

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第4期

Vol.34 No.4

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王丽, 李杏茹, 王跃思 (1225)
鼎湖山 PM ₁₀ 中水溶性离子浓度特征分析	赵亚南, 王跃思, 温天雪, 刘全 (1232)
北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征	黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 王跃思 (1236)
深圳市 PM ₁₀ 化学组成与时空分布特征	云慧, 何凌燕, 黄晓峰, 兰紫娟, 李响, 曾立武 (1245)
福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究	易志刚, 黄幸然, 毕峻奇, 郭萍萍, 郑丽丽 (1252)
河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征	丁中原, 毛潇萱, 马子龙, 田慧, 郭强, 黄韬, 高宏, 李军, 张干 (1258)
淄博市大气污染特征模型模拟及环境容量估算	薛文博, 王金南, 杨金田, 雷宇, 燕丽, 贺晋瑜, 韩宝平 (1264)
香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析	黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 余博识, 袁希功, 冯瑞杰, 毕永红, 胡征宇 (1270)
变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响	赵微, 林健, 王树芳, 刘记来, 陈忠荣, 寇文杰 (1277)
基于 ArcSWAT 模型的长乐江流域非点源氮素污染源识别和分析	邓欧平, 孙嗣咏, 吕军 (1284)
西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探	郭威, 李祥忠, 刘卫国 (1291)
滇池流域宝象河暴雨径流初始冲刷效应	郭怀成, 向男, 周丰, 王永华, 李发荣, 朱翔, 毛国柱, 于书霞, 李娜, 盛虎, 杨永辉, 何成杰, 王翠榆 (1298)
三峡库区沉积物秋冬初的磷释放通量估算	牛凤霞, 肖尚斌, 王雨春, 刘德富, 黎国育, 王亮, 纪道斌, 杨正健 (1308)
海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况	辛成林, 任景玲, 张桂玲, 郭亚平, 张国玲, 刘素美 (1315)
黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征	吴斌, 宋金明, 李学刚 (1324)
扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价	叶华香, 臧淑英, 张丽娟, 张玉红 (1333)
上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价	唐庆丽, 程金平, 高昊旻, 姚磊, 蒋真毅, 吴旻, 谢翠松, 梁海, 王鹤, 皮帅帅, 余朝毅 (1340)
我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析	张灿, 陈虹, 余忆玄, 王立军, 韩建波, 陶平 (1345)
江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较	金涛, 吕学敏, 曾一凡, 张冰冰, 马鲲鹏, 姜朴, 唐非 (1351)
北京市污水处理厂中邻苯二甲酸酯污染水平及其归趋	周益奇, 刘云霞 (1357)
降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究	胡园园, 杨娜, 丁毅, 徐文璐, 陈秀荣, 艾奇峰, 陈善佳, 王利鹏, 黄华 (1363)
渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险	安立会, 张燕强, 宋双双, 刘玥, 高俊敏, 陈浩, 赵兴茹, 雷坤, 郑丙辉 (1369)
巨牡蛎 (<i>Crassostrea</i> sp.) 对燃煤电厂脱硫海水中汞的生物累积	刘锡尧, 袁东星, 陈耀瑾 (1374)
咪唑盐离子液体对蚯蚓急性毒性及体重影响研究	黄若男, 范军杰, 涂宏志, 谭凌燕, 刘惠君, 徐冬梅 (1380)
铝盐混凝除砷影响因素及机制研究	陈桂霞, 胡承志, 朱灵峰, 童华卿 (1386)
混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究	刘冰, 余国忠, 古励, 赵承美, 李清飞, 翟慧敏 (1392)
活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究	王佳裕, 戴启洲, 鱼杰, 颜亦舟, 陈建孟 (1402)
氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究	彭云霞, 何仕均, 龚文琪, 王建龙 (1411)
C/N 比对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响分析	袁怡, 黄勇, 邓慧萍, 盛学敏, 潘杨, 李祥 (1416)
以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究	翟晓峰, 蒋成爱, 吴光学, 曾运涛 (1421)
固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选	李斌, 郝瑞霞 (1428)
基于能源回收的城市污水厌氧氨氧化生物脱氮新工艺	卢健聪, 高大文, 孙学影 (1435)
多模式厌氧/缺氧/好氧污水处理工艺的稳态与动态模拟	周振, 吴志超, 王志伟, 杜兴治, 蒋玲燕, 邢灿 (1442)
高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较	赵志瑞, 马斌, 张树军, 李滨, 白志辉, 王晓辉, 庄国强, 张洪助 (1448)
活性污泥絮体的分形结构分析	阮晓东, 刘俊新 (1457)
负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究	沈娜, 杨昌柱, 濮文虹, 罗应东 (1464)
预加不同比例不同粒径好氧颗粒对 SBR 中好氧颗粒污泥形成的影响	熊光城, 濮文虹, 杨昌柱 (1472)
同时回收氮磷提高碱性发酵污泥脱水性能的机制研究	张超, 陈银广, 顾国维 (1479)
利用流式细胞仪分选技术研究湖泊真核超微藻的遗传多样性	谢薇薇, 龚伊, 王张伟, 孔繁翔, 史小丽 (1485)
阿魏酸和香豆素对铜绿微囊藻的化感作用	郭亚丽, 傅海燕, 黄国和, 高攀峰, 柴天, 严滨, 廖欢 (1492)
象山港国华电厂强增温海域浮游动物群落结构和多样性的时空特征	朱艺峰, 黄简易, 林霞, 杨莹, 邢超, 严小军 (1498)
环氧树脂降解嗜盐菌的筛选及其处理高盐环氧树脂废水的特性研究	王进, 徐真, 彭书传, 夏明山, 岳正波, 陈天虎 (1510)
铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解	史广宇, 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1517)
酵母提取物对葡萄糖发酵生产生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 的影响	黄翔峰, 王凯, 黎明霞, 王彩林, 陆丽君, 刘佳 (1524)
玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构	乔江涛, 郭荣波, 袁宪正, 师晓爽, 许晓晖, 范晓蕾, 邱艳玲 (1531)
红霉素对产甲烷菌的抑制及其驯化	刘子旭, 孙力平, 李玉友, 邱春生 (1540)
4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究	杨宾, 李慧颖, 伍斌, 杜晓明, 李发生 (1545)
污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源	姚林林, 张彩香, 李佳乐, 廖小平, 王焰新 (1553)
呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 张君 (1561)
水稻光合同化碳在土壤不同粒径、密度分组中的分配特征	李苗苗, 聂三安, 陈晓娟, 罗璐, 朱捍华, 石辉, 葛体达, 童成立, 吴金水 (1568)
亚热带不同稻田土壤微生物量碳的剖面分布特征	盛浩, 周萍, 袁红, 廖超林, 黄运湘, 周清, 张杨珠 (1576)
施用堆腐有机肥对水稻土中六氯苯脱氯降解影响	刘翠英, 蒋新 (1583)
螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复	刘霞, 王建涛, 张萌, 王力, 杨亚提 (1590)
不同温度下烧制的秸秆炭对可变电荷土壤吸附 Pb(II) 的影响	蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 周立祥, 王世梅 (1598)
绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究	蓝丹琳, 彭丹, 郭楚玲, 朱超飞, 薛秀玲, 党志 (1605)
改性与成型层状氢氧化镁铝对不同水体中 PO ₄ ³⁻ 的脱除性能	邢坤, 王海增 (1611)
羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响	涂丽杏, 朱能武, 吴平霄, 李平, 吴锦华 (1617)
新型生物质活性炭烟气脱硫研究	刘洁岭, 汤争光, 陈杰, 蒋文举, 江霞 (1623)
城市工业行业能源消费强度等级划分方法及应用	毛建素, 马兰 (1628)
厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷	闫祯, 崔胜辉, 李桂林, 任引, 徐礼来 (1636)
《环境科学》征订启事 (1283)	
《环境科学》征稿简则 (1332)	
信息 (1350, 1509, 1582, 1644)	
专辑征稿通知 (1523)	

混凝和活性炭吸附去除微污染水源水中 DON 的研究

刘冰^{1,2}, 余国忠¹, 古励^{2,3*}, 赵承美¹, 李清飞¹, 翟慧敏¹

(1. 信阳师范学院城市与环境科学学院, 信阳 464000; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 3. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044)

