

环境科学

(HUANJING KEXUE)

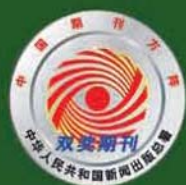
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍山为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

蔡广强¹, 傅学敏², 刘丽君¹, 卢小艳¹, 张金松^{1,2}, 刘嘉祺¹, 曲莹¹

(1. 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518031; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 以具有最大比三氯乙醛生成潜能(SCHFP)的苏氨酸为研究对象, 分析了次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO₂)、高锰酸钾(KMnO₄)、过氧化氢(H₂O₂)、臭氧(O₃)和臭氧过氧化氢(O₃/H₂O₂)等预氧化剂对三氯乙醛(CH)生成的影响, 以确定合适的预氧化剂及其适宜投加量, 为CH的控制提供指导. 结果表明, 能够有效去除一天CH生成量(CH_{1d})的预氧化方式依次为H₂O₂、ClO₂、KMnO₄和NaClO, 适宜投加量分别为3、0.5、0.6和0.5 mg·L⁻¹, 对CH_{1d}相应的去除率分别为61.54%、47.63%、29.77%和10.94%; 能够有效去除CH生成潜能(CHFP)的预氧化方式依次为KMnO₄、NaClO、H₂O₂和ClO₂, 适宜投加量分别为0.6、0.5、3和0.5 mg·L⁻¹, 对CHFP相应的去除率分别为41.01%、33.38%、8.36%和2.40%; O₃和O₃/H₂O₂预氧化能够使CH_{1d}和CHFP增加, 不适用于对CH的控制.

关键词: 化学预氧化; 前体物; 苏氨酸; 消毒副产物; 三氯乙醛

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2586-05 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.07.022

Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine

CAI Guang-qiang¹, FU Xue-min², LIU Li-jun¹, LU Xiao-yan¹, ZHANG Jin-song^{1,2}, LIU Jia-qi¹, QU Ying¹

(1. Shenzhen Water Affairs (Group) Co., Ltd., Shenzhen 518031, China; 2. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The influences of different chemical pre-oxidants, including sodium hypochlorite (NaClO), chlorine dioxide (ClO₂), permanganate (KMnO₄), hydrogen peroxide (H₂O₂), ozone (O₃) and ozone/hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂), on chloral hydrate (CH) formation were studied for threonine that has the highest special chloral hydrate formation potential (SCHFP). Suitable pre-oxidants and corresponding optimal doses were determined to provide guidance for controlling chloral hydrate (CH) formation during drinking water treatment. The results indicated that the pre-oxidants that could decrease CH formation for one day incubation time (CH_{1d}) were H₂O₂, ClO₂, KMnO₄ and NaClO, and the corresponding suitable doses were 3, 0.5, 0.6 and 0.5 mg·L⁻¹, and the corresponding CH_{1d} removal rates were 61.54%, 47.63%, 29.77% and 10.94%, respectively. The pre-oxidants that could decrease CH formation potential (CHFP) were KMnO₄, NaClO, H₂O₂ and ClO₂, and the corresponding suitable doses were 0.6 mg·L⁻¹, 0.5 mg·L⁻¹, 3 mg·L⁻¹ and 0.5 mg·L⁻¹, and the corresponding CHFP removal rates were 41.01%, 33.38%, 8.36% and 2.40%, respectively. In addition, O₃ and O₃/H₂O₂ were not suitable for controlling CH in the conventional treatment process because they could increase CH_{1d} and CHFP.

