

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM_{2.5} 污染相互输送特征 王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)

顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应 许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)

基于多源数据的 PM_{2.5} 浓度时空分布预测与制图 肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)

华东区域 PM_{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估 郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)

南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征 张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)

菏泽市 PM_{2.5} 碳组分季节变化特征 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)

辽宁典型城市道路扬尘 PM₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析 张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)

天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征 姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)

高原城市昆明公路隧道大气中 PM_{2.5} 理化特征分析 王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)

2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析 段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)

不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响 楼狄明, 张子骏, 刘继跃, 谭丕强, 胡志远 (4983)

ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响 董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)

我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量 程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)

新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征 杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)

三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价 卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)

三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征 程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)

太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程 李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)

典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例 连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)

缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征 马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)

基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法 熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)

北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)

深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征 凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)

供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析 刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)

低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)

臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨 刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)

碱化过一硫酸盐降解水中环丙沙星 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)

MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯 王九妹, 关泽宇, 王金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)

常温下加装脱硫装置的 MCAnMBR 处理高硫酸盐有机废水试验 徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)

载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收 成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)

不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能 马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)

ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化 吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)

海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性 周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)

游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验 孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)

西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构 康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)

厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征 汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)

SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化 岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)

活性污泥中硝化螺菌 (*Nitrospira*) 的富集及其动力学参数 姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)

pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响 张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)

接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响 张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)

活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比 孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)

长期暴露下纳米 TiO₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响 李慧婷, 崔福义 (5229)

长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)

不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异 张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)

有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)

上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)

大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析 宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)

工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应 杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)

上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险 周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)

基施硅肥对土壤镉生物有效性及水稻镉累积效应的影响 高子翔, 周航, 杨文毅, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)

水稻对气态单质汞的吸收与挥发 尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)

麦田 O₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算 赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)

缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果 侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)

生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N₂O 排放的影响 石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)

成都平原不同类型沟渠 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放通量特征及其影响因素 冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)

河流 CO₂ 与 CH₄ 排放研究进展 王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)

《环境科学》第 38 卷(2017 年)总目录 (5367)

《环境科学》征稿简则(4950) 《环境科学》征订启事(5031) 信息(4923, 5105, 5161)

臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨

刘冰^{1,2}, 郑煜铭², 王大祥³, 李清飞¹, 赵承美¹, 余国忠¹, 古励⁴

(1. 信阳师范学院地理科学学院, 水土环境污染协同防治重点实验室, 信阳 464000; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 3. 信阳水文水资源勘测局, 信阳 464000; 4. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044)

摘要: 城市污水厂出水越来越多被中水回用或排入河流间接地作为下游水源水, 其中所包含的溶解性有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON) 被认为是含氮消毒副产物 (nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs) 的前体物, 受到国内外学者的高度关注. 为探讨臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制, 不仅分析了不同相对分子量和亲疏水性 DON 组分变化, 而且还考察氯化消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 生成潜势; 最后结合三维荧光 (3DEEM) 分析技术, 对强化混凝前后 DON 组成、化学结构特征进行研究. 结果表明, 臭氧预氧化可以显著提高混凝对 DON、DOC 和 UV₂₅₄ 去除效果, 其中 DON 最大去除率提高到 3.7 倍; pH 对臭氧预氧化强化混凝有着重要的影响. 随着 pH 值的增加, DON、DOC 和 UV₂₅₄ 去除率呈下降趋势; Ca²⁺ 是臭氧预氧化提高混凝效果的关键因素. 随着臭氧浓度增加到 8 mg·L⁻¹ 时, ζ 电位由 -33 mV 上升到 -8 mV, Ca²⁺ 浓度则从 116 mg·L⁻¹ 下降到 89 mg·L⁻¹. ζ 电位和溶解性 Ca²⁺ 浓度的线性关系 ($R^2 = 0.97$) 可以表明, 只有当 Ca²⁺ 浓度较高时臭氧预氧化才能显著地提高混凝效果; 臭氧预氧化强化混凝处理后, 相对大分子量 (> 20 × 10³) 和疏水性 DON 所占比例显著下降, 相对小分子量 (< 6 × 10³) 和亲水性 DON 所占比例增加. DBPs 的生成潜势总和明显降低, 由 120.1 μg·L⁻¹ 下降到 65.2 μg·L⁻¹; 最后, 经 3DEEM 光谱分析可知, 在臭氧预氧化强化混凝过程中 DON 浓度和 DBPs 生成潜势变化与 3DEEM 光谱中 3 个主要荧光峰有关, 分别代表色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质和富里酸类物质.