摘要: 溶解性有机氮(dissolved organic nitrogen, DON)作为饮用水中新兴氮消毒副产物(nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs)的前体物逐渐受到国内外学者的关注. 为探讨混凝和活性炭吸附对微污染水源水中 DON 的去除机制, 首先测定原水中 DON、溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 UV_{254} 、pH 和溶解氧(dissolved oxygen, DO)等指标和 DON、DOC 分子量分布; 接着通过混凝和活性炭吸附试验来考察原水中 DON、DOC 和 UV_{254} 变化, 并应用三维荧光光谱对原水中 DON 变化进行表征. 结果表明, 微污染水源水中 DON、DOC 和 UV_{254} 分别为 $1.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $8.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.16 cm^{-1} , DOC 与 DON 比值(DOC/DON)为 $6.69 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, SUVA 为 $1.87 \text{ m}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$; 小分子量(<6000)DON 占较高比例约为 68%, 大分子量(>20000)DON 占的比例为 22%; 当混凝剂投加量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DON 的去除率大约为 20%, DOC 和 UV_{254} 去除率约 26%、70%; 当活性炭投加量为 1.0 g, DON、DOC 和 UV_{254} 的去除率大约为 60%、35%、100%; 混凝和活性炭吸附组合试验时, 对 DON、DOC 的去除率大约为 82% 和 64%; 三维荧光光谱证实, 原水中 DON 变化与 3 个主要峰有关, 分别代表物质为色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质和富里酸类物质.

关键词: 微污染水源水; 溶解性有机氮; 混凝; 活性炭吸附; 三维荧光光谱

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)04-1392-10

Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon

LIU Bing^{1,2}, YU Guo-zhong¹, GU Li^{2,3}, ZHAO Cheng-mei¹, LI Qing-fei¹, ZHAI Hui-min¹

(1. School of Urban and Environmental Science, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China; 2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Dissolved organic nitrogen as a precursor of new type nitrogenous disinfection by-products in drinking water attracted gradually the attention of scholars all over the world. In order to explore the mechanism of DON removal in micro-polluted raw water by coagulation and adsorption, water quality parameters, such as DON, DOC, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, UV_{254} , pH and dissolved oxygen, were determined in raw water and the molecular weight distribution of the DON and DOC was investigated. The variations in DON, DOC and UV_{254} in the coagulation and adsorption tests were investigated, and the changes of DON in raw water were characterized using three-dimensional fluorescence spectroscopy. The results showed that DON, DOC and UV_{254} were $1.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $8.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.16 cm^{-1} , and DOC/DON and SUVA were $6.69 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, $1.87 \text{ m}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ in raw water, respectively. The molecular weight distribution of the DON in raw water showed a bimodal distribution. The small molecular weight (<6000) fractions accounted for a high proportion of 68% and the large (>20000) fractions accounted for about 22%. The removal of DON, DOC and UV_{254} was about 20%, 26% and 70%, respectively, in the coagulation test and the dosage of coagulant was $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The removal of DON, DOC and UV_{254} was about 60%, 35% and 100%, respectively, in the adsorption test and the dosage of activated carbon was 1.0 g. In the combination of coagulation and adsorption, the removal of DON and DOC reached approximately 82% and 64%, respectively. 3DEEM revealed that the variation of DON in the coagulation and adsorption tests depended intimately on tryptophan protein-like substances, aromatic protein-like substances and fulvic acid-like substances.

Key words: micro-polluted raw water; dissolved organic nitrogen; coagulation; adsorption by activated carbon; 3DEEM

现阶段,我国饮用水厂大多采用出水消毒来保障饮用水生物安全性^[1,2]. 氯系消毒剂因价廉、高效而被广泛使用,但其可与水中的溶解性有机物(dissolved organic matters, DOM)反应,生成具有强烈“三致”效应的消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),给人类带来巨大的健康隐患. 在过去的几十年里,饮用水中卤代消毒副产物如三卤甲

收稿日期: 2012-07-25; 修订日期: 2012-09-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208448); 信阳师范学院博士研究生启动基金项目(91231); 省部共建黄河中下游数字地理技术教育部重点实验室开放基金项目(GTYR2011006); 信阳师范学院青年骨干教师资助计划项目(120511); 河南省科技计划立项项目(122102310365); 福建省自然科学基金项目(2011J05144); 河南省教育厅科技项目

作者简介: 刘冰(1978~), 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理原理与技术, E-mail: liubing_982002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: quli@cqu.edu.cn

烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAS) 最受关注, 它们被认为是致癌或疑似致癌物^[2]. 最近几年内, 一类新兴的毒性更强的含氮消毒副产物 (nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs) 被人们逐渐所认识^[2], 它们是氯与 DOM 的含氮组分反应形成的. N-DBPs 是含有一NO₂ 和—CN 等含氮官能团的化合物, 如亚硝胺类物质 (nitrosamines)、腈类化合物 (nitriles) 和卤化硝基烷烃类 (halonitroalkane) 等^[3~7], 相比卤代消毒副产物具有更高的细胞基因毒性^[8,9]. 这些 N-DBPs 的分子量小, 亲水性强, 致癌风险极高, 严重地威胁着饮用水安全性. 溶解性有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON) 作为 N-DBPs 的前体物, 受到了国内外科研人员的关注.

DON 是水中一系列的含氮化合物的总称, 包括含胺类、腈类、嘌呤类和吡啶类化合物, 是水中 DOM 的重要组成部分, 与 DOM 的比例约为 0.5% ~ 10%^[10]. DON 主要来源于细菌、藻类代谢所产生的溶解性产物、农业用水的排放以及土壤 DON 的释放. 虽然 DON 在地表水中的浓度偏低 (目前北美地区地表水中的平均浓度约为 0.3 mg·L⁻¹, DOC/DON 比值为 18.0 mg·mg⁻¹)^[10], 但其可与氯消毒剂反应, 生成一系列的具有更强致癌性的 N-DBPs. 我国很多地区的饮用水源地都面临着污染的问题, 尤其某些地区地表水中氮、磷的含量高、富营养化严重, 导致水源水中 DON 的浓度较高, 进而引发了饮用水的 N-DBPs 污染问题. 其中浙江省某地区的饮用水水源水的污染较为严重, 其总氮含量为 7 ~ 11 mg·L⁻¹, DON 含量为 0.8 ~ 2.5 mg·L⁻¹^[11,12], 远远高于欧美国家地表水中 DON 的

浓度水平, 在消毒过程中更易造成 N-DBPs 污染.

根据国外报道, DON 虽然给饮用水安全带来了极大的危害, 但其却难以在常规的水厂处理工艺得到去除 (去除率仅为 5% ~ 30%^[13,14]), 美国 28 个饮用水厂报道, DON 平均去除率仅为 20%, DOC 和 UV₂₅₄ 去除率分别为 29%、55%^[10]. 国内南方某饮用水水厂研究发现, DON 在常规污水处理工艺 (混凝沉淀 + 生物滤池 + 消毒) 去除率仅为 27%^[11]; 而在深度处理工艺 (预生物处理 + 混凝沉淀 + 石英砂滤池 + 一级臭氧生物活性炭池 + 二级臭氧生物活性炭池 + 消毒) 中平均增加 20%^[12]. 这主要是因为饮用水处理工艺中的生物处理工艺 (生物滤池、臭氧生物活性炭池) 释放溶解性微生物产物 (SMP), 使得 DON 浓度呈上升趋势, 这也说明 DON 在饮用水处理工艺中的去除效果是十分有限的.

因此, 本研究是对南方某市饮用水厂微污染水源水中 DON 浓度及来源进行初步调查, 探讨混凝沉淀和活性炭吸附作用对微污染水源水中 DON 去除的机制, 并采用三维荧光光谱对混凝沉淀和活性炭吸附作用前后水中有机物的结构性质进行表征, 以期为更好地去除微污染原水中 DON 和削减饮用水中 N-DBPs 提供依据.

1 材料与方法

1.1 研究对象

本文研究对象为南方某城市饮用水厂水源水. 近年来, 南方某城市工业迅速发展, 饮用水水源受到严重污染, 其中NH₄⁺-N和有机物浓度超标严重, 研究期间水源水的水质特征见表 1.