Key words: chemical pre-oxidation; precursor; threonine; disinfection by-products (DBPs); chloral hydrate (CH)

水体中存在的大量天然有机物(natural organic matter, NOM)、藻类及其分泌物等, 均能与氯反应生成消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)^[1~3], 目前发现的DBPs已有700多种^[4], 三氯乙醛(chloral hydrate, CH)即是其中之一. 饮用水中CH浓度仅次于三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)和卤乙酸(haloacetic acids, HAAs), 但其毒性更高, 对人体危害更大^[5~7], 我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)对其限值仅为10 μg·L⁻¹^[8], 为澳大利亚和日本标准限值的一半^[9,10]. 我国南方地区常年高温多雨, 面源污染严重, 且原水中藻类生长旺盛, 均增加了CH的前体物浓度, 相关研究表明^[11~13], CH具有较高的超标风险.

氨基酸(amino acids, AAs)在水体中普遍存在, 是DBPs的重要前体物种类之一. 相关研究表

明^[14,15], 天冬氨酸、色氨酸、酪氨酸和犬尿氨酸等氯化反应均能产生CH. 前期研究表明^[16], 苏氨酸在氯化过程中具有最大的比三氯乙醛生成潜能(special chloral hydrate formation potential, SCHFP), 为700 μg·mg⁻¹左右, 远高于其他氨基酸, 是CH的重要前体物. 预氧化技术具有杀藻、去除部分有机物、助凝等作用, 对DBPs前体物去除具有一定作用, 但目前针对CH前体物去除技术研究匮乏.

本文即以苏氨酸为研究对象, 分析次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO₂)、高锰酸钾(KMnO₄)、

收稿日期: 2015-11-30; 修订日期: 2016-01-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-004)

作者简介: 蔡广强(1990~), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: guangqiangcai@163.com

过氧化氢(H_2O_2)、臭氧(O_3)和臭氧过氧化氢($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)不同预氧化方式对其生成 CH 的影响,确定适宜预氧化方式及投加量,以期对 CH 的控制提供理论依据与支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验过程中所用水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)来自于 NANO pure 超纯水系统(Thermo Scientific 7146)。氢氧化钠、盐酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、亚硫酸钠、高锰酸钾和过氧化氢等试剂均采用优级纯或分析纯试剂。氯的储备液($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以 Cl_2 计)采用有效氯大于 5% 的次氯酸钠(NaOCl)溶液配制而成, ClO_2 采用稳定性二氧化氯消毒粉(广东环凯微生物科技有限公司,中国)实验室自制,二者均以 DPD 法进行标定^[17]。 O_3 采用型号为 CF-G-3-10 g 的臭氧发生器(青岛国林实业有限责任公司,中国)制得, O_3 浓度以靛蓝法测定。 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{pH} = 7$ 的磷酸盐缓冲液采用磷酸二氢钾和磷酸氢二钾配制而成。

1.2 实验步骤

配制苏氨酸溶液为 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (此浓度下,生成 CHFP 约为 $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与原文 CHFP 相近),采用六联搅拌器将不同剂量的预氧化剂与该溶液进行搅拌混合,转速为 $70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间 20 min,之后进行后续相关实验;其中由于 O_3 为气体,为方便投加及控制投加浓度,首先将发生器产生的 O_3 通入到纯水中,产生高浓度 O_3 溶液,再进行投加实验。

1.3 三氯乙醛生成量实验方法

1.3.1 三氯乙醛生成势方法

参考 USEPA 的消毒副产物生成势(disinfection by-products formation potential, DBPFP)测定标准方法^[17],氯化前进行耗氯量预实验,将反应 7 d 后余氯为 $3 \sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的加氯量作为初始加氯量。用 HCl 和 NaOH 调节各水样 pH 值为 $7.0 (\pm 0.2)$,并加入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐缓冲液维持 pH 稳定,将水样置于 100 mL 带有聚四氟乙烯螺旋瓶盖的琥珀色玻璃瓶中,每瓶 100 mL, $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下避光氯化培养 7 d,最后采用亚硫酸钠(Na_2SO_3)作为终止剂进行脱氯。每个水样均在 7 d 的氯化培养前后检测 CH 浓度,二者之差即为 CHFP。

