去除率达到 42.89%.

利用 3D-EEM 荧光激发-发射矩阵结合荧光区域积分追踪荧光污染物的迁移过程, 荧光污染物被认为是典型的膜污染物质和水质评价的快速指标. 结果如图 4 和表 5 所示, 混凝处理后, 荧光强度略有降低. UF 和 GAC 大大降低了荧光强度, GAC 在整个处理过程中贡献了主要的荧光强度去除. 以上结果表明吸附大大降低了荧光组分与 UF 膜直接



1. 滤池反冲洗水, 2. 单独混凝, 3. 单独 GAC, 4. 单独超滤, 5. 混凝-超滤, 6. GAC-超滤

图 3 不同回用工艺对 TOC 的去除效率

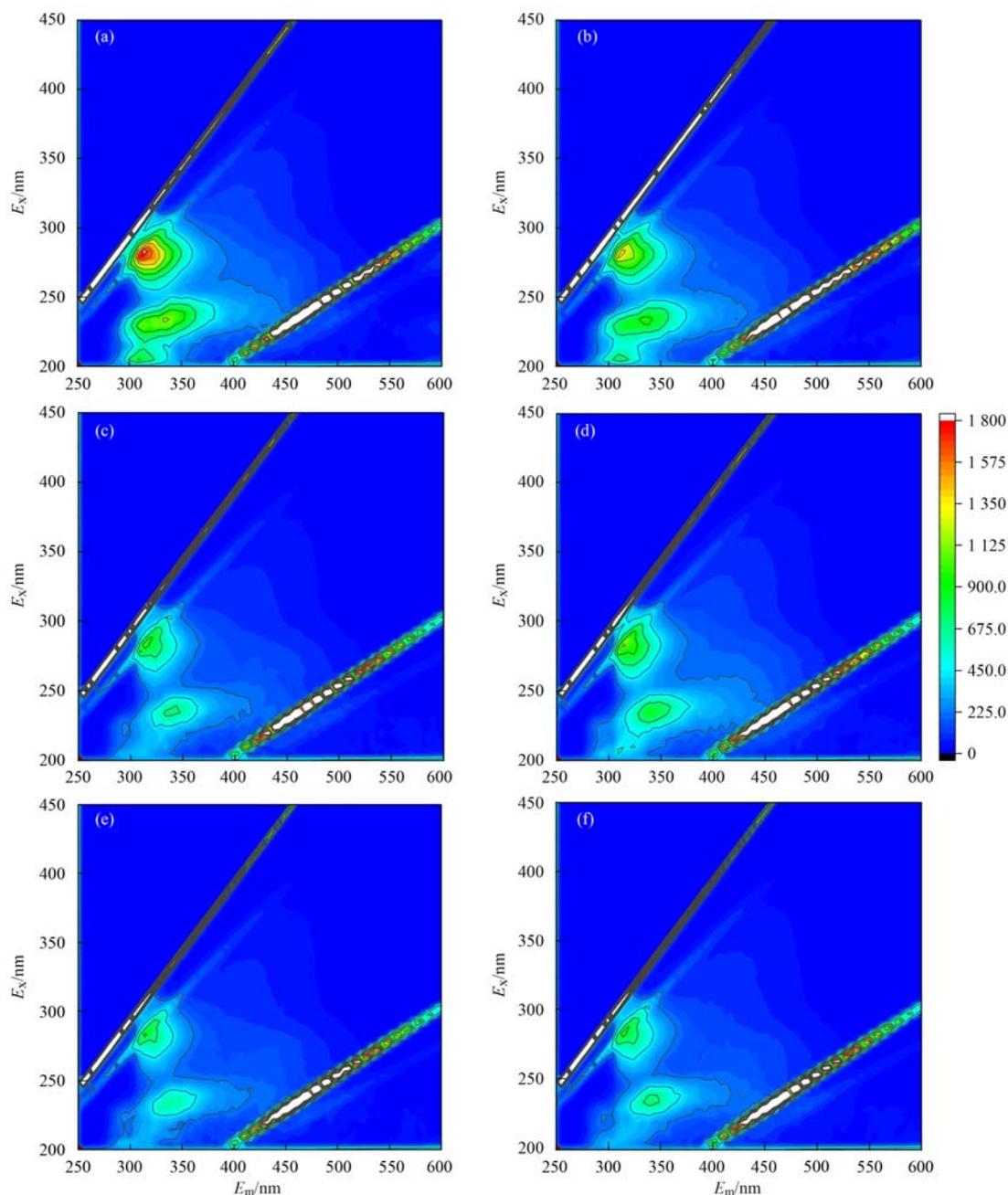
Fig. 3 Removal efficiency of TOC by different recycling processes