表 1 原水的水质特征

Table 1 Characteristics of raw water							
pH	DO /mg·L ⁻¹	DON /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	DOC/DON /mg·mg ⁻¹	SUVA /m ⁻¹ ·(mg·L ⁻¹) ⁻¹
7.28	5.53	1.28	8.56	0.16	3.25	6.69	1.87

1.2 测定方法

pH 和溶解氧: 便携式溶解氧测定仪 (pH/DO HQ40, 美国 Hach); 溶解性有机物 (DOC): 燃烧法^[15], TOC 仪 (TOC-L, 日本岛津); SUVA: 为 UV₂₅₄ 与 DOC 的比值, UV₂₅₄/DOC; NH₄⁺-N: 水杨酸-次氯酸盐光度法^[15]; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[15]; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法^[15]; TN (总氮): 过硫酸钾消解-紫外分光光度法^[15]; 溶解性有机氮 DON 由公式 (1) 计算:

DON = TN - NH₄⁺-N - NO₃⁻-N - NO₂⁻-N (1)

1.3 活性炭的物理化学性质

试验所用的两种活性炭分别是椰壳活性炭 (TY-8X30, 购买于无锡志康活性炭有限公司) 和煤质活性炭 (购买于国药集团化学试剂有限公司). 两种活性炭经去离子水蒸煮和清洗多次后, 在 105℃ 下烘干, 筛分 20 ~ 40 目之间的颗粒, 保存在干燥器内待用. 活性炭各种官能团的含量通过 Boehm 滴定法测定^[16], 零电荷点 pH_{PZC} 通过质量滴定法测定^[17], 比表面积为 N₂ 吸附法测定的 BET 表面积 (比表面积分析仪, 美国

Quantachrome 公司),活性炭各参数见表 2. 使用扫描电子显微镜(SEM,S-3000N 日立)观察样品的表面形貌结构,对比二者表面的微观结构差异,结果见图 1.

表 2 活性炭的物理化学性质

Table 2 Physical and chemical characteristics of activated carbon								
炭型	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	微孔体积 /m ³ ·g ⁻¹	总孔体积 /m ³ ·g ⁻¹	微孔体积 /总孔体积	碱性基团 /mmol·g ⁻¹	酸性基团 /mmol·g ⁻¹	pH _{PZC}
椰壳活性炭	917	1.936	0.349	0.444	0.786	0.75	0.78	6.92
煤质活性炭	714	2.039	0.215	0.364	0.591	0.70	0.83	6.71

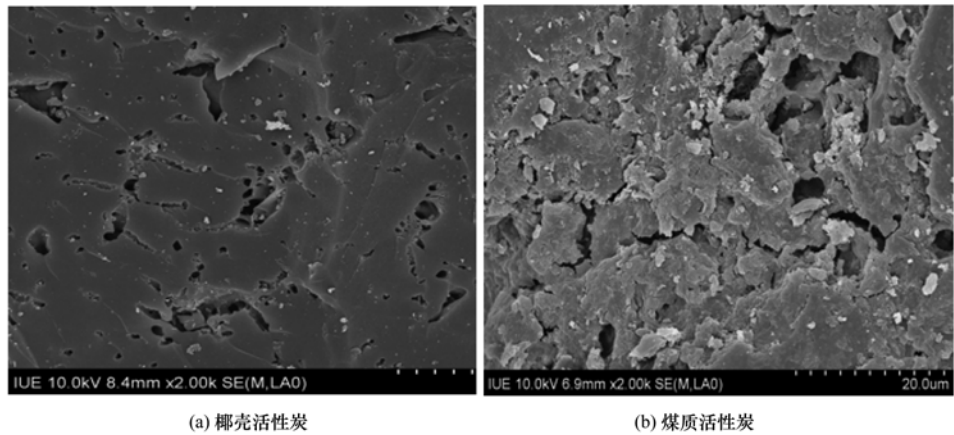


图 1 两种活性炭 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of two kinds of activated carbon

1.4 活性炭吸附试验

取 200 mL 微污染水源水于 250 mL 锥形瓶中,加入一定量两种类型活性炭(0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0 g),放置于恒温振荡器中(250 r·min⁻¹和 20℃),为抑制微生物生长,加入数滴氯化汞溶液,振荡吸附 24 h 后,水样采用 0.45 μm 膜过滤,测定 DON、DOC 和 UV₂₅₄。

1.5 混凝烧杯试验

混凝烧杯试验在六联搅拌机(TJ6 系列程控混凝试验搅拌机,武汉横岭科技有限公司)上完成,主要考察不同混凝剂[聚合氯化铝(PACl)]和硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O],上海恒谊化工有限公司)和混凝剂投加量处理效果. 取 1.0 L 微污染水源水于烧杯中,放置于混凝搅拌机上,投加一定量的两种混凝剂混(0、1、2、4、6、8、10 mg·L⁻¹),在 180 r·min⁻¹搅拌 2 min,在 40 r·min⁻¹搅拌 15 min,然后静置沉淀 30 min,取上清液用 0.45 μm 膜过滤,测定 DON、DOC 和 UV₂₅₄。

1.6 相对分子质量分布

取一定量的微污染水源水,先通过 0.45 μm 膜过滤去除其中的悬浮物,以氮气作为驱动力,分别依次通过截留不同分子质量(20 000、6 000)的滤膜,并测定滤液的 DON 和 DOC 浓度,按照公式(2)、(3)、(4)计算不同分子量的有机物占总有机物的

百分比. 超滤器采用美国 Millipore 公司生产的 8400 型超滤器,过滤水样时,采用磁力搅拌器进行搅拌,搅拌速度为 100 r·min⁻¹,以防止浓差极化,过滤水样 300 mL,每次 60% 水样通过超滤膜.

$$A(<6\,000)=\frac{C_{6\,000\text{ Permeate}}}{C_{\text{raw}}}\times 100\% \quad (2)$$

$$A(<6\,000\sim 20\,000)=\frac{C_{20\,000\text{ Permeate}}-C_{6\,000\text{ Permeate}}}{C_{\text{raw}}}\times 100\% \quad (3)$$

$$A(>20\,000)=\frac{C_{\text{raw}}-C_{20\,000\text{ Permeate}}}{C_{\text{raw}}}\times 100\% \quad (4)$$

1.7 三维荧光分析

三维荧光分析使用日立 F-4600 型荧光光谱分析仪,配 1 cm 石英液池. 光源选用 150 W 氙弧灯; PMT 电压为 700 V; 信噪比 > 110; 带通:激发波长 λ_{Ex} = 5 nm,发射波长 λ_{Em} = 5 nm; 扫描速度为 1 200 nm·min⁻¹; 扫描波长范围分别为 λ_{Ex} 280 ~ 500 nm, λ_{Em} 200 ~ 500 nm,以 Milli-Q 水为空白,使用软件 Origin 7.5 (OriginLab 公司,美国)绘制三维荧光光谱图.

2 结果与讨论

2.1 研究期间原水特征

微污染原水中有机物和无机物的浓度如表 1 所

示. DON 和 DOC 浓度为 1.28 、 $8.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC/DON 为 $6.69 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$; NH_4^+-N 为 $3.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; UV_{254} 为 0.16 cm^{-1} ; SUVA 为 $1.87 \text{ m}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$. 原水中 DON 和 DOC 分子量分布如图 2 所示, 可以看, 小分子量 (<6000) DON 占较高比例约为 68%, 大分子量 (>20000) DON 占的比例为 22%, 中等分子量 ($6000\sim20000$) DON 占小的比例为 10%; 而小分子量 (<6000) DOC 占 46%, 大分子量 (>20000) 的 DOC 所占比例为 38% 和中等分子量 ($6000\sim20000$) DOC 占 16%. 对比 DON 和 DOC 分子量分布可以知道, 小分子量 DON 比小分子量 DOC 所占比例高.

研究发现, 该饮用水水厂的微污染原水中 DON

浓度远远高于其它欧美国家水源水已报道的 DON 浓度水平, 而且 DOC/DON 比值为 $6.69 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 也远远低于文献[10]的报道. DOC/DON 的比例可作为天然有机物 (NOM) 来源的指标, 较低 DOC/DON 的比例可能表明水中 NOM 来源于藻类或细菌派生, 而较高的 DOC/DON 的比例代表植物和土壤对水中 NOM 的贡献更大^[10,18,19]. 可推测, 饮用水水厂的水源水为河流地表水, 并且流经城市的人口稠密区和工业园区, 流经区域内处理不当的生活污水或工业废水非法排放造成河流地表水水质污染, 同时也刺激水中藻类或细菌的生长、滋生, 产生大量的微生物产物, 使得水中 DON 浓度较高和较低的 DOC/DON 比值.

