

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                            |                                                                   |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 我国人为源挥发性有机物反应性排放清单 .....                                   | 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)                           |
| 上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征 .....                           | 高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)                                     |
| 京津冀地区主要排放源减排对 PM <sub>2.5</sub> 污染改善贡献评估 .....             | 吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)                                       |
| 北京冬季 PM <sub>2.5</sub> 中金属元素浓度特征和来源分析 .....                | 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)                       |
| 2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析 .....                       | 路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)                               |
| 利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源 .....                       | 刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)                      |
| 南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析 .....                                 | 迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)                             |
| 喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性 .....                                     | 张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)                                           |
| 生物滴滤塔净化含硫混合废气 .....                                        | 叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)                      |
| 西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析 .....                             | 房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)                                        |
| 城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力 .....                         | 秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)                                          |
| 三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征 .....                        | 王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)                                    |
| 隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素 .....                                 | 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)                                           |
| 白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析 .....                            | 王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)                                      |
| 唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价 .....                                | 吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)                      |
| 三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征 .....                               | 邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)                                        |
| 电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估 .....                              | 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)                            |
| 九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险 .....                                 | 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)                                          |
| 厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价 .....                              | 杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)                                     |
| 龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价 .....                            | 李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)                                 |
| 碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制 .....                         | 孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)                              |
| 高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势 .....                             | 张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)                                       |
| 预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验 .....                             | 杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)                        |
| Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物 ..... | 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)                                               |
| 过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) <sub>2</sub> 中的氰污染物 .....                  | 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)                    |
| 微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能 .....                      | 全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)                                              |
| 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征 .....                    | 李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)                                   |
| 基于 A <sup>2</sup> /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价 .....              | 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)                                          |
| 污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响 .....                                   | 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)                          |
| 全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性 .....                                 | 齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)                                     |
| 饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响 .....                                | 李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)                                    |
| 快速启动厌氧氨氧化工艺 .....                                          | 闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)                                  |
| 一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式 .....                               | 完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)                                           |
| 侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响 .....                              | 马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)                                      |
| 厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究 .....                               | 陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)                                         |
| 有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响 .....                                   | 戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)                                      |
| 过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制 .....                                | 白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)                                          |
| 不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果 .....                                   | 董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)                                              |
| 全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤 .....                                   | 杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)                                       |
| 纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应 .....                             | 衣俊, 程金平 (1173)                                                    |
| 血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征 .....                                | 李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)                  |
| 纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响 .....                          | 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189) |
| 利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物给性的影响 .....               | 钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)                          |
| 不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制 .....                     | 温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)                                          |
| 施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变 .....                            | 刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)                            |
| 施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究 .....                          | 王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)                 |
| 模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响 .....                                 | 陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)                                           |
| 土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO <sub>2</sub> 浓度和温度升高的响应 .....       | 刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)                                          |
| 岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响 .....                       | 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)                                         |
| 板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响 .....                           | 宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)                             |
| 酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响 .....                                | 姜继超, 尧倩 (1272)                                                    |
| 《环境科学》征稿简则 (1092)                                          |                                                                   |
| 《环境科学》征订启事 (1158)                                          |                                                                   |
| 信息 (1166, 1261, 1271)                                      |                                                                   |

# 高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势

张赛<sup>1</sup>, 胡学斌<sup>1</sup>, 古励<sup>1</sup>, 李莉<sup>1</sup>, 郭显强<sup>2</sup>

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 中国建筑西南设计研究院有限公司山东分院, 青岛 266073)

**摘要:** 研究了高藻水预氧化处理过程中, 不同臭氧氧化程度及不同 pH 值条件下, 藻类有机物释放与转化规律以及氯化消毒副产物 (DBPs) 的生成特性. 结果表明, 臭氧投加量为  $28.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时藻去除率达 36%. 随着臭氧投加量的增加, 藻的去除率进一步增加, 类腐殖酸先增加后持续减少, 溶解性微生物代谢产物、类富里酸和类芳香蛋白物质持续减少; 低投加量的臭氧对二氯乙腈 (DCAN)、三氯乙腈 (TCAN) 生成势有明显的控制作用, 但会增加三氯硝基甲烷 (TCNM) 以及 1,1,1-三氯丙酮 (1,1,1-TCP) 前体物, 随臭氧投加量增大, DBPs 生成势显著增大. 酸性条件下臭氧对藻的去除效果最好,  $\text{UV}_{254}$  以及总有机碳 (DOC) 均随 pH 的增大有所上升, 但变化较小; 臭氧氧化可降解溶解性微生物代谢产物, 降解效果受 pH 影响较小, 类腐殖酸有机物随 pH 值增大而减少; DCAN、TCAN 生成势随 pH 增大有所降低, TCNM 生成势在 pH = 10 条件下最高, 1,1,1-TCP 生成势在 pH = 7 条件下最高.

**关键词:** 高藻水; 臭氧; pH 值; 三维荧光光谱; 含氮消毒副产物

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1038-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608080

## Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone: Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation

ZHANG Sai<sup>1</sup>, HU Xue-bin<sup>1</sup>, GU Li<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>, GUO Xian-qiang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. China Southwest Architectural Design and Research Institute Co., Ltd., Shandong Branch, Qingdao 266073, China)

**Abstract:** Formation characteristics and transferring feature of nitrogenous/carbonaceous disinfection by-products have been observed under different ozone dosages and pH conditions, and essential nature conversion of Algae organic matters has been also studied concurrently, based on high algae-laden water. The results showed as follows: reduction of *Microcystis aeruginosa* could reach 36% at the ozonation concentration of  $28.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Humic acid-like compounds first increased and then decreased with continuing addition of ozone dosage, whereas soluble microbial products, fulvic acids and aromatic protein substance all diminished. Low dosage of ozone had certain effect on control of dichloroacetonitrile (DCAN) and trichloroacetonitrile (TCAN) formation potential, yet augmented the yield of trichloronitromethane (TCNM) and 1,1,1-trichloroacetone (1,1,1-TCP) precursors, and N-DBPs formation potential was promoted with the increase of ozone dosage. Algae removal efficiency was relatively the best under the acidic condition, meanwhile,  $\text{UV}_{254}$  and DOC increased with the rise of pH, though the change was not outstanding. Humic acid-like compounds decreased with the rise of pH; ozonation could degrade the soluble microbial products and the consequence was affected little by the change of pH. DCAN and TCAN formation potential decreased with the rise of pH; TCNM formation potential appeared to be the highest when the pH was 10, whereas the highest 1,1,1-TCP formation potential was found at pH 7.