关键词: 二级出水; 氯化消毒副产物; 溶解性有机氮; 臭氧预氧化; 强化混凝; 三维荧光光谱

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5106-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201705142

Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent

LIU Bing^{1,2}, ZHENG Yu-ming², WANG Da-xiang³, LI Qing-fei¹, ZHAO Cheng-mei¹, YU Guo-zhong¹, GU Li⁴

(1. Key Laboratory for Synergistic Prevention of Water and Soil Environmental Pollution, School of Geographic Sciences, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China; 2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. Xinyang Water Resources Survey Bureau, Xinyang 464000, China; 4. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Municipal wastewater effluent is increasingly used as reclaimed water and source water for downstream areas. Scholars are beginning to study the potential of dissolved organic nitrogen (DON) as a precursor to the formation of nitrogen disinfection by-products (DBP). In order to explore the mechanism of pre-ozonation coupled with enhanced coagulation on DON in the secondary effluent, the distributions of molecular weight and hydrophobicity/hydrophilicity of DON were analyzed. Disinfection by-product formation potential from chlorination was also investigated. Lastly, the composition and chemical structure of DON before and after coagulation were studied in combination with 3DEEM. Our results showed that pre-ozonation followed by coagulation with PACl significantly enhanced the removal of DON and mitigated DBP formation potentials. The following conclusions can be drawn from this study: ① The tested effluent was very hard as indicated by total hardness and high calcium concentrations, and the pH had an important effect on pre-ozonation enhanced coagulation. As pH was decreased, the rates of DON, DOC and UV₂₅₄ removal increased. At pH 6.2, the rate of DON removal was maximal, and a 3.7 fold increase in removal-rate was achieved. ② Calcium played a critical role in pre-ozonation enhanced coagulation. Zeta potentials and calcium concentrations were substantially affected at higher ozone doses. At ozone dosage of 8 mg·L⁻¹, Zeta potentials increased from -33 to -8 mV, and calcium concentrations decreased from 116 to 89 mg·L⁻¹. The ratio of calcium hardness to DOC was relatively high in this study, approaching 24 mg·mg⁻¹ (CaCO₃/DOC). Thus, pre-ozonation promoted the removal of DON by coagulation. ③ Large molecular weight and hydrophobic DON were easier to remove by coagulation. Ozonation modified the DON characteristics to become more hydrophilic and smaller in molecular weight. Coagulation reduced overall DBP formation potentials to less than 20%. Pre-ozonation enhanced coagulation decreased overall DBP formation potentials by more than 45%. ④ Finally, the 3DEEM spectra indicated that the formation potentials and DON characteristics, due to disinfection, were related

收稿日期: 2017-05-15; 修订日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208448); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2015GGJS-136); 河南省科技厅科技攻关项目(162102310498); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A610004); 信阳师范学院“南湖学者”奖励计划青年项目; 河南省水利科技攻关计划项目(GG201630)

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

to three main peaks, which corresponded to tryptophan-based proteins, aromatic proteins, and fulvic acids.

Key words: secondary effluent; disinfection by-products (DBPs); dissolved organic nitrogen (DON); pre-ozonation; enhanced coagulation; 3DEEM