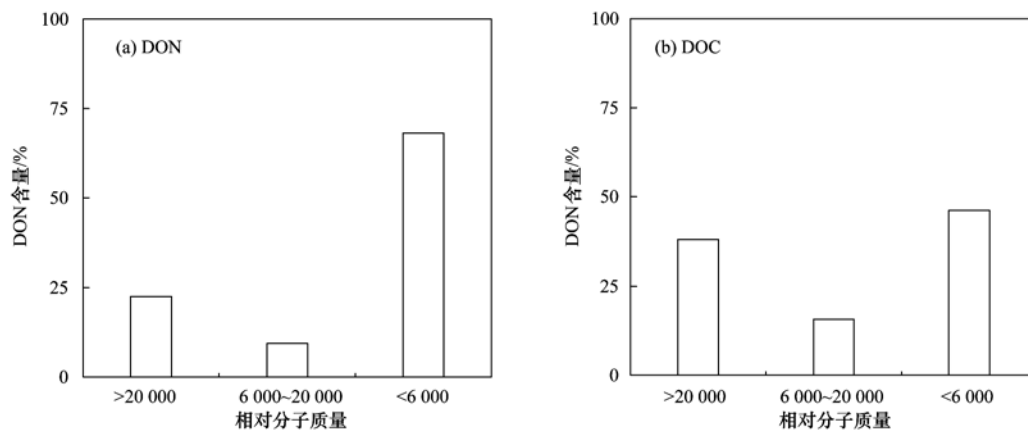


图 2 原水中 DON 和 DOC 分子量分布

Fig. 2 Molecular weight fractionation of DON and DOC in raw water

2.2 混凝试验中 DON、DOC 和 UV_{254} 变化曲线

微污染原水混凝试验结果见图 3. 如图 3(a) 所示, 随着硫酸铝和 PACl 投加量的增加 ($0\sim10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), DON 的去除率也呈增加趋势, 当混凝剂投加量最大时, DON 的去除率大约为 20% 左右; 图 3(b)、3(c) 可以知道, DOC 和 UV_{254} 去除率表现出相似的趋势, 当混凝剂投加量最大时, 约 26%、70% 的 DOC 和 UV_{254} 的被去除. 先前研究发现, UV_{254} 的去除率比 DOC 和 DON 去除率都要高^[20], 因此 UV_{254} 不是一个有效的替代参数来评估混凝过程中去除 DON 的最佳混凝剂用量.

一般情况下, 混凝剂主要用于去除水中的悬浮颗粒和胶体物质, 但是它也可以作为一个去除 DOM 的有效的水处理方法^[14]. 据报道, 混凝剂在水解过程中形成的絮体呈现正电荷, 可以吸附带负电荷的 DOM^[21], 而被去除的 DOM 具有含氮官能团, 使得约有 20% 的 DON 可以在混凝过程中被去除 [图 3(a)]. DOC 的去除率比 DON 略高, 这可能与分子

量的分布有关 (图 2).

研究表明, SUVA 值与水体中芳香族有机物和不饱和性有机物具有很强的相关性, SUVA 是评价水中有机物性质的重要指标^[22]. 一般情况下, SUVA 值较高 [$>4 \text{ m}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$] 时, 代表更多的疏水性化合物和水样中的大分子量物质, 更容易通过混凝工艺去除^[23]. 微污染原水中 SUVA 值较低约为 $1.87 \text{ m}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$, 表示所含 DOM 的疏水性不高, 且大分子量有机物 (>20000) 的占比为 30% 左右. 因此, 原水中亲水性的 DOM (包括 DON 或 DOC) 不能被混凝有效去除, 仅有 20% DON 的去除率在混凝试验中获得.

此外, 在相同的混凝剂投加剂量下, PACl 对 DON、DOC 和 UV_{254} 去除率略高于硫酸铝. 一方面, PACl 整体电荷值较高, 比硫酸铝具有较高的电中和能力^[24]. 另一方面, PACl 分子量较大, 其长链结构增强了混凝剂的吸附架桥与网捕作用^[25,26]. 图 3 表明, 在混凝剂投加量较低时 ($0\sim4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), PACl 较

硫酸铝对 DON、DOC 和 UV_{254} 有更高的去除率. 因此,在低投加量时电中和-沉淀作用机制可能占主导.

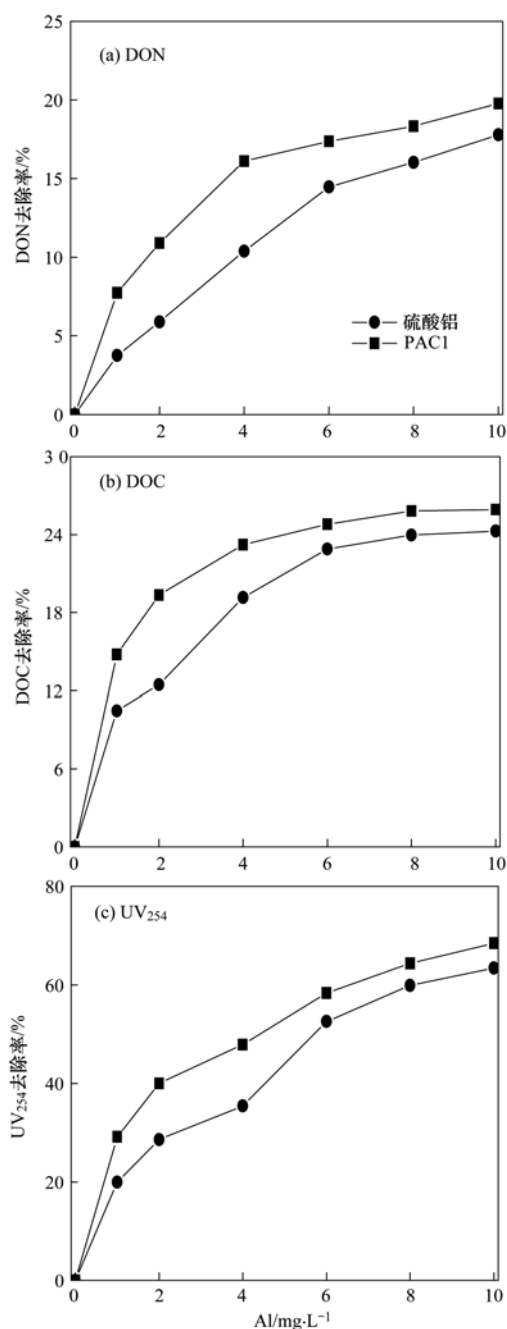


图3 硫酸铝和 PAC1 混凝试验 DON、DOC 和 UV_{254} 去除率

Fig. 3 Removal of DON, DOC and UV_{254} after coagulation with aluminum sulfate and PAC1

图4表示当混凝剂投加量为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不同分子量区间的 DON 和 DOC 的去除率. 从中可以知道,在混凝过程中 DON 和 DOC 的去除主要是以大分子量 (>20000) 为主. 这进一步说明,因为大分子量 DOC 所占比例比 DON 高,使得 DOC 的去除率

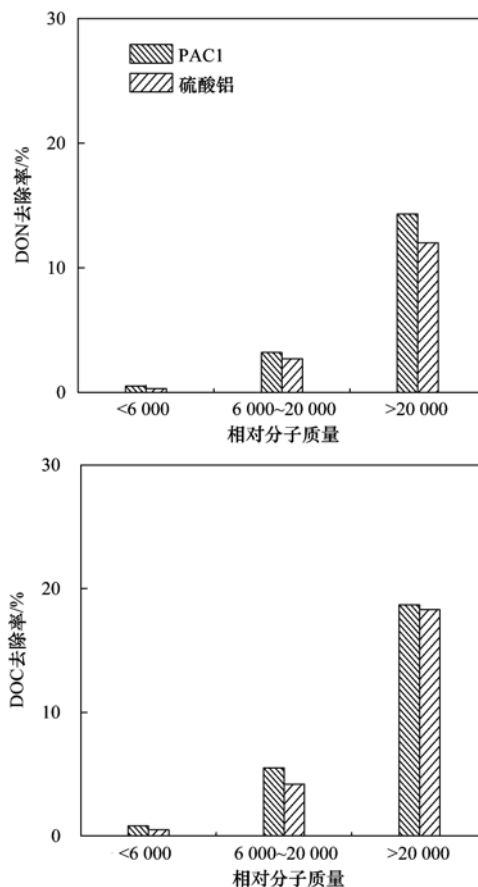


图4 混凝后 DON 和 DOC 不同分子量区间的去除率(投加量 = $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 4 Removal of different molecular weight fractions of DON and DOC in coagulation tests

比 DON 略高.