**Key words:** high algae-laden water; ozone; pH; fluorescence excitation-emission matrix; nitrogenous disinfection by-products

藻类污染引起的水体富营养化已成为当前主要的水污染问题之一, 在世界范围的水体中广泛存在<sup>[1,2]</sup>, 并且不断发生藻类过度繁殖的蓝藻水华现象. 藻类有机物很难通过传统水处理工艺去除<sup>[3,4]</sup>, 在微污染原水处理过程中, 常采用预氧化处理强化水中有机物或藻类物质的去除<sup>[5,6]</sup>, 以保障饮用水水质安全. 与微污染原水不同的是, 藻华暴发的高藻水水体中藻细胞代谢旺盛, 大量繁殖, 向水中释放高浓度藻源型有机物, 使水体性质发生较大变化. 高藻水水体中藻毒素以及臭味化合物含量变大, 引

起感官性能下降, 并且藻细胞表面  $\zeta$  电位一般在  $-40 \text{ mV}$  以上, 有较好的胶体稳定性. 藻类过度繁殖使得水体 pH 值增高, 导致碳存在的形态不同, 含有更多含氮物质, 造成水源水中溶解性有机氮 (DON) 含量升高, 且不易被常规工艺所去除, 从而引起后续氯 (胺) 化消毒时含氮消毒副产物 (N-DBPs) 浓度的

收稿日期: 2016-08-12; 修订日期: 2016-10-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51208531)

作者简介: 张赛 (1981 ~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水污染控制技术、水资源保护及饮用水水质安全保障理论与技术, E-mail: zhangsai@cqu.edu.cn

增加<sup>[7,8]</sup>。卤代硝基甲烷(HNMs)、卤乙腈(HANs)、卤代乙酰胺(HAcAms)等N-DBPs具有极高的慢性细胞毒性和基因遗传毒性<sup>[9~12]</sup>,因此增大了饮用水致畸致癌致突变的风险。

化学预氧化被认为是当前饮用水除藻工艺中最有效的方法,国内外学者使用氯(胺)、臭氧、紫外光及高锰酸钾等不同的氧化剂及氧化方式,对除藻效果及其机制进行了大量研究<sup>[13~16]</sup>。其中臭氧作为一种环境友好型氧化剂,因其氧化效果好、无副产物且不产生二次污染而备受青睐。在臭氧预氧化方面,有研究指出臭氧可以有效破坏藻细胞的完整性,但过量投加会加快胞内有机物(IOM)释放<sup>[17]</sup>,有研究对臭氧及其它氧化剂对藻的氧化进行对比,并对各自消毒副产物生成特性进行分析<sup>[18]</sup>。但目前针对臭氧氧化藻类有机物的研究大多以微污染水为对象,集中在藻细胞完整性的破坏、灭活机制、IOM释放及不同氧化条件消毒副产物生成特性等方面,而针对高藻水的处理,在藻的去除效果、氧化剂用量及氧化条件、预氧化过程中藻类有机物释放与转化特性及消毒副产物的生成等研究方面仍不明确。

因此,鉴于在高藻水体中的广泛性及代表性,本研究以高浓度铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)为对象,通过设置不同的臭氧投加量及不同的pH条件,探索高藻水预氧化过程中藻类有机物释放与转化规律,以及高藻水预氧化处理过程氯化含氮(碳)消毒副产物前体物的生成特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*, FACHB-905)购自中国科学院水生生物研究所(武汉),采用BG-11培养基培养,光照条件1 500~2 000 lx,温度为25℃±1℃,光暗比设置为12 h/12 h。三氯硝基甲烷(TCNM)标准品(100 μg·mL<sup>-1</sup>,溶于甲醇),Accu Standards(百灵威)生产;三氯乙腈(TCAN)标准品、二氯乙腈(DCAN)标准品(100 ng·μL<sup>-1</sup>,溶于环己烷),德国Dr(上海安谱)生产;1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP,纯度≥95.0%),CNW(上海安谱)生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同臭氧投加量实验

选取处于稳定期后期<sup>[19]</sup>的藻培养液,用超纯水稀释至 $D_{680}=0.236$ ,取5份200 mL稀释好的试样

置于250 mL具塞碘量瓶中,调节pH=7,加4 mL磷酸盐缓冲溶液(pH=7,0.5 mol·L<sup>-1</sup>),放入磁力转子,编号1~5备用;用碘量法标定的氧气源臭氧发生器制取臭氧气体,臭氧浓度为34.7 mg·L<sup>-1</sup>,进气流量为60 L·h<sup>-1</sup>,计算臭氧产量为0.578 mg·s<sup>-1</sup>。分别向编号为2~5的碘量瓶中通10 s、30 s、1 min、2 min臭氧,随后置于25℃的磁力搅拌水浴锅中反应20 min。反应结束后,采用高纯氮吹脱剩余臭氧终止反应,编号1作为空白对照。随后取少量藻样进行 $D_{680}$ 读数,剩余藻样置于转速为3 500 r·min<sup>-1</sup>的离心机离心分离20 min,取上清液进行基本水质参数测定及后续氯化消毒实验。

#### 1.2.2 不同pH值实验

将处于稳定期后期的藻混合液稀释至 $D_{680}=0.278$ ,取3份试样各200 mL用HCl和NaOH调节至pH分别为4、7、10,加相应pH缓冲溶液使反应过程中pH维持稳定。将调节好pH的藻液置于250 mL碘量瓶中,放入磁力转子,置于磁力搅拌水浴锅中,设置温度为25℃,通入臭氧气体10 s,反应30 min后采用高纯氮吹脱剩余臭氧终止反应。测试藻悬浮液的 $D_{680}$ ,剩余藻样置于转速为3 500 r·min<sup>-1</sup>的离心机离心分离20 min,取上清液进行基本水质参数测定及后续氯化消毒实验。