1.3.2 统一生成条件测试方法

对 USEPA 的统一生成条件测试(uniform formation condition test, UFC)方法进行改进,即取

反应 1 d 后余氯为 $(1.0 \pm 0.2) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的加氯量为初始加氯量,其余反应条件与生成势实验相同,避光氯化培养 1 d 后采用 Na_2SO_3 作为终止剂进行脱氯。每个水样均在 1 d 的氯化培养前后检测 CH 浓度,二者之差即为 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 。

1.4 分析方法

1.4.1 水质指标的分析

pH 采用型号为 SG68 便携式 pH 计(Mettler Toledo 公司,瑞士)检测;余氯采用 HACH PC II 58700-00 便携式余氯仪(HACH 公司,美国)检测。

1.4.2 三氯乙醛浓度分析

参照 GB/T5750-2006 分析方法,使用型号为 HP6890 的 GC(Agilent 公司,美国)进行检测,检测器为 MS,色谱柱型号为 HP-5($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$),柱箱温度: 30°C 保持 5 min 之后 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 200°C 保持 2 min;进样口温度为 220°C ;检测器温度为 230°C ;进样量为 $500 \text{ }\mu\text{L}$;载气柱流量为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (仪器设定为恒压,10 psi),顶空条件为 50°C ,振荡 40 min。

2 结果与讨论

2.1 次氯酸钠预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

NaClO 预氧化对于苏氨酸生成 CH 的影响情况如图 1 所示。

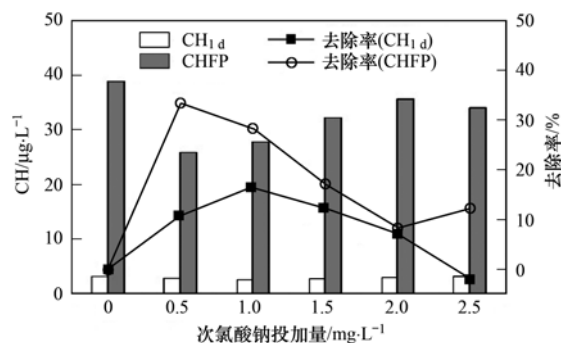


图1 次氯酸钠对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 1 Influence of sodium hypochlorite on chloral hydrate formation from threonine

由图 1 分析可知,苏氨酸的 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 较低, NaClO 预氧化对苏氨酸的 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 影响不大,对 CHFP 的影响更为显著。 NaClO 在投加量为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 CHFP 具有最高的去除率,为 33.38%,此时对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的去除率为 10.94%; NaClO 在投加量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的去除率最高,为 16.56%,此时对 CHFP 的去除率为 28.45%。综合经济性与处理效果, NaClO 在投加量为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对苏氨酸

生成 CH 具有较好的控制作用.

2.2 二氧化氯预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

ClO_2 预氧化对于苏氨酸生成 CH 的影响情况如图 2 所示.

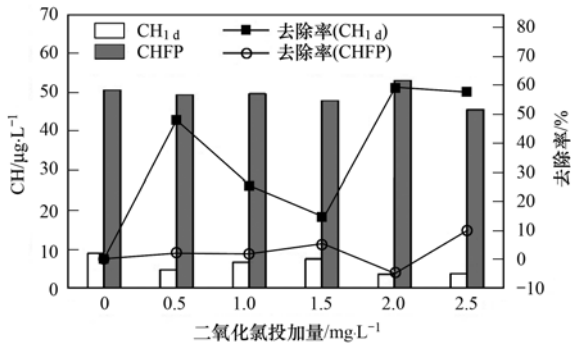


图 2 二氧化氯对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 2 Influence of chlorine dioxide on chloral hydrate formation from threonine

由图 2 分析可知, ClO_2 预氧化对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的影响较大, 对 CHFP 的影响相对较小, 且 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 生成量有所波动. 当投加量为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的去除率最高, 为 59.03%; 当投加量为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 CHFP 的去除率最高, 为 9.82%; 当投加量为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 的去除率分别为 47.63% 和 2.4%, 综合考量, ClO_2 在投加量为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对苏氨酸生成 CH 具有较好的控制作用.