2.3 吸附试验中 DON、DOC 和 UV_{254} 变化曲线

DON、DOC 和 UV_{254} 活性炭吸附试验结果见图5. 从中可以知道,活性炭吸附对 DON、DOC 和 UV_{254} 去除率要高于混凝. 图5(a)看出,随着活性炭投加量增加 ($0 \sim 1.0 \text{ g}$),DON 去除率呈上升趋势,但是活性炭投加量从 $0 \sim 0.4 \text{ g}$ 时 DON 去除率最快;而投加量从 $0.4 \sim 1.0 \text{ g}$ 时 DON 去除率基本不变. DOC 和 UV_{254} [图5(b)、5(c)] 与 DON 变化趋势相同,但当活性炭投加量大于 0.4 g 时 UV_{254} 基本被完全去除. UV_{254} 反映的是水中天然存在含 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物,而活性炭的吸附机制能更有效去除芳香族化合物^[27],因此 UV_{254} 的去除率明显高于 DON 和 DOC.

从图5可以看出,在相同活性炭投加量时,椰壳活性炭对 DON、DOC 和 UV_{254} 去除效果要优于煤质活性炭. 活性炭的吸附容量的大小是与活性炭的孔结构密切相关的,一般认为,吸附过程通常需要吸附

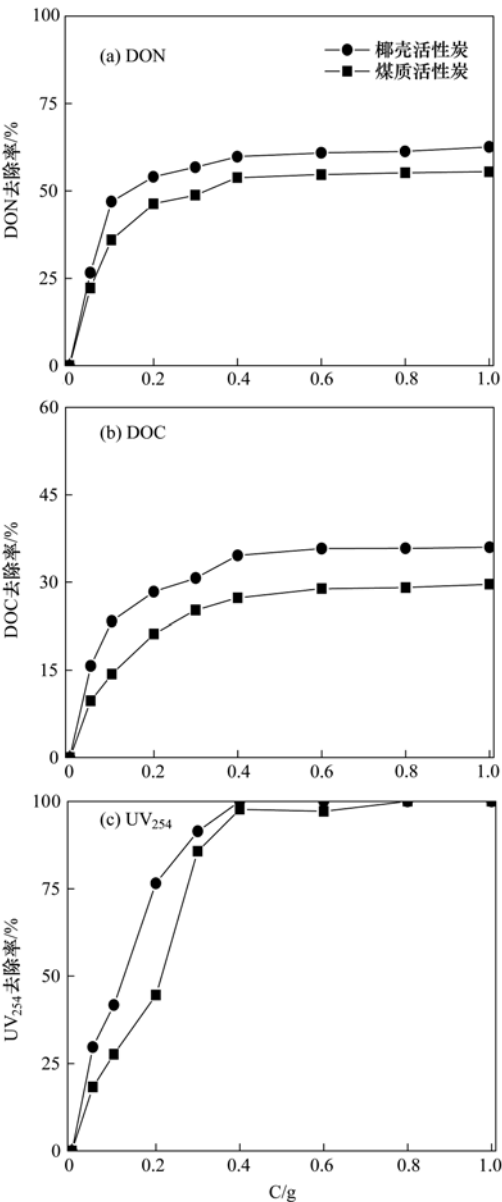


图5 活性炭吸附试验 DON、DOC 和 UV₂₅₄ 去除率
Fig. 5 Removal of DON, DOC and UV₂₅₄ after adsorption by activated carbon

剂孔径结构与和吸附分子的相互匹配^[28]. 从图 2 可以知道,原水中 DON 以小分子量 (<6 000) DON 为主,占的比例约为 65%. 表 2、图 1 可以看出,椰壳活性炭表面以微孔结构为主,且表面相对趋于光滑. 相比煤质活性炭,椰壳活性炭的比表面积、微孔容积、总孔容和微孔/总孔比例都比较高,有利于吸附小分子量有机物. 同时,相对于椰壳活性炭,煤质活性炭表面含有酸性官能团较略多(见表 2),亲水性稍强^[29]. 水分子可以与活性炭表面的亲水官能团形成氢键而吸附在活性炭表面,会阻碍 DON 进入到活性炭内部孔道. 水分子与 DON 分子之间的竞争吸附削弱了活性炭对 DON 的吸附,这样也可能使

得煤质活性炭对 DON 的吸附能力相比椰壳活性炭略有降低. 因此,以上原因使得椰壳活性炭对 DON 吸附效果要优于煤质活性炭.

吸附等温线也是评价吸附剂吸附能力的重要手段,并在吸附剂使用条件的优化中起着重要作用. 水处理中的污染物浓度相对较低,利用活性炭吸附时,常用 Freundlich 公式来表示平衡关系^[30]. 从表 3 可以看出 Freundlich 模型对两种活性炭的吸附过程均能较好地模拟. Freundlich 模型参数 K_f 分别与亲和性和吸附容量有关,从数值上 (0.79 和 0.48) 可以看出椰壳活性炭对 DON 的亲和性与吸附容量均优于煤质活性炭. Freundlich 模型参数 $1/n$ 与吸附作用力大小有关, $1/n$ 越大作用力越小,吸附强度较弱,表示条件不利于吸附^[31]. 对于椰壳活性炭 $1/n = 4.55$,而煤质活性炭 $1/n = 4.84$. 因此,椰壳活性炭对微污染原水中 DON 的吸附要强于煤质活性炭.

表 3 DON 吸附平衡等温线常数

Table 3 Freundlich adsorption isotherm constants of DON adsorption on activated carbon samples

炭型	K_f /mg·g ⁻¹	$1/n$	R^2
椰壳活性炭	0.79	4.55	0.94
煤质活性炭	0.48	4.84	0.93

图 6 表示当活性炭投加量为 0.4 g 时,不同分子量区间的 DON 和 DOC 的去除率. 从中可以知道,在吸附过程中 DON 和 DOC 的去除主要是以小分子量 (<6 000) 为主. 这进一步说明,因为小分子量 DON 所占比例比 DOC 高,使得 DON 的去除率比 DOC 略高.

2.4 混凝与吸附组合对 DON 和 DOC 的去除试验

微污染原水先通过混凝(投加量 = 6 mg·L⁻¹)后再进行活性炭吸附(投加量 = 0.4 g)组合试验, DON 和 DOC 去除结果见图 7. 从中可知, DON 和 DOC 的去除率最大分别为 82% 和 64%,较高的去除率主要是通过混凝去除大分子量的有机物和活性炭吸附小分子量的有机物. 混凝与吸附组合试验对 DON 和 DOC 去除率略高于单独混凝去除率与单独吸附去除率之和,可能是混凝后再吸附降低了大分子量有机物对活性炭微孔的堵塞,增加了活性炭对小分子量有机物吸附的能力,提高了 DON 和 DOC 去除率. 微污染原水中 DON、DOC 浓度分别为 1.28 mg·L⁻¹、8.56 mg·L⁻¹,经过混凝与吸附组合试验后浓度约为 0.23 mg·L⁻¹、3.05 mg·L⁻¹,DON 浓度达到或低于欧美发达国家水源水中 DON 浓度