### 1.3 分析方法

藻密度测试铜绿微囊藻在680 nm处的吸光度值(即 $D_{680}$ ),采用紫外-可见分光光度计(DR5000, HACH,美国)。溶解性有机碳(DOC)采用TOC测试仪(TOC-VCPH,岛津,日本)测定;UV<sub>254</sub>采用紫外-可见分光光度计(DR5000, HACH,美国)测定;比紫外吸光度值(SUVA)计算公式为: $SUVA = UV_{254} \times 100 / TOC (L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1})$ 。三维荧光光谱(EEM)采用荧光分光光度计(F-7000, Hitachi,日本),参数设置:激发波波长扫描范围为200~550 nm,发射波波长扫描范围为220~650 nm,扫描间隔均为5 nm,狭缝宽度为5 nm,光电倍增管(PMT)电压为600 V,扫描速度为60 000 nm·min<sup>-1</sup>,响应时间为0.002 s。消毒副产物生成势(DBPFP)的测定采用向离心上清液投加质量浓度比Cl<sub>2</sub>/DOC=5的次氯酸钠溶液消毒,后续测试参考Xie等<sup>[18]</sup>给出的方法。消毒副产物DCAN、TCAN、TCNM、1,1,1-TCP的测定在USEPA 551.1方法<sup>[20]</sup>的基础上进行优化,采用气相色谱纯甲基叔丁基醚(MTBE)液液萃取,仪器采用岛津GC2010PLUS,CD-5型毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, GAEQ-521511)作为分离柱,采用内

标法<sup>[21]</sup>进行 GC-ECD 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧投加量对臭氧过程中 AOM 性质及消毒副产物生成势影响

#### 2.1.1 投加量对基本水质参数的影响

臭氧通气时间 10、30、60、120 s 对应臭氧质量浓度分别为 28.92、86.75、173.5、347 mg·L<sup>-1</sup>。随臭氧投加量增加,藻密度变化曲线如图 1 所示。 $D_{680}$  随臭氧投加量的增加整体呈现较明显的下降趋势,但当通气时间为 30 s 时出现上升现象,这可能由于臭氧将藻的细胞壁破坏导致大量藻蓝蛋白释放,致使藻悬浮液在 680 nm 处有较强烈的吸收,干扰对藻密度的表征<sup>[22]</sup>。

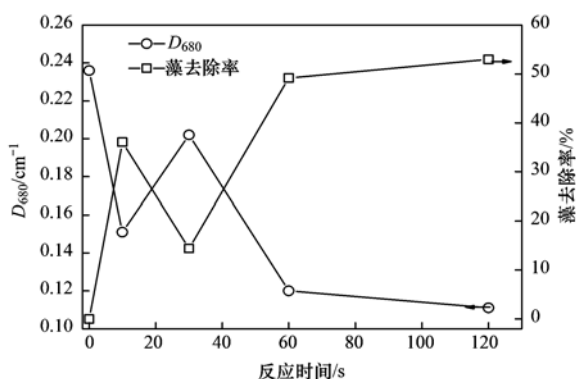


图 1 不同臭氧投加量对藻的去除效果

Fig. 1 Removal efficiency of algae after ozone pre-oxidation under different dosages

对不同臭氧投加量反应结束后藻悬浮液进行离心分离,取上清液进行 DOC、UV<sub>254</sub> 测试,通过计算得出 SUVA 值变化情况,其变化趋势如图 2 所示。

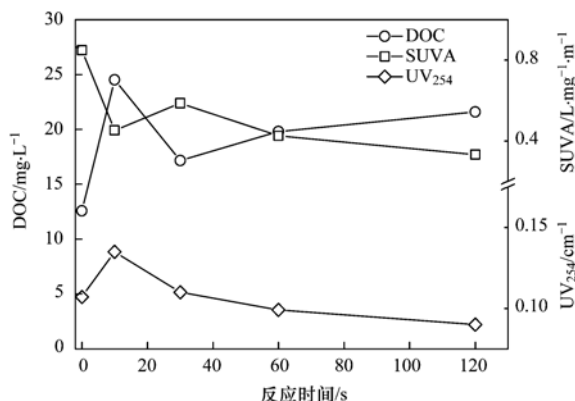


图 2 不同臭氧投加量情况下离心上清液水质参数的变化

Fig. 2 Water quality parameters for centrifugal supernatants of algae suspensions after ozone pre-oxidation under different dosages

藻悬浮液经臭氧预氧化,离心上清液 UV<sub>254</sub> 随着臭氧投加量增加呈现先上升后持续下降的趋势。在

较低的臭氧投加量(10 s)情况下,臭氧首先与胞外有机物(EOM)发生反应,将 EOM 中含芳香和共轭双键结构的有机物降解,同时藻细胞结构受到破坏,大量含有芳香或共轭双键结构的 IOM 释放。这两种作用致使离心上清液 UV<sub>254</sub> 升高。随着臭氧投加量的增加,UV<sub>254</sub> 呈现逐渐下降趋势,这可能是臭氧将含芳香或共轭双键结构的有机物氧化和分解所造成。

随着臭氧投加量的增加,藻离心上清液 DOC 呈现先上升、后下降,进而微弱上升的趋势。通臭氧气体 10 s 反应 20 min 后,DOC 较控制样出现急剧上升,这与臭氧破坏藻细胞结构致使大量 IOM 释放有关<sup>[23]</sup>。随着氧化程度增强,部分 AOM 被臭氧预氧化矿化为无机物,因此通气 30 s 后 DOC 急剧下降,但之后并没有随臭氧氧化程度的增强持续下降,反而呈现微弱上升趋势,这可能是由于 AOM 中与臭氧反应能力强的部分有机物消耗殆尽,此时臭氧将部分颗粒状物质分解为小分子的有机物<sup>[24]</sup>,在离心过程进入上清液中。

SUVA 值与物质的芳香度以及疏水性物质的数量呈正相关关系。SUVA 值经臭氧预氧化有所降低,表明藻类有机物中类腐殖酸和类富里酸物质、高分子质量有机物、含不饱和双键及芳香族类有机物含量减少,亲水性增加。臭氧气体通入 10 s 时,大量 IOM 中的 DOC 释放,此时 UV<sub>254</sub> 上升,但 SUVA 值降低,这可能由于释放的 IOM 中能够在 254 nm 有吸收的物质占总 DOC 的比例较少所致<sup>[25]</sup>。

#### 2.1.2 投加量对荧光特性影响分析

因具有较好的选择性和灵敏性,三维荧光光谱(EEM)被广泛用于有机物的表征<sup>[26]</sup>。对藻离心上清液进行三维荧光光谱扫描,结果如图 3 所示,其相应的特征峰峰强值变化见表 1。