城市污水处理厂进水中的 NH_4^+ -N、颗粒性有机氮和胶体性有机氮可通过污水处理工艺加以转移/去除,而 DON 却很难被消除^[1]. 城市污水厂二级出水中 DON 浓度可达 $0.5 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 占出水总溶解性氮 (total dissolved nitrogen, TDN) 含量的 40% ~ 85%^[1]. 据研究表明,二级出水中 DON 含有部分可生物降解性 DON (biodegradability DON, BDON) 或可生物利用性 DON (bioavailability DON, ABDON), 如: 溶解游离氨基酸和尿素等^[2-4]. Zhang 等^[2]的研究发现, 2 座生物脱氮 (A^2/O 工艺) 污水处理厂出水中 ABDON 约占总 DON 的 17% ~ 92% 和 28% ~ 55%. Simsek 等^[4]的研究表明, 在两级滴滤池生物处理工艺中, 出水 BDON 和 ABDON 约占到总 DON 的 62% 和 71%. 而对于好氧污泥处理工艺, 出水 DON 含有 26% 和 47% 的 BDON 和 ABDON. 如果城市污水处理厂出水排入到河流或湖泊等自然水体中, ABDON 和 BDON 可能成为潜在的营养物质, 刺激水中微生物和藻类生长以及消耗溶解氧, 严重威胁到受纳水体的水质安全性. 另一方面, 城市污水处理厂出水还可能作为中水回用或者排入河流作为下游饮用水源. 据先前的研究表明^[5-8], 水中 DON 可作为 N-DBPs 的前体物, 在氯化消毒过程中会生成含硝基 ($-\text{NO}_2$)、腈基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$)、酰胺基 ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) 和亚硝胺 ($-\text{N}-\text{N}=\text{O}$) 的 N-DBPs, 并且水体中 N-DBPs 的生成潜势与 DON 浓度水平具有一定正相关性. N-DBPs 致癌浓度较低, 以亚硝胺类 N-DBPs 为例: 二甲基亚硝胺 (NDMA) 和二乙基亚硝胺 (NDEA) 致癌浓度仅为 $0.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6]. 因此, 为进一步消减二级出水中 DON 浓度水平, 开展对 DON 去除工艺和机制研究是十分必要的.

通常, 污水处理厂出水中溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 可通过混凝沉淀、活性炭吸附、高级氧化、离子交换和生物降解等物理化学和生物方法来消除/转移^[9-12]. 其中, 混凝沉淀是最经济和常用的方法, 易应用于生产规模的处理工艺中. 然而, 当单独混凝沉淀不能够将水中 DOM 降低至足够低的浓度水平时, 则经常需通过预氧化、调节 pH 和加助凝剂等手段来强化混凝效果^[13-15]. 其中, 臭氧常用作预氧化剂来强化混凝

效果, 提高 DOM 去除率^[16-20]. 一方面, 臭氧可通过亲电反应或亲核反应直接氧化降解有机物; 它还可在水中氢氧根 (OH^-)、无机物或有机物等引发剂作用下产生羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$). $\text{HO}\cdot$ 具有较强的氧化性和较低选择性, 可以与水中 DOM 发生反应而有效地去除部分 DOM^[16-20]. 另一方面, 臭氧剂量、原水特征 (DOM 组分和浓度、硬度、碱度等)、pH 值和混凝剂的形态等都可作为重要变量, 对臭氧预氧化强化混凝处理效果具有显著的影响^[16-20]. 其中, 特别是在硬度和碱度较高的原水中, 臭氧预氧化强化混凝作用效果可能与以下 4 个方面有关^[16-20]: ①臭氧预氧化可改变水中有机物的表面性质, 提高有机物含氧官能团 (如: 羧基) 的浓度, 增强其与多价金属离子 (如: Al^{3+}) 或天然阳离子 (如: Ca^{2+}) 的络合作用; ②臭氧预氧化可以减少颗粒表面包裹的稳定有机层, 导致有机物解析并降低颗粒之间的排斥力; ③臭氧预氧化可促使亚稳定性的有机物发生凝聚, 颗粒通过吸附和架桥反应发生聚集而沉淀; ④臭氧预氧化可破坏有机物-金属的络合物, 原位产生混凝剂而提高混凝效果. 通过以上分析可知, 对于硬度和碱度较高的二级出水, 臭氧预氧化可以提高混凝的去除效果, 达到降低出水中 DOM 的目的.

因此, 本文以城市污水处理厂二级出水为研究对象, 探讨臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制. 同时, 分析不同相对分子量和亲疏水性 DON 组分的变化特征, 以及考察 DBPs 生成潜势变化趋势. 最后, 结合 3DEEM 光谱分析, 对强化混凝前后 DON 组成、化学结构特征进行研究, 以为城市污水处理厂二级出水中 DON 的控制研究提供依据和参考.

1 材料与方法

1.1 研究对象

本文研究对象为北方某城市污水处理厂二级出水 (处理量为 $4 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 主要工艺包括格栅、初次沉池、卡鲁塞尔氧化沟和二次沉池), 所取水样立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定. 测定结果如下: DON、TDN、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 质量浓度分别为 1.95 、 10.26 、 2.37 、 5.86 和 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

DOC 和 UV_{254} 质量浓度分别为 $12.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.138 cm^{-1} , 总硬度(以 CaCO_3 计)、碱度(以 CaCO_3 计)和 Ca^{2+} (以 CaCO_3 计)质量浓度分别为 378 、 329 和 $292 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 7.44 , 水温 22.3°C .