表 5 水样 EEM 分析的积分值和占比¹⁾

Table 5 Integral value and percentage values for EEM analysis of water samples

样品	项目	I	II	III	IV	V	总计
		酪氨酸	色氨酸	富里酸	溶解性微生物产物	腐殖酸	
滤池反冲洗水	积分值	55 546.27	63 615	126 724.3	196 413.4	151 080.3	593 379.3
	占比	0.093 61	0.107 208	0.213 564	0.331 008	0.254 61	1
混凝	积分值	48 672.26	56 216.8	120 196.5	188 659.9	152 844.8	566 590.2
	占比	0.0859 04	0.099 22	0.212 14	0.332 974	0.269 762	1
GAC	积分值	34 099.46	42 468.6	116 291.6	138 170.2	121 549.6	452 579.4
	占比	0.075 345	0.093 837	0.256953	0.305 295	0.268 571	1
单独超滤	积分值	36 627.43	51 908.53	118 990.2	153 741.2	140 176.5	501 443.8
	占比	0.073 044	0.103 518	0.237 295	0.306 597	0.279 546	1
混凝-超滤出水	积分值	34 506.78	45 758.73	116 422.1	133 388.2	116 454.9	446 530.6
	占比	0.077 278	0.102 476	0.260 726	0.298 721	0.260 799	1
GAC-超滤出水	积分值	32 565.84	39 252.84	114 955.5	129 938.4	117 781.7	434 494.3
	占比	0.074 951	0.090 341	0.264 573	0.299 057	0.271 078	1

1) 积分值单位 $\text{au} \cdot \text{nm}^2$



(a) 滤池反冲洗水, (b) 混凝出水, (c) GAC 出水, (d) 单独超滤出水, (e) GAC-超滤出水, (f) 混凝-超滤出水, 右侧色谱柱代表荧光强度

图 4 不同回用工艺下水样的 EEM 光谱图

Fig. 4 EEM spectra of water samples under different reuse processes

接触的可能性, 这种现象对于减轻膜污染很重要^[36,37]. 因此, 从有机物去除的角度来看, GAC-超滤具有令人满意的去除性能, 尤其是对 SMP 和腐殖质类物质的去除. 预混凝可去除部分小分子有机物, 改善超滤出水水质. 然而, 残留的铝离子可能会导致超滤出水铝离子浓度超标. 从有机物去除角度来看, 5 种回用处理技术的去除效果如下: GAC-超滤 > 混凝-超滤 > GAC > 直接超滤 > 混凝.

2.3.3 不同滤池反冲洗水回用工艺对 PFASs 的去除

表 6 为滤池反冲洗水 PFASs 浓度分布和经过不同回用处理工艺处理后的出水中 PFASs 的浓度分

布. 5 种滤池反冲洗水回用工艺对 PFASs 的去除效果如图 5 所示, 从去除率来看: GAC-超滤 > 单独 GAC > 混凝-超滤 > 单独超滤 > 单独混凝. 混凝并不能有效降低 PFASs 的浓度, 这之前研究的结果一致^[38,39]. 有研究表明, GAC 可有效去除 PFASs, 易于操作、低成本以及一致的 PFASs 和共污染物吸附使 GAC 成为处理 PFASs 污染源最常用的技术之一^[40]. 本实验中也证实了 GAC 对 PFASs 的有效去除, 单独 GAC 对 PFASs 的去除率就已经达到了 54.11%. 从单个 PFAS 的去除效果来看, GAC 主要去除了长链 ($C \geq 8$) PFASs, 对短链 PFASs 的去除效

果不明显. 对于 PFOA 和 PFOS, 强疏水相互作用有利于分子聚集体或胶束的形成从而更容易被 GAC 吸附^[41~43]. 对于短链 PFASs, 例如 PFBA 和 PFBS, 它们亲水性要远高于长链 PFASs, 因此不太可能形成聚集体并在活性位点以单分子的形式被去除, 短链 PFASs 的吸附更依赖于 GAC 上开放活性位点的可用性. 因此它们的去除可能更受溶解有机碳 (DOC) 的影响, 被更疏水的分子阻塞聚集体甚至其他竞争