2.3 高锰酸钾预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

KMnO_4 预氧化对苏氨酸生成 CH 的影响情况如图 3 所示.

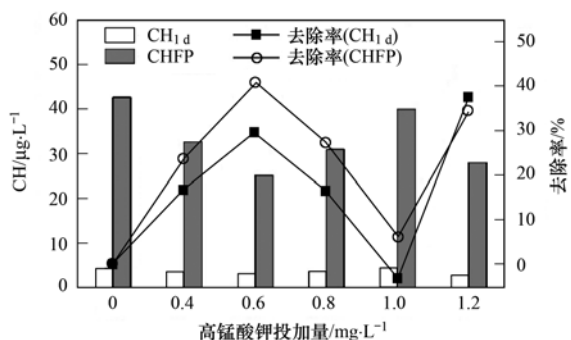


图 3 高锰酸钾对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 3 Influence of permanganate on chloral hydrate formation from threonine

由图 3 分析可知, KMnO_4 预氧化对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 的影响相对均较为明显. KMnO_4 在投加量为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 CHFP 具有最高的去除率, 为 41.01%, 此时对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的去除率为 29.77%; KMnO_4

在投加量为 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的去除率最高, 为 37.21%, 此时对 CHFP 的去除率为 34.40%. 综合考量, KMnO_4 在投加量为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对苏氨酸生成 CH 具有较好的控制作用. KMnO_4 对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 均有较好的控制作用, 可能是虽然 KMnO_4 无法矿化苏氨酸, 但是改变了它的分子结构, 从而减少了 CH 的生成量, Chu 等^[18, 19] 考察了 KMnO_4 对 THMs 和含氮 DBPs 的控制效果, 与本研究结果一致.

2.4 过氧化氢预氧化对苏氨酸的三氯乙醛生成影响

H_2O_2 预氧化对苏氨酸生成 CH 的影响情况如图 4 所示.

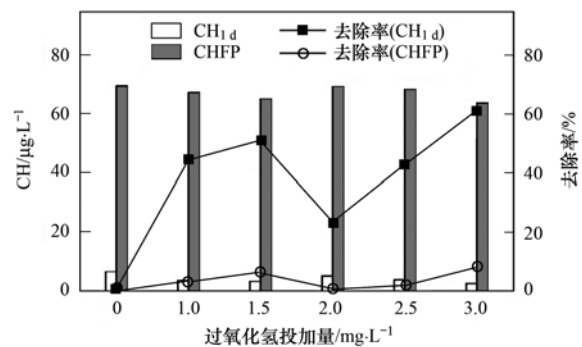


图 4 过氧化氢对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 4 Influence of hydrogen peroxide on chloral hydrate formation from threonine

由图 4 分析可知, 相对 CHFP 而言, H_2O_2 预氧化对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 的影响更为显著. H_2O_2 投加量为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 的去除率均最大, 分别为 61.54% 和 8.36%. 谢家山^[20] 以嘉陵江原水为研究对象的实验结果表明, H_2O_2 预氧化不利于相对分子质量小于 3000 有机物的去除, 而苏氨酸相对分子质量小于 500, 这可能是 H_2O_2 预氧化对 CHFP 去除率较低的原因. 此外, Chu 等^[21] 研究了 H_2O_2 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对三类水源水不同分子量有机物 ($>10 \times 10^3$ 、 $5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 、 $0.5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$ 、 $<0.5 \times 10^3$) 的去除效果, 以及多种含氮消毒副产物的生成特性, 研究发现, 单独 H_2O_2 预氧化对有机物的降解效果较差, 无法改变含氮消毒副产物的生成特性, 与本研究结果基本一致.

2.5 臭氧预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

O_3 预氧化对苏氨酸生成 CH 的影响情况如图 5 所示.