1.2 测定方法

pH: 便携式溶解氧测定仪 (pH/DO HQ40, HACH, 美国); DOC: 燃烧法^[21] (TOC 仪-VCPH, 岛津, 日本); 总硬度: EDTA 滴定法^[21]; 总碱度: 盐酸滴定容量法^[21]; Ca^{2+} : EDTA 滴定法^[21]; $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 水杨酸-次氯酸盐光度法^[21]; $\text{NO}_2^-\text{-N}$: *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法^[21]; $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 紫外分光光度法^[21]; TDN(总溶解性氮): 过硫酸钾消解-紫外分光光度法^[21]; DON 等于 TDN 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的差值; Zeta 电位: Zeta 电位和纳米/亚微米粒度分析仪 (ZetaPALS, 马尔文, 英国). 实验平行 3 次, 所得到的数据为平均值.

DBPs 标准品 (EPA551B, $2000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 购自 Sigma-Aldrich 公司, 包括三氯乙腈 (TCAN)、二氯乙腈 (DCAN)、二氯丙酮 (1,1-DCP)、三氯硝基甲烷 (TCNM)、一氯一溴乙腈 (BCAN)、三氯丙酮 (1,1,1-TCP)、二溴乙腈 (DBAN), 以甲基叔丁基醚 (MTBE) 作为溶剂 (J. T. Baker, 纯度 $>99.9\%$), 间溴氟苯 (Thermo Fisher, 纯度 $>99\%$) 作为内标物. 测定方法采用修改后的 EPA551.1 方法, 进样口 200°C , 检测器 290°C . 升温程序为 35°C 保持 10 min , 然后以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 145°C , 保持 2 min , 再以 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 260°C , 保持 5 min . 采用 GC-ECD 分析 (岛津-GC2010), 毛细管柱为 Rtx-1 ($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$).

1.3 臭氧预氧化和混凝实验

臭氧预氧化实验使用玻璃制圆柱体, 加入 2 L 二级出水, 启动臭氧发生器 (CHY-3 型, 杭州荣欣), 气源为纯氧 (进气量 $0\sim 80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), 最大的臭氧产率为 $3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 氧气流量为 $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 臭氧气体浓度为 $36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 控制臭氧接触时间使得臭氧质量浓度分别为 1.0 、 2.0 、 4.0 、 6.0 和 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后反应 20 min . 臭氧尾气采用 KI 吸收收集.

聚合氯化铝 (PACl) ($28\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, 上海恒谊化工有限公司) 作为混凝剂. 取 500 mL 水样, 放置于混凝搅拌机上 (TJ6 系列, 武汉横岭科技有限公司), 投加一定量的混凝剂 (10 、 20 、 40 、 60 、 80 、

100 和 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 然后在 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 2 min , 在 $40 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 15 min , 然后静置沉淀 30 min , 取上清液用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤, 待测定. 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值.

1.4 不同相对分子量和亲疏水性 DON 组分分馏

取 300 mL 水样, 采样 Millipore 公司 8400 型超滤器, 以氮气作为驱动力, 磁力搅拌器的搅拌速度为 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 分别依次通过截留不同相对分子质量 (20×10^3 、 6×10^3) 的滤膜, 测定滤液的 DON 质量浓度, 再计算不同相对分子质量 DON 占总 DON 的百分量.

采用 Amberlite XAD-8 与 XAD-4 树脂将水中 DON 进行亲疏水组分分馏. 将 200 mL 水样用盐酸酸化调节 pH=2 后, 连续通过 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱, 出水为亲水性有机物 (HPI); 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液洗提 XAD-8 树脂, 出水为疏水性有机物 (HPO); 总有机物浓度与 HPI 和 HPO 浓度差值为过渡性有机物 (TPI). 以上的流速均控制在 $100 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.

1.5 氯化 DBPs 生成潜势测定

取 500 mL 水样, 加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节 pH=7.0, 然后加入一定量的次氯酸钠溶液 (有效氯的投加量计算见文献[22]), 放入生化培养箱, 在 25°C 避光反应 72 h . 反应完加一定的抗坏血酸消除水中的余氯 (抗坏血酸的量是水中余氯量的 $2\sim 3$ 倍, 以量浓度计). 取 20 mL 水样于 50 mL 试管中, 加入 8 g 无水 Na_2SO_4 , 置于振荡器上振荡 1 min , 使得无水 Na_2SO_4 充分溶解, 再加入 2 mL MtBE 并振荡 3 min , 静置 20 min . 最后用移液管吸取 1 mL 上层萃取液置于 1.5 mL 色谱瓶中, 待测定.