依据 Chen 等<sup>[27]</sup>基于 EEM 原始数据确定的 FRI 分区法,将 EEM 分为 5 个区域。臭氧通气 10 s 反应 20 min 后藻离心上清液的荧光峰峰强较控制样有明显增加,主要表现在类腐殖酸荧光区域(V 区)出现了两个明显的峰 C 和 D。这主要是由于藻细胞受到破坏,IOM 释放至离心上清液中。随着臭氧氧化程度的增强,特征峰 A、C、D 峰强均呈现下降趋势,表明类芳香蛋白以及类腐殖酸被臭氧氧化降解<sup>[28]</sup>,由于类腐殖酸有机物、游离氨基酸及含氮杂环核酸等是 HANs 的重要前体物<sup>[29]</sup>,一定程度上可使 DCAN、TCAN 等副产物生成势得到抑制。特征峰 B 覆盖的荧光区域包含溶解性微生物代谢产物、芳香蛋白类

有机物以及酚类物质<sup>[30]</sup>,峰 B 随臭氧氧化程度的增强呈现逐步下降趋势,过程中臭氧的强氧化性导致双键断裂而降低了芳香性<sup>[31]</sup>,此时溶解性微生物代谢产物可能转化为硝基化合物,而这些大都是 TCNM 的重要前体物<sup>[32]</sup>,会影响后续消毒过程中 TCNM 的生成势.

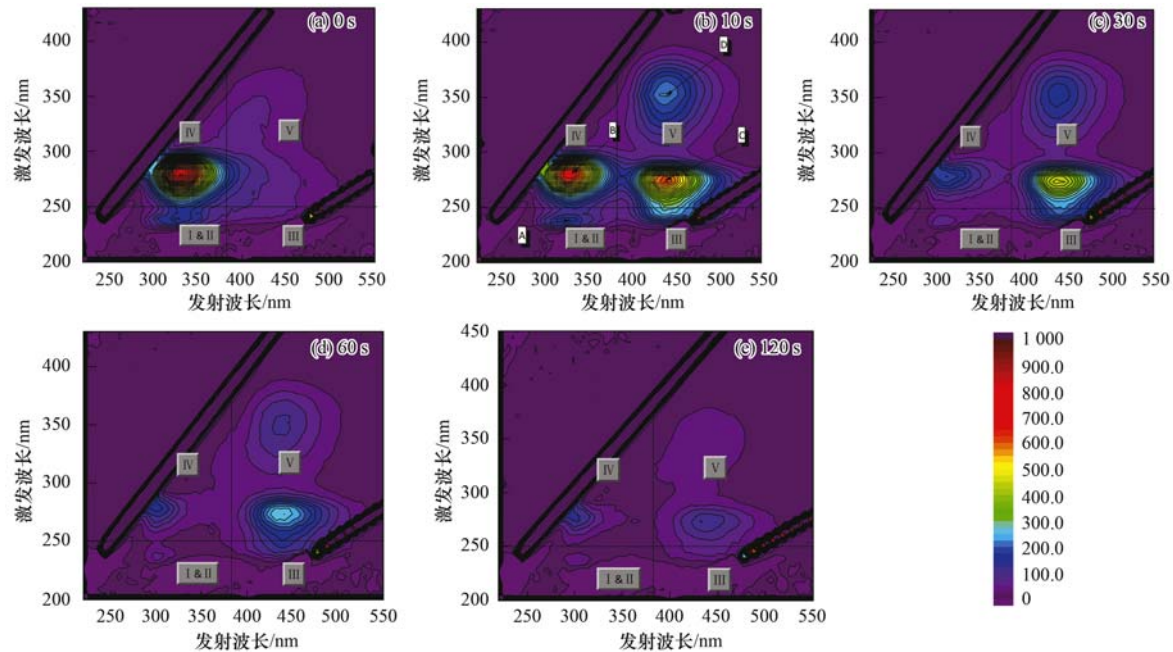


图 3 不同臭氧投加量情况下离心上清液荧光特性

Fig. 3 EEM for centrifugal supernatants of algae suspension after ozone pre-oxidation under different dosages

表 1 不同臭氧投加量藻离心上清液 EEM 特征峰峰强

Table 1 Fluorescence spectra characteristic peak parameters for centrifugal supernatants of algae suspensions after ozone pre-oxidation at different dosages

| 时间/s | 区域Ⅳ                                                          |      | 区域Ⅴ                                                          |      |                                                              |      | 区域Ⅰ & Ⅱ                                                      |      |
|------|--------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------|------|
|      | $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}(\text{B})$<br>nm/nm | Int. | $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}(\text{D})$<br>nm/nm | Int. | $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}(\text{C})$<br>nm/nm | Int. | $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}(\text{A})$<br>nm/nm | Int. |
| 0    | 275/330                                                      | 853  | 325/410                                                      | 60   | —                                                            | —    | 235/320                                                      | 183  |
| 10   | 280/330                                                      | 679  | 350/440                                                      | 231  | 270/440                                                      | 627  | 235/325                                                      | 163  |
| 30   | 275/305                                                      | 201  | 350/440                                                      | 165  | 270/435                                                      | 468  | 235/300                                                      | 72   |
| 60   | 275/295                                                      | 170  | 335/435                                                      | 107  | 270/440                                                      | 276  | 235/295                                                      | 58   |
| 120  | 275/295                                                      | 141  | 350/440                                                      | 50   | 270/430                                                      | 127  | 235/295                                                      | 46   |

2.1.3 投加量对氯化消毒副产物生成势影响分析

对离心上清液进行氯化消毒,测定其消毒副产物生成势,结果如图 4 所示. 随着臭氧氧化从通臭氧 10 ~ 120 s,TCNM 生成势(TCNMFP)逐渐增加,较控制样分别增加 144%、194%、447%、1356%,这是由于藻类所富含的有机胺类被臭氧氧化为硝基化合物,硝基化合物(如硝基烯烃、硝基酚类)易与氯反应生成 TCNM<sup>[30,33]</sup>. 在一定臭氧投加量范围内 DCAN 生成势(DCANFP)呈现明显下降趋势,但通气时间为 120 s 时,DCANFP 较控制样增加了 6%; TCAN 生成势(TCANFP)较 DCANFP 与 TCNMFP 低 1 ~ 2 个数量级,呈现先增

加后减少、再增加的趋势,较控制样分别增加 21%、-30%、1%、281%. 因此本实验臭氧投加剂量范围内,臭氧氧化对 DCAN、TCAN 有较好的控制效果,通气 30 s 能够分别降低 30% 和 42%; 对 TCNM 没有去除效果,相反明显增大,这与 Xie 等<sup>[18]</sup>的研究结果一致.