由图 5 分析可知, O_3 预氧化可增加 $\text{CH}_{1\text{d}}$ 和 CHFP 的生成量, 这可能是由于 O_3 可与氨基酸反应发生分子内的重排, 形成氮氧配体化合物、N-羟基

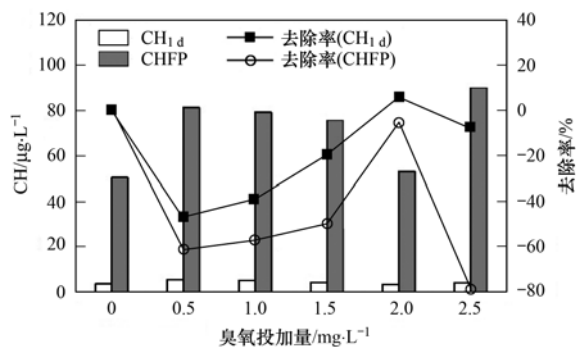


图5 臭氧对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 5 Influence of ozone on chloral hydrate formation from threonine

胺等,经过 O_3 进一步氧化后,可以形成醛类、酰胺类、酸类等易于生物降解的物质,醛类物质与氯反应,从而增加了 CH_{1d} 和 CHFP 的生成. 相关研究表明^[22~24],经 O_3 预处理后,氯化过程中 CH 生成量显著增加,与研究结果一致.

2.6 臭氧过氧化氢预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

O_3/H_2O_2 预氧化对苏氨酸生成 CH 的影响如图 6 所示. O_3 的投加量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,先投加 H_2O_2 ,再投加 O_3 .

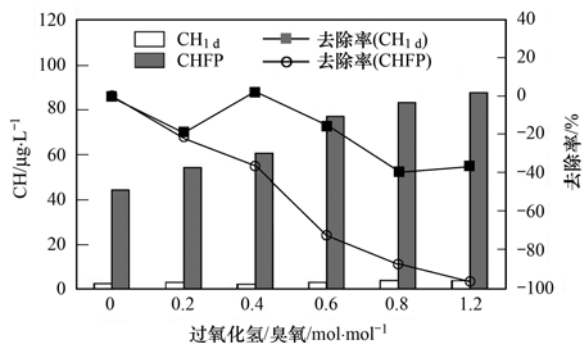


图6 臭氧过氧化氢对苏氨酸生成三氯乙醛的影响

Fig. 6 Influence of ozone/hydrogen peroxide on chloral hydrate formation from threonine

由图 6 分析可知, O_3/H_2O_2 预氧化后, CH_{1d} 和 CHFP 的生成量基本随 H_2O_2/O_3 的投加摩尔比增大而逐渐增加,且相比单独 O_3 预氧化而言,增加趋势更加明显,与谢鹏超等^[22]的研究结果一致. Volk 等^[25]研究了 O_3 、 O_3/H_2O_2 和 O_3 催化氧化对富里酸溶液可生物降解性有机物浓度的影响,结果表明, O_3/H_2O_2 预氧化生成的可生物降解性有机物最多,而可生物降解性有机物主要由醛类、酸类等小分子物质组成; Yang 等^[26]的研究也表明,相比 O_3 预氧化, O_3/H_2O_2 预氧化能够产生更多的醛类物质,这可

能是 O_3/H_2O_2 预氧化比 O_3 预氧化后氯化生成更多 CH_{1d} 和 CHFP 的原因.

3 结论

(1)能够有效去除 CH_{1d} 的预氧化方式依次为 H_2O_2 、 ClO_2 、 $KMnO_4$ 和 $NaClO$,适宜投加量分别为 3、0.5、0.6 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对 CH_{1d} 相应的去除率分别为 61.54%、47.63%、29.77% 和 10.94%.

(2)能够有效去除 CHFP 的预氧化方式依次为 $KMnO_4$ 、 $NaClO$ 、 H_2O_2 和 ClO_2 ,适宜投加量分别为 0.6、0.5、3 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对 CHFP 相应的去除率分别为 41.01%、33.38%、8.36% 和 2.40%.