1.6 3DEEM 分析

3DEEM 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 ; 激发波长 $E_x = 5 \text{ nm}$, 发射波长 $E_m = 5 \text{ nm}$; 扫描速度为 $1200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$; 扫描波长范围分别: E_x 为 $200\sim 400 \text{ nm}$ 和 E_m 为 $280\sim 500 \text{ nm}$, 以 Milli-Q 水为空白, 使用软件 Origin 7.5 (OriginLab 公司, 美国) 绘制 3DEEM 光谱图.

2 结果与讨论

2.1 混凝和臭氧氧化对 DON 去除效果

混凝作用对二级出水实验结果见图 1(a), DON、DOC 和 UV_{254} 的去除率都随 PACl 浓度增加而

呈上升趋势. DON 和 DOC 去除率的变化趋势分为两个阶段, 当 PACl 浓度从 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DON 和 DOC 去除率的增长量最快, 而在 $60 \sim 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率基本不变. DON 和 DOC 最大去除率分别为 18.2% 和 25.8%. UV_{254} 去除率则随着 PACl 浓度的增加 ($10 \sim 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 一直呈上升趋势, 最大达到 46.1%. 结果表明, UV_{254} 去除率 > DOC 去除率 > DON 去除率.

臭氧氧化对二级出水实验结果见图 1(b), 随着臭氧浓度从 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DON、

DOC 和 UV_{254} 的去除率也随之增加, 最大去除率分别为 32.7%、26.3% 和 69.8%. 其中, 当臭氧浓度从 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DON、DOC 和 UV_{254} 去除率的增长量最快. 在臭氧氧化过程中, UV_{254} 去除率 > DON 去除率 > DOC 去除率. 结果表明, 混凝作用主要去除相对分子质量大、疏水性有机物; 臭氧氧化可去除易降解有机物, 而对某些难降解有机物的作用不是很明显. DON、DOC 和 UV_{254} 在混凝和臭氧氧化过程中去除率差别可能主要与有机物的相对分子量和亲疏水性组分分布有关^[23,24].

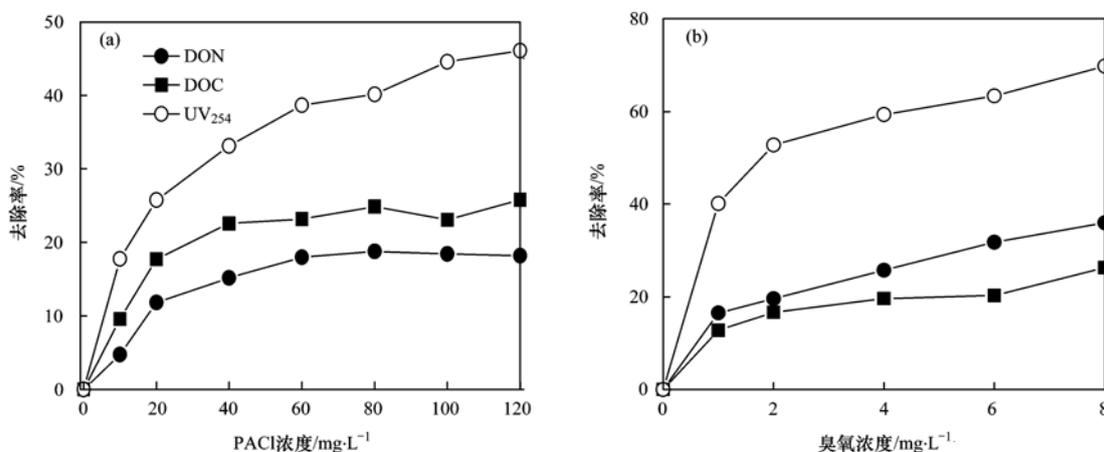


图 1 混凝和臭氧氧化对 DON、DOC 和 UV_{254} 去除效果

Fig. 1 Removals of DON, DOC and UV_{254} by coagulation and ozonation

2.2 臭氧预氧化强化混凝对 DON 去除效果

臭氧预氧化强化混凝对 DON、DOC、 UV_{254} 去除效果如图 2 所示. 在臭氧预氧化强化混凝时, PACl 浓度固定为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧浓度分别为 1、2、4、6、8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 pH 值调节为 6.2、7.4、8.5. 研究结果表明, 臭氧预氧化可以显著地提高混凝对 DON、DOC 和 UV_{254} 的去除效果. 特别在臭氧浓度较高时 ($> 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 臭氧预氧化提高混凝对 DON、DOC 和 UV_{254} 的去除效果更加明显. 而当臭氧浓度小于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 臭氧预氧化对混凝去除效果的影响相对较低.