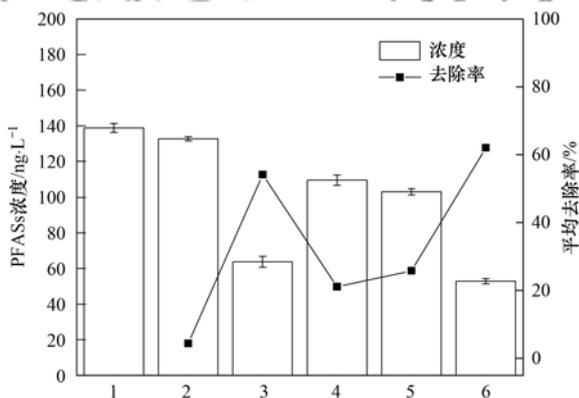
性离子产生竞争吸附^[44,45].

相较于 GAC, 单独 UF 对 PFASs 的去除表现一般, 这主要是因为 PFASs 的相对分子质量小, 超滤的膜孔筛分对 PFASs 的作用不明显, 与膜表面的吸附作用微弱, 导致截留效果差, 存在的去除可能主要是与大分子颗粒物或有机物形成较大的聚集体而被截留去除. 针对存在 PFASs 污染较重的滤池反冲洗水回用, 建议选取 GAC-超滤作为回用处理技术.

表 6 不同处理工艺出水中 PFASs 的浓度分布/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 6 Concentration distribution of PFASs in effluent from different treatment processes/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

名称	链长	滤池反冲洗水	混凝	GAC	超滤	混凝-UF	GAC-UF
PFBA	4	9.4	9.4	7.9	9.4	9.2	7.9
PFBS	4	17.5	17.2	15.4	16.7	16.3	14.4
PFPeA	5	2.9	2.8	1.8	2.8	2.7	1.6
PFHxA	6	24.2	24.2	15.3	23.1	21.2	12.3
PFHxS	6	7.5	7.3	6.5	0.5	0.5	5.3
PFHpA	7	8.1	8	3.7	6.7	5.7	3.5
PFOA	8	57.5	53.4	11.3	48.3	46	7.3
PFOS	8	8.6	8	1.5	1.3	0.8	0.3
PFNA	9	2.7	2.1	0.3	0.7	0.6	0.1
PFDA	10	0.4	0.3	0	0	0	0
PFUnDA	11	0	0	0	0	0	0
PFDoDA	12	0	0	0	0	0	0
PFTRiDA	13	0	0	0	0	0	0
PFTDA	14	0	0	0	0	0	0
\sum PFASs		138.8	132.7	63.7	109.5	103	52.7



1. 滤池反冲洗水, 2. 单独混凝, 3. 单独 GAC, 4. 单独超滤, 5. 混凝-超滤, 6. GAC-超滤

图 5 不同滤池反冲洗水回用工艺对 PFASs 的去除效果

Fig. 5 Removal effects of different filter backwash water reuse processes on PFASs

3 结论

(1) 在 DWTP 中, 常规处理工艺在去除 PFAS 中的作用可以忽略不计 (不到 5%). O_3 -BAC 在水处理过程中对 PFAS 去除起主导作用 (去除率为 20.74%). 滤池反冲洗水中 PFASs 的浓度较高, 直接回用可能存在出厂水中 PFOA 和 PFOS 浓度超标的风险, 需处理后回用.

(2) 对于常见的 5 种滤池反冲洗回用处理工艺, 从浊度去除来看, UF 去除效果最佳, 含有 UF 的处理工艺浊度去除率均在 98% 以上. 对于有机物去除, GAC 表现出良好的去除效果, 可以有效去除荧光污染物质, 与超滤联用可达到 42.89% 的去除率. 同时, GAC 作为预处理也可有效缓解膜污染.

(3) GAC 的吸附是有效去除 PFASs 的手段, 长链 PFASs 的去除效果要明显优于短链. 综合来看, 建议当原水中 PFASs 浓度较高时, 采用 GAC-超滤进行处理回收.