(3) O_3 和 O_3/H_2O_2 预氧化能够使 CH_{1d} 和 CHFP 增加,不适用于对 CH 的控制.

参考文献:

- [1] 张民盛,徐斌,张天阳,等. 南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3278-3284.
- [2] Gan W H, Guo W H, Mo J M, et al. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2013, 447: 108-115.
- [3] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, et al. Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(10): 3908-3912.
- [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] Koudjonou B K, LeBel G L. Halogenated acetaldehydes: analysis, stability and fate in drinking water[J]. Chemosphere, 2006, 64(5): 795-802.
- [6] Korshin G V, Benjamin M, Hemingway O, et al. Development of differential UV spectroscopy for DBP monitoring[M]. Denver: American Water Works Association, 2002. 6.
- [7] Richardson S D, Postigo C. Drinking water disinfection by-products[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 93-137.
- [8] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [9] 厚生労働省. 水道水質基準について[S].
- [10] NHMRC, NRMCC. Australian drinking water guidelines[S].
- [11] 卢小艳,蔡广强,刘丽君,等. 南方某河流原水中消毒副产物前体物的季节性变化[J]. 中国给水排水, 2015, 31(11): 51-55.
- [12] 袁希慧. 福州市自来水厂原水氯化消毒副产物的生成特性研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2012. 41-43.
- [13] 倪攀,华一江,杨海兵,等. 苏州地区城乡生活饮用水水质调查与分析[J]. 环境卫生学杂志, 2011, 1(4): 10-13.
- [14] Trehy M L, Yost R A, Miles C J. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters[J]. Environmental Science &

- Technology, 1986, **20**(11): 1117-1122.
- [15] Ueno H, Moto T, Sayato Y, *et al.* Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from kynurenine[J]. Chemosphere, 1996, **33**(8): 1425-1433.
- [16] 蔡广强, 刘丽君, 张金松, 等. 水合三氯乙醛前体物的分子量分布和荧光特性[J]. 净水技术, 2014, **33**(5): 17-23, 42.
- [17] APHA, AWWA, WEF, *et al.* Standard methods for the examination of water and wastewater (22th ed.) [M]. New York: American Water Works Association, 2012.
- [18] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Impacts of drinking water pretreatments on the formation of nitrogenous disinfection by-products[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(24): 11161-11166.
- [19] Chu W H, Yao D C, Gao N Y, *et al.* The enhanced removal of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product precursors using integrated permanganate oxidation and powdered activated carbon adsorption pretreatment[J]. Chemosphere, 2015, **141**: 1-6.
- [20] 谢家山. 预氧化协同混凝去除嘉陵江水中有机污染物研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012. 61.
- [21] Chu W H, Gao N Y, Yin D Q, *et al.* Impact of UV/H₂O₂ pre-oxidation on the formation of haloacetamides and other nitrogenous disinfection byproducts during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(20): 12190-12198.
- [22] 谢鹏超, 岳思阳, 邹景, 等. 四种预氧化方式对 AOC 及消毒副产物影响的对比[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(7): 6-9.
- [23] Krasner S W, Scrimanti M J, Coffey B M. Testing biologically active filters for removing aldehydes formed during ozonation[J]. Journal (American Water Works Association), 1993, **85**(5): 62-71.
- [24] Koudjonou B, LeBel G L, Dabeka L. Formation of halogenated acetaldehydes, and occurrence in Canadian drinking water[J]. Chemosphere, 2008, **72**(6): 875-881.
- [25] Volk C, Roche P, Joret J C, *et al.* Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution[J]. Water Research, 1997, **31**(3): 650-656.
- [26] Yang X, Peng J F, Chen B Y, *et al.* Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection byproduct formation during subsequent chlorination and chloramination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **239-240**: 348-354.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行