从图 2 可以看出, pH 对臭氧预氧化强化混凝有着显著的影响. 当臭氧浓度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 pH = 6.2 时, DON、DOC 和 UV_{254} 去除率最大, 可达到 71%、66% 和 97%. 随着 pH 值增加, DON、DOC 和 UV_{254} 去除率呈下降趋势; 当 pH 增加到 7.4 时, 去除率分别下降到 49%、46% 和 85%; pH 增加到 8.5 时, 去除率下降到 44%、42% 和 84%. 这说明当臭氧与 DOC 的浓度比值较低时 (约 $0.65 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$), 臭氧预氧化强化混凝可以大幅地提高

DON、DOC 和 UV_{254} 的去除率, 其中 DON 的去除率可增加到 3.7 倍. 本研究结果与已有报道相一致, 如: 在 Ca^{2+} 浓度较高的水体中, 当臭氧与 DOC 的浓度比值较低 ($0.2 \sim 0.8 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$) 时, 臭氧预氧化会提高混凝对有机物的去除率^[18]. 从图 2 可以知道, 随着 pH 值的升高, 在研究的臭氧浓度条件下, DON、DOC 和 UV_{254} 去除率都呈下降趋势. 这个趋势与已有的研究结果相类似, 水中的 DOC 去除率也随着 pH 增加而降低^[25~28].

通常, pH 值较高时 (如碱性条件下), 臭氧会有利于转化为更多具有强氧化性、无选择性的 $\text{HO}\cdot$ [见式(1)], 使得 DOM 去除率更高^[29,30]. 但图 2 中结果表明, DOM 去除率反而随 pH 值的降低而升高, 这可能与以下几个原因有关: ①臭氧氧化可分为直接氧化和间接氧化, 直接氧化主要有环加成、亲电和亲核反应; 间接氧化是靠臭氧分解后产生的 $\text{HO}\cdot$ 氧化有机物. 在酸性条件下, 以直接氧化为主; 而在碱性条件下以间接氧化为主; 中性条件下两种方式同时存在. 但较高的 pH 会产生更多的 HO^- , 这样会加速臭氧分解成 $\text{HO}\cdot$, 因此会降低臭氧与

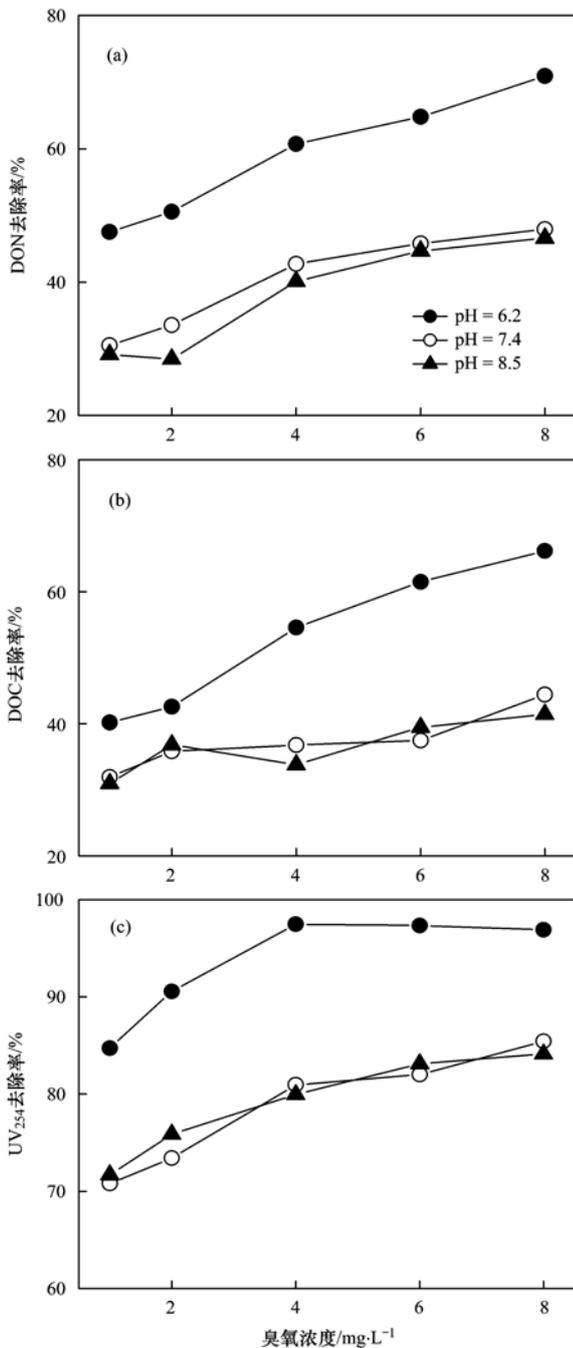
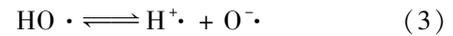
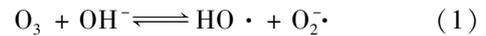