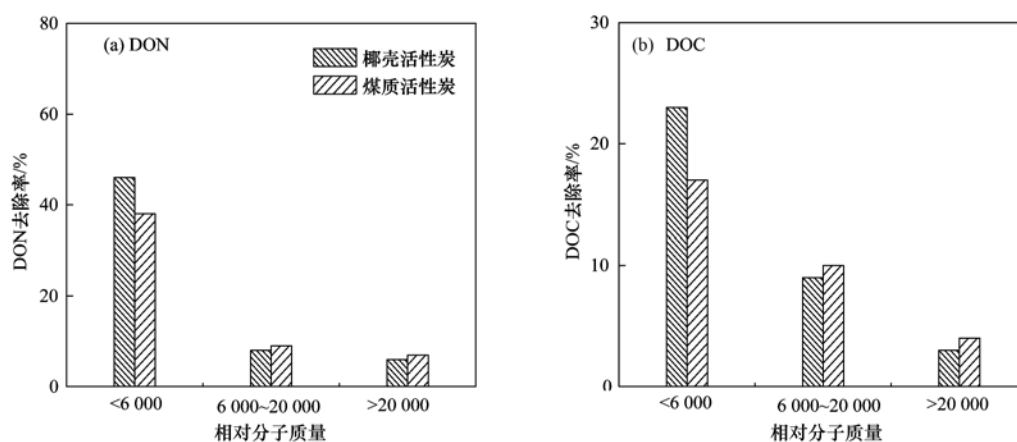


图 6 活性炭吸附试验 DON 和 DOC 不同分子量区间去除率(投加量 = 0.4 g)

Fig. 6 Removal of different molecular weight fractions of DON and DOC in adsorption tests

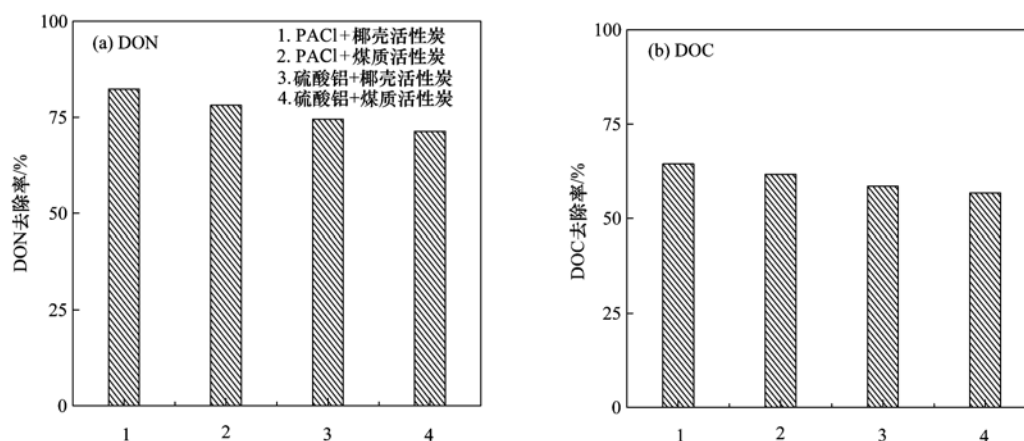


图 7 混凝和吸附组合试验对 DON 和 DOC 去除率

Fig. 7 Removal of DON and DOC after coagulation combined with adsorption

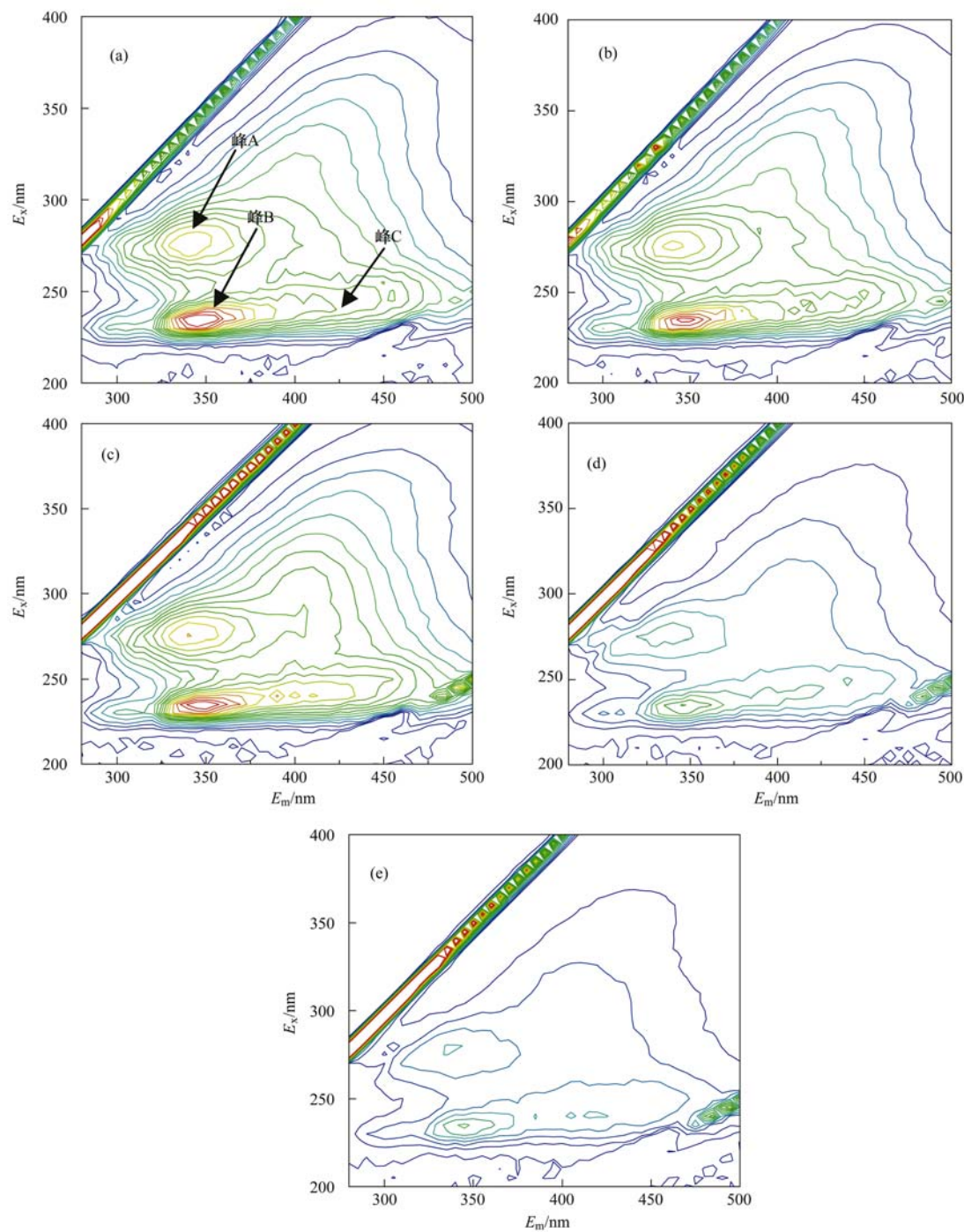
水平,能大幅削减饮用水厂出水中 N-DBPs 的浓度.

2.5 混凝和吸附试验中 DON 变化特征

三维荧光光谱技术近年来广泛用于水体中 DOM 的研究^[32,33]. 已有文献报道,三维荧光光谱峰的强度变化与水中 DON 浓度变化具有很好的线性关系^[11,12,34]. 图 8 为原水、混凝后和吸附后 5 个不同水样的三维荧光图谱,从图 8 和表 4 可以看出,5 个不同水样的三维荧光图谱均有 3 个非常明显的荧光峰,峰 A 中心位置($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$)为(275 ~ 280) nm / (330 ~ 340) nm; 峰 B 中心位置($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$)为 235 nm/(345 ~ 350) nm; 峰 C 中心位置($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$)为(245 ~ 250) nm/(395 ~ 410) nm. 峰 A 主要为溶解性微生物分解副产物蛋白质类物质,如色氨酸类蛋白质; 峰 B 为芳香族类蛋白质,主要为可生物降解的 BOD₅ 物质; 峰 C 为富里酸类物质^[35,36]. 其中,峰 A 和峰 B 都位于同微生物副产物相关的区

域^[36]. 这证实了微污染原水中较高浓度的 DON 是因为地表水中藻类或细菌的滋生,同时产生大量的富含氮的微生物副产物. 水中的腐殖质、芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物都是氯消毒副产物的主要前体物^[37],因此微污染原水中 DON 浓度与消毒副产物有很好相关性.