由图 4(e)可以看出,所测总含氮消毒副产物生成势,即 DCAN、TCAN 和 TCNM 之和,呈现先轻微下降然后线性增加的趋势,1,1,1-TCP 生成势也随臭氧氧化程度的增强呈现上升趋势,这主要因为臭氧可以破坏藻细胞释放有机物并导致有机物结构的变化,这两个作用会增加 N-DBPs 以及 1,1,1-TCP

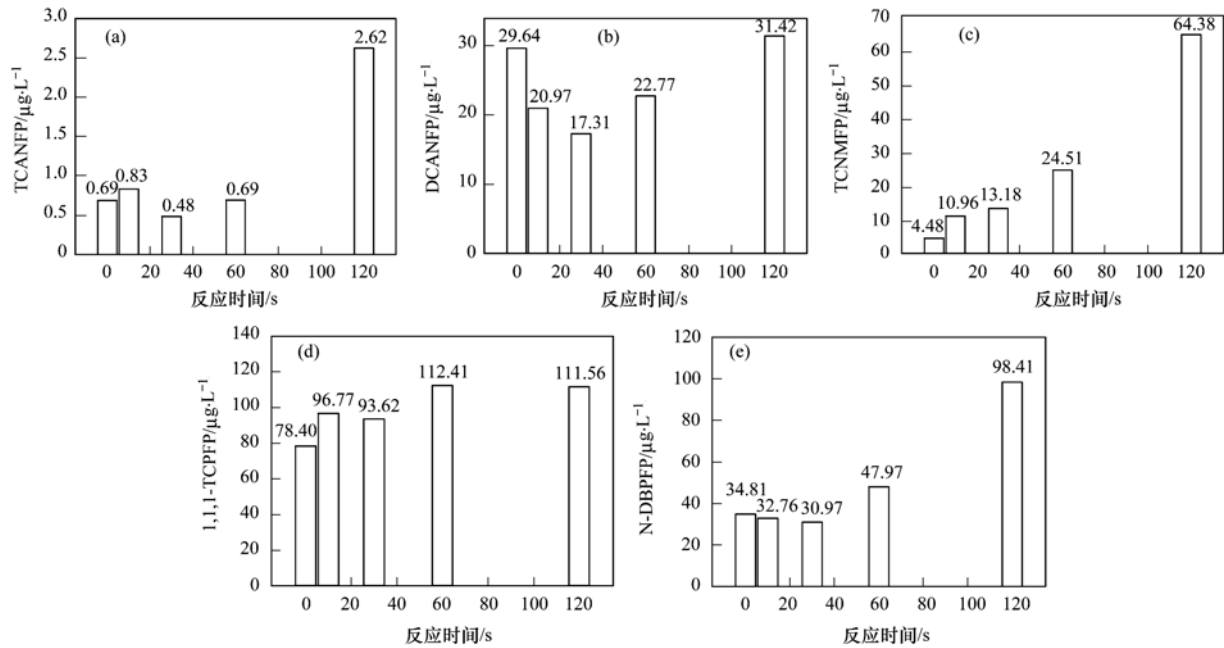


图 4 不同氯化消毒副产物生成势随臭氧投加量的变化

Fig. 4 Impacts of ozone oxidation degree on chlorination DBPFP

的前体物,对饮用水水质安全带来较大的风险.

2.2 pH 对臭氧氧化过程中 AOM 性质及消毒副产物生成势影响

臭氧氧化分为直接氧化和间接氧化,直接氧化主要有偶极加成和亲电取代. 间接氧化是靠臭氧分解后产生的具有强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )氧化有机物. 氧化方式因臭氧反应环境 pH 的不同而有所区别,酸性条件下臭氧氧化以直接氧化为主,碱性条件下以自由基反应为主,而中性条件下两种氧化方式同时存在<sup>[34]</sup>.

2.2.1 pH 值对基本水质参数的影响

藻悬浮液在不同 pH 条件下经臭氧氧化 30 min 后,氮气吹脱终止反应,读取藻悬浮液  $D_{680}$  读数. 离心分离并调节上清液 pH = 7,测试 DOC、 $\text{UV}_{254}$  等水质参数,结果见表 2 所示. 可以看出,酸性环境下臭氧对藻的去除效果最好, $D_{680}$  降幅最大,中性、碱性环境对藻的去除效果一致且均低于酸性条件. DOC 随 pH 值的增大逐渐增加,可能是由于酸性条件可以稳定液相中的臭氧,氧化程度较高,对藻的去除效果较好,同时可以矿化一部分有机物,使得 DOC 浓度较碱性和中性要低. 同时,碱性条件下臭氧会产生强氧化性羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),对藻的破坏较为迅速强烈,导致颗粒态有机物转化为溶解态<sup>[35]</sup>,使得 DOC 升高. 经不同 pH 值条件臭氧氧化后,离心上清液 SUVA 值较控制样均有增加,但 pH 对其影响不明显.

表 2 不同臭氧投加量情况下离心上清液基本水质参数

Table 2 Water quality parameters for centrifugal supernatants of algae suspensions after ozone pre-oxidation at different pH

| pH  | $D_{680}$<br>/ $\text{cm}^{-1}$ | $\text{UV}_{254}$<br>/ $\text{cm}^{-1}$ | DOC<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | SUVA<br>/ $\text{L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ |
|-----|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 控制样 | 0.288                           | 0.165                                   | 19.417                                 | 0.850                                                     |
| 4   | 0.262                           | 0.179                                   | 19.738                                 | 0.907                                                     |
| 7   | 0.273                           | 0.181                                   | 19.919                                 | 0.907                                                     |
| 10  | 0.273                           | 0.185                                   | 20.532                                 | 0.901                                                     |

2.2.2 pH 对荧光特性影响分析

对藻离心上清液进行三维荧光光谱表征,荧光扫描时除 PMT 电压设置为 550 V 以外,其他参数与之前分析一致,结果如图 5 所示,其相应的特征峰峰强值变化见表 3.