参考文献:

- [1] Conder J M, Hoke R A, De Wolf W, *et al.* Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(4): 995-1003.
- [2] Rahman M F, Peldszus S, Anderson W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review [J]. *Water Research*, 2014, **50**, doi: 10.1016/j.watres.2013.10.045.
- [3] Trojanowicz M, Bojanowska-Czajka A, Bartosiewicz I, *et al.* Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS)-A review of recent advances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **336**: 170-199.
- [4] 史锐, 毛若愚, 张梦, 等. 乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(2):

- 663-672.
- Shi R, Mao R Y, Zhang M, *et al.* Distribution, sources, and ecological risks of polyfluoroalkyl substances in the surface water of the Wuliangshai watershed [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 663-672.
- [5] Chow S J, Ojeda N, Jacangelo J G, *et al.* Detection of ultrashort-chain and other per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in U. S. bottled water[J]. *Water Research*, 2021, **201**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117292.
- [6] Pan G, Zhou Q, Luan X, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): impact to human health and water standards [J]. *Science of the total Environment*, 2014, **487**: 778-784.
- [7] 武倩倩, 吴强, 宋帅, 等. 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3682-3694.
- Wu Q Q, Wu Q, Song S, *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in main rivers and soils of Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3682-3694.
- [8] Naidu R, Nadebaum P, Fang C, *et al.* Per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS): current status and research needs [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, **19**, doi: 10.1016/j.eti.2020.100915.
- [9] Gobelius L, Persson C, Wiberg K, *et al.* Calibration and application of passive sampling for per-and polyfluoroalkyl substances in a drinking water treatment plant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **362**: 230-237.
- [10] 孙敏, 鲍俊信, 徐蓓, 等. 饮用水厂排泥水及污泥中全氟化合物分布特征[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, **53**(9): 1835-1842.
- Sun M, Bao J X, Xu B, *et al.* Distribution characteristics of perfluorinated compounds in sludge wastewater and sludge from drinking water treatment plant [J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2019, **53**(9): 1835-1842.
- [11] 周浩, 孙敏. 净水厂中全氟化合物分布特征及 UV/SO₂⁻ 的去机理[J]. *中国给水排水*, 2017, **33**(19): 6-10, 15.
- Zhou H, Sun M. Distribution of perfluorinated compounds in water supply plant and its reductive degradation by UV/SO₂⁻ [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, **33**(19): 6-10, 15.
- [12] Borrull J, Colom A, Fabregas J, *et al.* Presence, behaviour and removal of selected organic micropollutants through drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2021, **276**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130023.
- [13] Chen R Y, Li G W, He Y T, *et al.* Field study on the transportation characteristics of PFASs from water source to tap water [J]. *Water Research*, 2021, **198**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117162.
- [14] 洪雷, 丁倩云, 元祥坤, 等. 吸附法去除水中全氟化合物的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, **40**(7): 2193-2203.
- Hong L, Ding Q Y, Qi X K, *et al.* The research progress of removing perfluoroalkyl substances by adsorption in water [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(7): 2193-2203.
- [15] Li Y N, Niu Z G, Zhang Y. Occurrence of legacy and emerging poly-and perfluoroalkyl substances in water: a case study in Tianjin (China) [J]. *Chemosphere*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132409.
- [16] Wan K, Guo L Z, Ye C S, *et al.* Accumulation of antibiotic resistance genes in full-scale drinking water biological Activated carbon (BAC) filters during backwash cycles [J]. *Water Research*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116744.
- [17] 麦锦欢, 李巨辉, 田家宇, 等. 给水厂滤池反洗水直接回用的生产性水质安全评价[J]. *给水排水*, 2018, **44**(1): 13-17.
- [18] Tan Y W, Lin T, Jiang F C, *et al.* The shadow of dichloroacetonitrile (DCAN), a typical nitrogenous disinfection by-product (N-DBP), in the waterworks and its backwash water reuse [J]. *Chemosphere*, 2017, **181**: 569-578.
- [19] Chen M, Wang Q, Shan G Q, *et al.* Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per-and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 251-259.
- [20] Kaiser A M, Saracevic E, Schaar H P, *et al.* Ozone as oxidizing agent for the total oxidizable precursor (TOP) assay and as a preceding step for activated carbon treatments concerning per-and polyfluoroalkyl substance removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **300**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113692.
- [21] 张慧, 王世亮, 余杨. 乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3204-3211.
- Zhang H, Wang S L, Yu Y. Concentrations of typical perfluoroalkyl acids and contributions of their precursors in the water of the Le'an River in China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3204-3211.
- [22] Glover C M, Quiñones O, Dickenson E R V. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems [J]. *Water Research*, 2018, **144**: 454-461.
- [23] Yu L, Liu X D, Hua Z L, *et al.* Spatial and temporal trends of perfluoroalkyl acids in water bodies: a case study in Taihu Lake, China (2009-2021) [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118575.
- [24] Anumol T, Dagnino S, Vandervort D R, *et al.* Transformation of Polyfluorinated compounds in natural waters by advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1780-1787.
- [25] Bao J, Yu W J, Liu Y, *et al.* Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **171**: 199-205.
- [26] Belkouteb N, Franke V, McCleaf P, *et al.* Removal of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: long-term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate [J]. *Water Research*, 2020, **182**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115913.
- [27] Bertanza G, Capoferri G U, Carmagnani M, *et al.* Long-term investigation on the removal of perfluoroalkyl substances in a full-scale drinking water treatment plant in the Veneto Region, Italy [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **734**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139154.
- [28] Qu Y X, Jiang X S, Cagnetta G, *et al.* Poly-and perfluoroalkyl substances in a drinking water treatment plant in the Yangtze River Delta of China: temporal trend, removal and human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **696**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133949.
- [29] 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 等. 微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4249-4256.
- Wang X D, Shi C X, Liao Z W, *et al.* Reducing membrane fouling from micro-flocculation in a humic acid ultrafiltration process [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4249-4256.
- [30] Wang J L, Tang X B, Xu Y F, *et al.* Hybrid UF/NF process treating secondary effluent of wastewater treatment plants for potable water reuse: adsorption vs. coagulation for removal