由表 4 可以看出,经过混凝后,峰 A 强度与峰 B 强度的比值(A/B)略有增加,而峰 A 强度与峰 C 强度的比值(A/C)和峰 B 强度与峰 C 强度的比值(B/C)出现一定程度下降,这说明混凝处理过程中峰 B 去除率 > 峰 A 去除率 > 峰 C 去除率. 经过吸附后,峰 A 强度与峰 B 强度的比值(A/B)、峰 A 强度与峰 C 强度的比值(A/C)和峰 B 强度与峰 C 强度的比值(B/C)都出现下降,这说明吸附过程中峰 A 去除率 > 峰 B 去除率 > 峰 C 去除率,活性炭对水中有机物的吸附具有明显的选择性.



(a) 原水; (b) 混凝后水样(硫酸铝投加量 = $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); (c) 混凝后水样(PAC 投加量 = $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
(d) 吸附后水样(煤质活性炭投加量 = 0.4 g); (e) 吸附后水样(椰壳活性炭投加量 = 0.4 g)

图 8 不同样品三维荧光光谱图

Fig. 8 3DEEM spectra of different water samples

表 4 不同样品的三维荧光图谱参数

Table 4 Fluorescence spectral parameters of different samples

样品	峰 A		峰 B		峰 C		A/B	A/C	B/C
	E_x/E_m	强度	E_x/E_m	强度	E_x/E_m	强度			
A	275/340	1 221	235/345	1 756	245/410	1 144	0.69	1.07	1.54
B	275/340	1 123	235/345	1 595	240/410	1 103	0.71	1.02	1.44
C	280/340	1 003	235/350	1 341	240/410	1 002	0.75	1.00	1.34
D	280/340	514	235/345	783	240/405	527	0.66	0.97	1.48
E	280/330	392	235/345	618	240/395	407	0.64	0.96	1.51

3 结论

(1)微污染水源水中 DON 浓度 $1.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DOC/DON 为 $6.69 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$, 小分子量 (< 6000) DON 占较高比例约为 68%, 大分子量 (> 20000) DON 占的比例为 22%, 中等分子量 ($6000 \sim 20000$) DON 占小的比例为 10%.

(2)在混凝试验中,随着混凝剂投加量的增加 ($0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), DON 的去除率也呈增加趋势,当混凝剂投加量最大时 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), DON 的去除率大约为 20% 左右.

(3)在活性炭吸附试验中,随着活性炭投加量增加 ($0 \sim 1.0 \text{ g}$), DON 去除率呈上升趋势, DON 的去除率大约为 60% 左右. 但活性炭投加量从 $0 \sim 0.4 \text{ g}$ 时 DON 去除率最快;而投加量从 $0.4 \sim 1.0 \text{ g}$ 时 DON 去除率基本不变.

(4)在混凝和活性炭吸附组合试验中, DON 的去除率最大可达 82%, 经过混凝与吸附组合试验后, DON 浓度为 $0.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到或低于欧美发达国家水源水中 DON 浓度水平.

(5)通过三维荧光光谱证实,原水中 DON 变化与 3 个主要峰有关,分别代表物质为色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质和富里酸类物质.

参考文献:

- [1] Ates N, Kaplan S S, Sahinkaya E, *et al.* Occurrence of disinfection by-products in low doc surface waters in turkey[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**(1-2): 526-534.
- [2] Gopal K, Tripathy S S, Bersillon J L, *et al.* Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **140**(1-2): 1-6.
- [3] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *n*-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41** (15): 5485-5490.
- [4] 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.
- [5] Chen Z, Valentine R L. Modeling the formation of *n*-nitrosodimethylamine (ndma) from the reaction of Natural Organic Matter (nom) with monochloramine[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7290-7297.
- [6] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(1): 62-68.
- [7] Choi J, Valentine R L. Formation of *n*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product[J]. Water Research, 2002, **36**(4): 817-824.
- [8] Brosillon S, Lemasle M, Renault E, *et al.* Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks [J]. Chemosphere, 2009, **77**(8): 1035-1042.
- [9] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(1): 16-24.
- [10] Westerhoff P, Mash H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies; a review[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2002, **51**(8): 415-448.
- [11] Liu B, Gu L, Yu X, *et al.* Dissolved organic nitrogen (DON) in a full-scale drinking water treatment plant[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2012, **61**(1): 41-49.
- [12] Gu L, Liu B, YU X. Dissolved organic nitrogen (DON) in the processes of polluted source water treatment[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, **55**(27-28): 3098-3101.
- [13] Lee W, Westerhoff P, Esparza-Soto M. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in US water treatment plants[J]. Journal American Water Works Association, 2006, **98** (10): 102-110.
- [14] Lee W, Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation[J]. Water Research, 2006, **40**(20): 3767-3774.
- [15] 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.
- [16] Contescu A, Contescu C, Schwarz J A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous *p*k distribution and Boehm titration[J]. Carbon, 1997, **35**(1): 83-94.
- [17] Baruo S S, Evans M J B, Halliop E, *et al.* Acidic and basic sites on the surface of porous carbon [J]. Carbon, 1997, **35** (9): 1361-1366.
- [18] Thurman E M. Organic geochemistry of natural waters [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1985.
- [19] Aiken G, Cotsaris E. Soil and hydrology: their effect on NOM [J]. American Water Works Association Journal, 1995, **87**(1): 36-45.
- [20] 刘海龙, 夏忠欢, 王东升, 等. 典型南方水强化混凝有机物分级处理研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 909-912.
- [21] He P J, Xue J F, Shao L M, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. Water Research, 2006, **40**(7): 1465-1473.
- [22] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37** (20): 4702-4708.
- [23] Edzwald J K, Van Benschoten J E. Aluminum coagulation of natural organic matter [A]. In: Chemical water and wastewater treatment [C]. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 341-359.

- [24] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- [25] 赵晓蕾, 张跃军, 李潇潇, 等. PAC/PDM 对夏季太湖预氯化高藻水的除藻效能[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2010, **34**(4): 570-574.
- [26] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 等. 聚合铝基复合絮凝剂的电荷特性及絮凝作用[J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 103-106.
- [27] Wei L L, Zhao Q L, Xue S, *et al.* Reduction of trihalomethane precursors of dissolved organic matter in the secondary effluent by advanced treatment processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 1012-1021.
- [28] Dastgheib S A, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters [J]. Carbon, 2004, **42**(3): 547-557.
- [29] Menéndez J A, Phillips J, Xia B, *et al.* On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties[J]. Langmuir, 1996, **12**(18): 4404-4410.
- [30] 蒋展鹏. 环境工程学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [31] Fytianos K, Voudrias E, Kokkalis E. Sorption-desorption behaviour of 2, 4-dichlorophenol by marine sediments [J]. Chemosphere, 2000, **40**(1): 3-6.
- [32] 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.
- [33] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. Water Research, 2009, **43**(4): 863-881.
- [34] Liu B, Gu L, Yu X, *et al.* Dissolved organic nitrogen (DON) profile during backwashing cycle of drinking water biofiltration [J]. Science of the Total Environment, 2012, **414**: 508-514.
- [35] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical Characterization of Protein-Like Fluorophores in Dom in Relation to Aromatic Amino Acids [J]. Marine Chemistry, 2003, **82**(3-4): 225-271.
- [36] Aryal R, Lebegue J, Vigneswaran S, *et al.* Identification and characterisation of biofilm formed on membrane bio-reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2009, **67**(1): 86-94.
- [37] 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.