可以看出,pH 对藻离心上清液特征峰变化有一定影响,相比差别较小的 DOC、SUVA,样品的 EEM 特征峰峰强变化相对灵敏. pH 对臭氧氧化特征峰 B 所代表的溶解性微生物代谢产物荧光物质影响较小,对荧光峰 D、C 所代表的类腐植酸荧光物质氧化效果随 pH 的增大而有所增强. 由于腐殖酸中氨基酸结构及蛋白质等是 HANs 等消毒副产物的重要前体物<sup>[29,36]</sup>,因此荧光峰 D、C 峰强值的减小会导致在后续氯化消毒过程中 DCAN、TCAN 等副产物生成势的降低. B 峰峰强值随 pH 的变化也将在氯化消毒时影响 TCNM 的生成势<sup>[32,37]</sup>. 结合藻细胞光密度的变化判断,主要由于酸性条件下臭氧氧化程度相对较强,使藻细胞壁及细胞膜破坏,释放了大量 IOM 所致.

表 3 pH 对臭氧氧化处理藻悬浮液后离心上清液的荧光光谱特征峰的影响

Table 3 Fluorescence spectra characteristic peak parameters for centrifugal supernatant of algae suspensions at ozone pre-oxidation under different pH

| pH  | 区域Ⅳ                                   |       | 区域Ⅳ                                   |      | 区域Ⅰ & Ⅱ                               |      |
|-----|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|------|
|     | $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ (B) nm/nm | Int.  | $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ (D) nm/nm | Int. | $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ (C) nm/nm | Int. |
| 控制样 | 275/330                               | 1 695 | 340/420                               | 111  | —                                     | —    |
| 4   | 275/325                               | 1 408 | 340/415                               | 90   | 270/430                               | 142  |
| 7   | 275/330                               | 1 409 | 340/420                               | 69   | 270/420                               | 115  |
| 10  | 275/325                               | 1 428 | 340/420                               | 58   | 270/440                               | 96   |

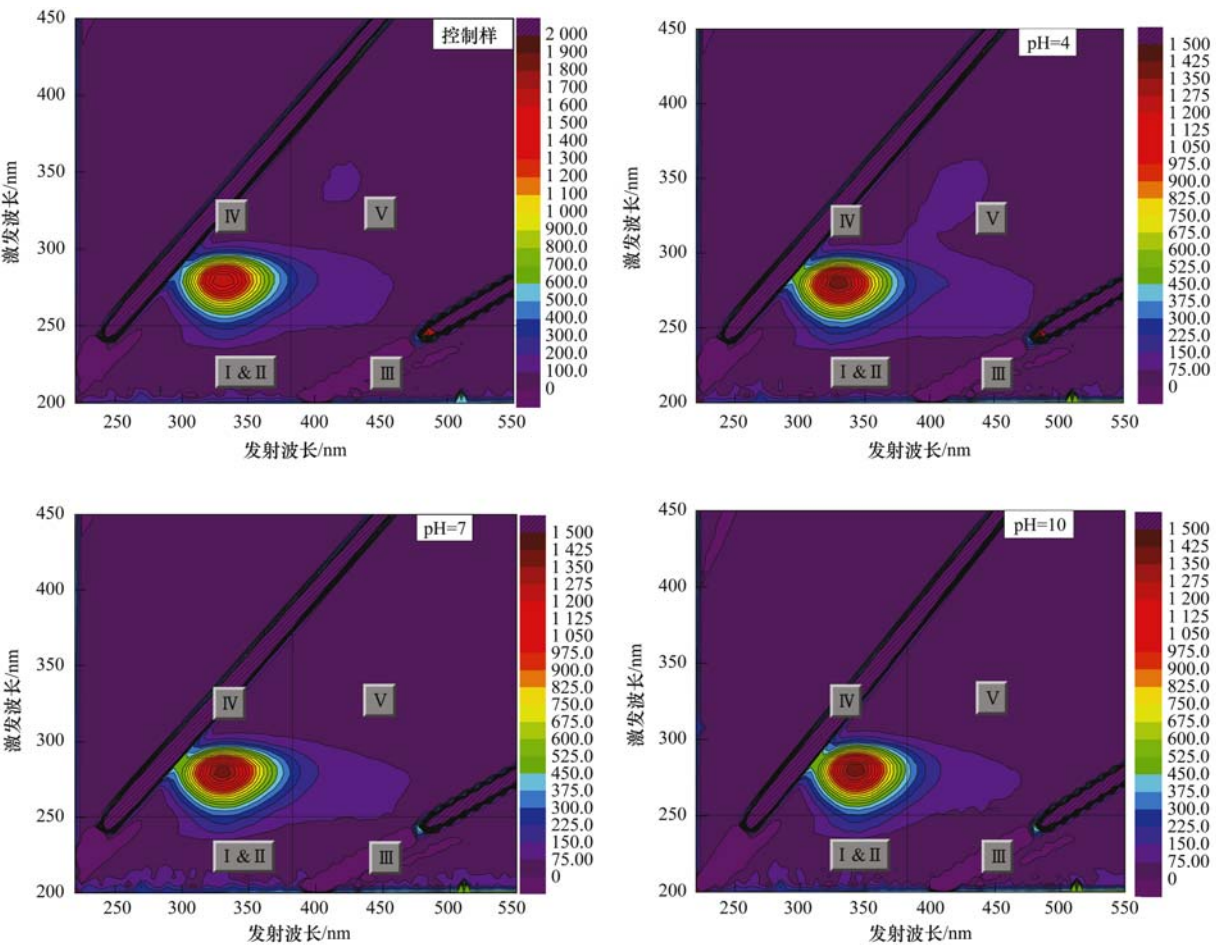


图 5 pH 对臭氧氧化处理藻悬浮液后离心上清液荧光特性的影响

Fig. 5 EEMs fluorescence spectra for centrifugal supernatants of algae suspensions after ozone pre-oxidation at different pH

2.2.3 pH 对氯化消毒副产物生成势影响分析

对藻悬浮液经不同 pH 条件下臭氧预氧化后离心上清液经氯化消毒后消毒副产物的生成势进行了分析,结果如图 6 所示. 可以看出,所监测总 N-DBPs (TCAN、DCAN、TCNM) 的量在酸性、中性、碱性条件下分别为 41.54、40.31 和 38.68  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 酸性条件下 N-DBPs 最高是由于氧化程度较强进而释放了大量 IOM 所致. 其中 DCAN、TCAN 生成势随着 pH 的增加有所降低,而 TCNM 生成势在 pH = 10 的臭氧氧化条件下最高,这与 Shan 等<sup>[38]</sup>研究结

果一致; 1,1,1-TCP 生成势在 pH = 7 的臭氧氧化条件下最高. 对比特征峰峰强值,可以看出 TCAN、DCAN 生成势变化趋势与特征峰 D 和 C 的变化趋势较为一致,而 TCNM 生成势变化与特征峰 B 的变化趋势较为吻合.