- improvements and membrane fouling alleviation [J]. *Environmental Research*, 2020, **188**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109833.
- [31] Wen C, 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.
- [32] Monnot M, Laborie S, Cabassud C. Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: impact on water quality and UF fouling [J]. *Desalination*, 2016, **383**: 1-11.
- [33] 李凯, 王晓东, 黄廷林, 等. 分层型水源水库溶解性有机物质性质及其膜污染特性 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 185-191.
- Li K, Wang X D, Huang T L, *et al.* Characteristics and fouling potential of dissolved organic matter in a stratified source water reservoir [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 185-191.
- [34] 薛文静, 李文江, 刘娟, 等. 一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 730-737.
- Xue W J, Li W J, Liu J, *et al.* Purification efficiency and mechanism of integrated Al salt flocculation-ultrafiltration membrane process [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 730-737.
- [35] Hu J Y, Shang R, Heijman B, *et al.* Influence of activated carbon preloading by EfOM fractions from treated wastewater on adsorption of pharmaceutically active compounds [J]. *Chemosphere*, 2016, **150**: 49-56.
- [36] 范科文, 李星, 杨艳玲, 等. 光催化/活性炭/纳滤组合工艺处理二级出水及对膜污染的控制 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3626-3632.
- Fan K W, Li X, Yang Y L, *et al.* Organic matter removal and membrane fouling control of secondary effluents using a combined nanofiltration process [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3626-3632.
- [37] Appleman T D, Higgins C P, Quiñones O, *et al.* Treatment of poly-and perfluoroalkyl substances in U. S. full-scale water treatment systems [J]. *Water Research*, 2014, **51**: 246-255.
- [38] Kim K Y, Ekpe O D, Lee H J, *et al.* Perfluoroalkyl substances and pharmaceuticals removal in full-scale drinking water treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **400**, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123235.
- [39] Tröger R, Köhler S J, Franke V, *et al.* A case study of organic micropollutants in a major Swedish water source-Removal efficiency in seven drinking water treatment plants and influence of operational age of granulated active carbon filters [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **706**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135680.
- [40] McCleaf P, Englund S, Östlund A, *et al.* Removal efficiency of multiple poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests [J]. *Water Research*, 2017, **120**: 77-87.
- [41] Zhang D Q, Zhang W L, Liang Y N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution-A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **694**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133606.
- [42] Dalahmeh S S, Alziq N, Ahrens L. Potential of biochar filters for onsite wastewater treatment: effects of active and inactive biofilms on adsorption of per-and polyfluoroalkyl substances in laboratory column experiments [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **247**: 155-164.
- [43] Zaggia A, Conte L, Falletti L, *et al.* Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants [J]. *Water Research*, 2016, **91**: 137-146.
- [44] Wu C Y, Klemes M J, Trang B, *et al.* Exploring the factors that influence the adsorption of anionic PFAS on conventional and emerging adsorbents in aquatic matrices [J]. *Water Research*, 2020, **182**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115950.
- [45] Vo H N P, Nguyen T M H, Ngo H H, *et al.* Biochar sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aqueous film-forming foams-impacted groundwater: effects of PFASs properties and groundwater chemistry [J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131622.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China; Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments; Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity; Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions; A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)