CONTENTS

Water-soluble Inorganic Salts in Ambient Aerosol Particles in Tangshan	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Li, <i>et al.</i> (1225)
Characterization of Water-soluble ions in PM _{2.5} at Dinghu Mount	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1232)
Characteristics of Mass Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Winter Haze Days of Beijing	HUANG Yi-min, LIU Zi-rui, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1236)
Characterising Seasonal Variation and Spatial Distribution of PM _{2.5} Species in Shenzhen	YUN Hui, HE Ling-yan, HUANG Xiao-feng, <i>et al.</i> (1245)
Characteristics of PAHs in the Atmosphere in Winter and Summer in the Urban and Suburban of Fuzhou	YI Zhi-gang, HUANG Xing-ran, BI Jun-qi, <i>et al.</i> (1252)
Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China	DING Zhong-yuan, MAO Xiao-xuan, MA Zi-long, <i>et al.</i> (1258)
Simulation of Air Pollution Characteristics and Estimates of Environmental Capacity in Zibo City	XUE Wen-bo, WANG Jin-nan, YANG Jin-tian, <i>et al.</i> (1264)
Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors	HUANG Wen-min, ZHU Kong-xian, ZHAO Wei, <i>et al.</i> (1270)
Influence of Human Activities on Groundwater Environment Based on Coefficient Variation Method	ZHAO Wei, LIN Jian, WANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1277)
Nitrogen Non-Point Source Pollution Identification Based on ArcSWAT in Changhe River	DENG Ou-ping, SUN Si-yang, LÜ Jun (1284)
Study on the Content and Carbon Isotopic Composition of Water Dissolved Inorganic Carbon from Rivers Around Xi'an City	GUO Wei, LI Xiang-zhong, LIU Wei-guo (1291)
First Flush Effects of Storm Events of Baoxiang River in Lake Dianchi Watershed	GUO Huai-cheng, XIANG Nan, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (1298)
Estimation of Releasing Fluxes of Sediment Phosphorous in the Three Gorges Reservoir During Late Autumn and Early Winter	NIU Feng-xia, XIAO Shang-bin, WANG Yu-chun, <i>et al.</i> (1308)
Distributions and Pollution Status of Heavy Metals in the Suspended Particles of the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	XIN Cheng-lin, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (1315)
Environmental Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments from the Huanghe Estuary	WU Bin, SONG Jin-ming, LI Xue-gang (1324)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Zhalong Wetland	YE Hua-xiang, ZANG Shu-ying, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (1333)
Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals of the Typical Dredged Mud in Shanghai	TANG Qing-li, CHENG Jin-ping, GAO Hao-min, <i>et al.</i> (1340)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plants and Sludge Disposal in Chinese Coastal Areas	ZHANG Can, CHEN Hong, YU Yi-xuan, <i>et al.</i> (1345)
Comparison of the Estrogenic Activity of Organic Compounds in Source Water and Finished Water from the Yangtze River and Taihu Lake in Certain Areas of Jiangsu Province	JIN Tao, LÜ Xue-min, ZENG Yi-fan, <i>et al.</i> (1351)
Occurrence and Fate of Phthalates in Wastewater Treatment Plants in Beijing, China	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia (1357)
Research on Sludge Toxicity Caused by DMF Biodegradation and Toxicity Spatial Distribution in Sludge Flocs	HU Yuan-yuan, YANG Na, DING Yi, <i>et al.</i> (1363)
Study on the Ecological Risk of Wild Veined Rapa Whelk (<i>Rapana venosa</i>) Exposed to Organotin Compounds in Bohai Bay, China	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, SONG Shuang-shuang, <i>et al.</i> (1369)
Bioaccumulation of Mercury in <i>Crassostrea</i> sp. Exposed to Waste Seawater Discharged from a Coal-fired Power Plant Equipped with a Seawater Flue-gas Desulfurization System	LIU Xi-yao, YUAN Dong-xing, CHEN Yao-jin (1374)
Effects of Imidazolium Chloride Ionic Liquids on the Acute Toxicity and Weight of Earthworm	HUANG Ruo-nan, FAN Jun-jie, TU Hong-zhi, <i>et al.</i> (1380)
Influencing Factors and Mechanism of Arsenic Removal During the Aluminum Coagulation Process	CHEN Gui-xia, HU Cheng-zhi, ZHU Ling-feng, <i>et al.</i> (1386)
Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon	LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, <i>et al.</i> (1392)
Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon	WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, <i>et al.</i> (1402)
Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation	PENG Yun-xia, HE Shi-jun, GONG Wen-qi, <i>et al.</i> (1411)
Effect of C/N Ratio on Nitrite Accumulation During Denitrification Process	YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (1416)
Nitrous Oxide Emission During Denitrification for Activated Sludge Acclimated with Methanol as the Organic Carbon	ZHAI Xiao-feng, JIANG Cheng-ai, WU Guang-xue, <i>et al.</i> (1421)
Comparison and Optimization of Cellulose Carbon Source for Denitrification Filter	LI Bin, HAO Rui-xia (1428)
A Novel Municipal Wastewater Treating Process for Energy Production and Autotrophic Nitrogen Removal Based on ANAMMOX	LU Jian-cong, GAO Da-wen, SUN Xue-ying (1435)
Modeling and Dynamic Simulation of the Multimode Anaerobic/Anoxic/Aerobic Wastewater Treatment Process	ZHOU Zhen, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1442)
Comparing Microbial Community of High Ammonia Wastewater and Municipal Sewage in a Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (1448)
Analysis of the Fractal Structure of Activated Sludge Flocs	RUAN Xiao-dong, LIU Jun-xin (1457)
Rapid Cultivation of Aerobic Nitrifying Granular Sludge with Alternate Loading Method	SHEN Na, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1464)
Acceleration of the Formation of Aerobic Granules in SBR by Inoculating Different Proportions and Different Diameters of Mature Aerobic Granules	XIONG Guang-cheng, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu (1472)
Mechanisms of the Improvement in Dewaterability of Alkaline Fermented Sludge by Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei (1479)
Use of Flow Cytometric Sorting to Assess the Diversity of Eukaryotic Picophytoplankton of Lakes	XIE Wei-wei, GONG Yi, WANG Zhi-xue, <i>et al.</i> (1485)
Allelopathy Effects of Ferulic Acid and Coumarin on <i>Microcystis aeruginosa</i>	GUO Ya-li, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, <i>et al.</i> (1492)
Spatiotemporal Characteristics of Zooplankton Community Structure and Diversity in the Strong Temperature Increment Seawaters near Guohua Power Plant in Xiangshan Bay	ZHU Yi-feng, HUANG Jian-yi, LIN Xia, <i>et al.</i> (1498)
Screening of Epoxy-degrading Halophiles and Their Application in High-salt Wastewater Treatment	WANG Jin, XU Zhen, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (1510)
Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1517)
Influence of Yeast Extract on the Fermentation of Glucose by the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, WANG Kai, LI Ming-xia, <i>et al.</i> (1524)
Phylogenetic Analysis of Methanogenic Corn Stalk Degrading Microbial Communities	QIAO Jiang-tao, GUO Rong-bo, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (1531)
Inhibition of Methanogenium by Erythromycin and Its Domestation	LIU Zi-xu, SUN Li-ping, LI Yu-you, <i>et al.</i> (1540)
Sand Box Study on Fingering Front Morphology for NAPLs Infiltrated in Homogeneous Porous Media	YANG Bin, LI Hui-ying, WU Bin, <i>et al.</i> (1545)
Vertical Distribution and Possible Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sewage Area Soil	YAO Lin-lin, ZHANG Cai-xiang, LI Jia-le, <i>et al.</i> (1553)
Characteristic and Evaluation of Soil Pollution by Heavy Metal in Different Functional Zones of Hohhot	GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1561)
Distribution Characteristics of Rice Photosynthesized Carbon in Soil Aggregates of Different Size and Density	LI Miao-miao, NIE San-an, CHEN Xiao-juan, <i>et al.</i> (1568)
Profile of Soil Microbial Biomass Carbon in Different Types of Subtropical Paddy Soils	SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, <i>et al.</i> (1576)
Effect of Composting Organic Fertilizer Supplies on Hexachlorobenzene Dechlorination in Paddy Soils	LIU Cui-ying, JIANG Xin (1583)
Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant	LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (1590)
Effects of Different Temperatures Biochar on Adsorption of Pb(II) on Variable Charge Soils	JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, <i>et al.</i> (1598)
Preparation and Performance Investigation of <i>Trichoderma viride</i> -Modified Corn Stalk as Sorbent Materials for Oil Spills	LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, <i>et al.</i> (1605)
Removal of PO ₄ ³⁻ from Solution, Wastewater and Seawater by Modification and Granulation Magnesium and Aluminium Layered Double Hydroxide	XING Kun, WANG Hai-zeng (1611)
Influence of Carboxylic Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst on Cathode Oxygen Reduction Performance of MFC	TU Li-xing, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1617)
Flue Gas Desulfurization by a Novel Biomass Activated Carbon	LIU Jie-ling, TANG Zheng-guang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1623)
Method for Grading Industrial Sectors in Energy Consumption and Its Application	MAO Jian-su, MA Lan (1628)
Dynamics and Environmental Load of Food Carbon Consumption During Urbanization: A Case Study of Xiamen City, China	YAN Zhen, CUI Sheng-hui, LI Gui-lin, <i>et al.</i> (1636)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年4月15日 34卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 4 Apr. 15, 2013

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行