3 结论

(1) 臭氧预氧化处理高藻水过程中对藻细胞破坏严重,藻的完整性丧失,随着臭氧投量的增加,胞内物质释放并被氧化. 臭氧投加量为 28.92  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

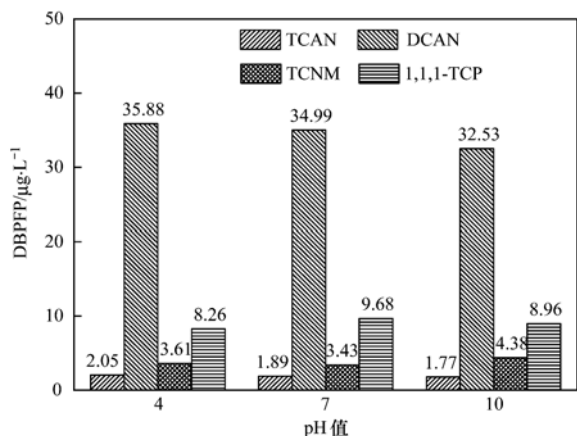


图 6 不同 pH 条件下氯化消毒副产物生成势分析

Fig. 6 Impacts of ozone pre-oxidation at different pH on chlorination DBPFP

时,对藻的去除率达 36%,DOC 上升 94.9%, $UV_{254}$  上升 21.2%。随投加量增加,去除率进一步增加,DOC 部分被矿化, $UV_{254}$  逐步减小。

(2)随着臭氧氧化程度的增强,整个荧光区域的荧光峰峰强值逐步减小。通气 10s 臭氧能够将含氮有机物转化为含碳有机物,降低含氮有机物生成风险。随着臭氧氧化程度的增加,类腐殖酸先增加后持续减少,溶解性微生物代谢产物、类富里酸和类芳香蛋白质持续减少。

(3)低投加量的臭氧对总 N-DBPs 前体物有一定的抑制作用,对 HANs 生成势有明显的控制效果,但会增加 TCNM 以及 1,1,1-TCP 的生成势。随投量的增加,N-DBPs 以及 1,1,1-TCP 生成势均显著增加。

(4)酸性条件下臭氧的氧化程度最强,对藻的去除效果最好, $UV_{254}$  以及 DOC 均随 pH 的增大有所上升,但变化较小。对溶解性微生物代谢产物的去除受 pH 影响不明显,类腐殖酸有机物随 pH 的增加有所减少。随着 pH 的增加,TCAN、DCAN 生成势有所降低,TCNM 生成势在 pH = 10 条件下最高,1,1,1-TCP 生成势在 pH = 7 时最高。

#### 参考文献:

- [1] Carmichael W W, Boyer G L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: implications for the North American Great Lakes[J]. Harmful Algae, 2016, **54**: 194-212.
- [2] Zamyadi A, Dorner S, Sauvé S, *et al.* Species-dependence of cyanobacteria removal efficiency by different drinking water treatment processes[J]. Water Research, 2013, **47**(8): 2689-2700.
- [3] Chu W H, Gao N Y, Templeton M R, *et al.* Comparison of inclined plate sedimentation and dissolved air flotation for the minimisation of subsequent nitrogenous disinfection by-product formation[J]. Chemosphere, 2011, **83**(5): 647-651.
- [4] Takaara T, Sano D, Masago Y, *et al.* Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment[J]. Water Research, 2010, **44**(13): 3781-3786.
- [5] Qi J, Lan H C, Liu R P, *et al.* Prechlorination of algae-laden water: the effects of transportation time on cell integrity, algal organic matter release, and chlorinated disinfection byproduct formation[J]. Water Research, 2016, **102**: 221-228.
- [6] 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.
- [7] Chu W H, Gao N Y, Yin D Q, *et al.* Impact of  $UV/H_2O_2$  pre-oxidation on the formation of haloacetamides and other nitrogenous disinfection byproducts during chlorination[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(20): 12190-12198.
- [8] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water--a critical review and analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **235-236**: 1-16.
- [9] Lyon B A, Milsk R Y, DeAngelo A B, *et al.* Integrated chemical and toxicological investigation of UV-chlorine/chloramine drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(12): 6743-6753.
- [10] 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.
- [11] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, *et al.* Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(2): 645-651.
- [12] Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D, *et al.* Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(3): 955-961.
- [13] Wang Z P, Chen Y Q, Xie P C, *et al.* Removal of *Microcystis aeruginosa* by UV-activated persulfate: performance and characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **300**: 245-253.
- [14] 马晓雁, 张泽华, 王红宇, 等. 高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1767-1772.
- [15] Ma X Y, Zhang Z H, Wang H Y, *et al.* Simultaneous removal of algae and its odorous metabolite Dimethyl Trisulfide in water by potassium ferrate[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1767-1772.
- [16] Qi J, Lan H C, Miao S Y, *et al.*  $KMnO_4$ -Fe(II) pretreatment to enhance *Microcystis aeruginosa* removal by aluminum coagulation: does it work after long distance transportation? [J]. Water Research, 2016, **88**: 127-134.
- [17] Zhou S Q, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Effect of chlorine dioxide on cyanobacterial cell integrity, toxin degradation and disinfection by-product formation[J]. Science of the Total Environment, 2014, **482-483**: 208-213.
- [18] Chen J J, Yeh H H, Tseng I C. Effect of ozone and

- permanganate on algae coagulation removal-pilot and bench scale tests[J]. Chemosphere, 2009, **74**(6): 840-846.
- [18] Xie P C, Ma J, Fang J Y, *et al.* Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(24): 14051-14061.
- [19] 古励, 郭显强, 丁昌龙, 等. 藻源型溶解性有机氮的产生及不同时期藻类有机物的特性[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2745-2753.
- Gu L, Guo X Q, Ding C L, *et al.* Formation of algae-derived DON and characterization of algae organic matter (AOM) from different stages[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2745-2753.
- [20] USEPA. Method 551.1: determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[S].
- [21] 阮孟勇. 太湖水源水 DBPs 形成特性研究及其去除工艺探索[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2014.
- Ruan M Y. The characteristics of DBPs formation and the associated removal technique for the source water from Tai Lake[D]. Hangzhou: Zhejiang Normal University, 2014.
- [22] 刘海龙, 杨栋, 赵智勇, 等. 高藻原水预臭氧强化混凝除藻特性研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 1914-1919.
- Liu H L, Yang D, Zhao Z Y, *et al.* Algae removal of high algae raw water by coagulation enhanced by ozonation[J]. Environmental Science, 2009, **30**(7): 1914-1919.
- [23] Zhou S Q, Zhu S M, Shao Y S, *et al.* Characteristics of C-, N-DBPs formation from algal organic matter: role of molecular weight fractions and impacts of pre-ozonation[J]. Water Research, 2015, **72**: 381-390.
- [24] Mao Y Q, Wang X M, Yang H W, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 515-520.
- [25] Liao X B, Liu J J, Yang M L, *et al.* Evaluation of disinfection by-product formation potential (DBPFP) during chlorination of two algae species — blue-green *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella meneghiniana*[J]. Science of the Total Environment, 2015, **532**: 540-547.
- [26] Matilainen A, Gjessing E T, Lahtinen T, *et al.* An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2011, **83**(11): 1431-1442.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Chu W H, Li D M, Deng Y, *et al.* Effects of UV/PS and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pre-oxidations on the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination and chloramination of free amino acids and short oligopeptides[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **301**: 65-72.
- [30] Zhu M Q, Gao N Y, Chu W H, *et al.* Impact of pre-ozonation on disinfection by-product formation and speciation from chlor(am)ination of algal organic matter of *Microcystis aeruginosa*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, **120**: 256-262.
- [31] 田川, 郭婷婷, 刘锐平, 等. 铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化与溴化比较[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4282-4289.
- Tian C, Guo T T, Liu R P, *et al.* Formation of disinfection by-products by *Microcystis aeruginosa* intracellular organic matter: comparison between chlorination and bromination[J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4282-4289.
- [32] Bond T, Templeton M R, Rifai O, *et al.* Chlorinated and nitrogenous disinfection by-product formation from ozonation and post-chlorination of natural organic matter surrogates[J]. Chemosphere, 2014, **111**: 218-224.
- [33] Hong H C, Xiong Y J, Ruan M Y, *et al.* Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine[J]. Science of the Total Environment, 2013, **444**: 196-204.
- [34] Hansen K M S, Spiliotopoulou A, Chhetri R K, *et al.* Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - ozone lifetime and required ozone dose[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **290**: 507-514.
- [35] Coral L A, Zamyadi A, Barbeau B, *et al.* Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: impacts on cell integrity and chlorination by-product formation[J]. Water Research, 2013, **47**(9): 2983-2994.
- [36] 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.
- [37] 鲁金凤, 王琼, 冯瑛, 等. 典型含氮消毒副产物 HNMs 的最新研究进展[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(4): 28-33.
- Lu J F, Wang Q, Feng Y, *et al.* Latest research progress of typical nitrogenous disinfection by-products halonitromethanes in drinking water[J]. China Water & Wastewater, 2015, **31**(4): 28-33.
- [38] Shan J L, Hu J, Kaplan-Bekaroglu, S S, *et al.* The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars[J]. Chemosphere, 2012, **86**(4): 323-328.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                               |                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China .....                                                                                                                         | LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> ( 845 )   |
| Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter .....                                                                       | GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> ( 855 )                 |
| Assessment of PM <sub>2.5</sub> Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region .....                                           | WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> ( 867 )               |
| Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM <sub>2.5</sub> During Wintertime in Beijing .....                                                                             | QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> ( 876 )                 |
| Online Source Analysis of Particulate Matter (PM <sub>2.5</sub> ) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015 .....                                       | LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> ( 884 )                 |
| Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning .....                                                        | LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> ( 894 )       |
| Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere .....                                                                               | CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> ( 903 )        |
| Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain .....                                                                                                      | ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> ( 911 )       |
| Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter .....                                                                                                                              | YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> ( 918 )            |
| Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City .....                                                                | FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> ( 924 )                |
| Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe .....                                                | QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> ( 936 )              |
| Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events .....                                      | WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> ( 946 )                 |
| Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China .....                                           | ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> ( 954 )           |
| Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake .....                     | WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> ( 964 )           |
| Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City .....                                                                                   | WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> ( 979 )      |
| Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area .....                                      | DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> ( 987 )              |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories .....                                                                | YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> ( 993 )       |
| Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River .....                                                                                                  | LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> ( 1002 )         |
| Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen .....                                                                       | YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> ( 1010 )          |
| Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City .....                                                 | LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> ( 1018 )            |
| Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria .....     | SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> ( 1028 )               |
| Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation .....                                                             | ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> ( 1038 )                   |
| Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study .....                                                                  | YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> ( 1046 )          |
| Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                       | XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen ( 1054 )                               |
| Oxidation Destruction of Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> by Persulfate .....                                                                                                                | WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> ( 1061 )         |
| Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells .....                                                                  | QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian ( 1067 )                 |
| Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template .....                                                           | LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> ( 1074 )            |
| Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A <sup>2</sup> /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays .....                                                       | ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> ( 1084 )     |
| Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i> .....                                                                               | MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> ( 1093 )      |
| Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater .....                                                                                                        | QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> ( 1102 )              |
| Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor .....                                                                         | LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> ( 1109 )         |
| Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process .....                                                                                                                                  | LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> ( 1116 )           |
| A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process .....                                                                                                       | WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> ( 1122 )              |
| Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition .....                                                                       | MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> ( 1130 )                  |
| Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process .....                                                                                                  | CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> ( 1137 )         |
| Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues .....                                                                                     | DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> ( 1144 )             |
| Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge .....                                                                             | BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> ( 1151 )         |
| Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions .....                                                                                                     | DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao ( 1159 )                       |
| Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i> .....                                                                                                       | YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> ( 1167 )                  |
| Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions .....                                                  | YI Jun, CHENG Jin-ping ( 1173 )                                        |
| Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence .....                                                                 | LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> ( 1182 )          |
| Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage .....                                                     | QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> ( 1189 )         |
| Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods .....                                                                                     | ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> ( 1201 ) |
| Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization ..... | WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> ( 1209 )         |
| Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index .....                                                       | LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> ( 1218 )               |
| Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization .....                                                           | WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> ( 1227 )       |
| Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest .....                                                                                  | CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> ( 1235 )                 |
| Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO <sub>2</sub> Concentration and Temperature .....                                                 | LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> ( 1245 )          |
| Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem .....                           | LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> ( 1253 )        |
| Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area .....                  | SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> ( 1262 )               |
| Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw .....                                                                                | JIANG Ji-shao, YAO Qian ( 1272 )                                       |