图2 不同 pH 条件下 DON、DOC 和 UV₂₅₄ 随臭氧浓度的去除率变化趋势

Fig. 2 Removals of DON, DOC and UV₂₅₄ with ozone dose at different pH

DOM 之间的直接反应. 同时臭氧在酸性条件下稳定性好和氧化程度高, 可以矿化部分有机物, 对 DON 的去除效果相对较好^[31]; ②研究对象二级出水中的碱度和钙硬度(以 CaCO₃ 计)质量浓度较高, 分别为 329 mg·L⁻¹ 和 292 mg·L⁻¹. 在不同 pH 值时, CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的比例(CO₃²⁻/HCO₃⁻)对 HO· 清除速率也有显著影响. 与 HCO₃⁻ 相比, CO₃²⁻ 对

HO· 清除更加有效. 因此, 在较高的 pH 值时, CO₃²⁻ 浓度增加[见(式 2)], 对 HO· 清除速率提高, 导致较少的 HO· 可用于与 DOM 反应^[25,26]; ③在 pH 值较高时, HO· 分解速率增加, 产生更多的 O· 和 H· [见(式 3)]. 与 HO· 相比, O· 具有较低氧化反应性和更多选择性^[25,26]. 同时, 因为库仑排斥作用, O· 与带负电荷的有机物的反应降低.



2.3 臭氧氧化对 Zeta 电位和 Ca²⁺ 浓度的影响

臭氧氧化对水样中 ζ 电位和溶解性 Ca²⁺ 浓度的影响见图 3(a). 随着臭氧浓度的增加, ζ 电位呈上升趋势. 当臭氧浓度从 1 mg·L⁻¹ 增加到 2 mg·L⁻¹, ζ 电位增长率较低; 而臭氧浓度从 2 mg·L⁻¹ 提高 8 mg·L⁻¹, ζ 电位呈显著性地增加. 当臭氧浓度达到 8 mg·L⁻¹, 水中 ζ 电位由 -33 mV 提高到 -8 mV. 研究表明, 随着臭氧浓度的增加, 水中颗粒的稳定性呈下降趋势, 提高了颗粒的凝聚能力. 这些结果与先前的研究较为一致^[18].

Ca²⁺ 被认为是臭氧氧化引起颗粒不稳定的关键因素^[18,27,32,33]. 从图 3(a) 还可以看出, 水样中的 Ca²⁺ 浓度随着臭氧浓度的增加而下降, 从 116 mg·L⁻¹ 下降到 89 mg·L⁻¹, 这说明臭氧降低了 Ca²⁺ 溶解度. 据先前的研究表明^[18,27], 对含有中等或高浓度 Ca²⁺ 的水体, 在混凝之前进行臭氧预氧化可以提高混凝对有机物的去除效果. 还有研究者认为, 只有在 Ca²⁺ 浓度较高的情况下, 臭氧氧化才引起的颗粒不稳定并且发生聚集现象^[32,34]. Chandrakanth 等认为^[32], 只有当原水中钙硬度(以 CaCO₃ 计)大于 100 mg·L⁻¹ 时, 臭氧预氧化才能提高混凝处理效果. Chang 等^[34] 的研究表明, 当钙硬度与总有机碳之比大于 25 mg·mg⁻¹, 它是臭氧诱导颗粒产生不稳定性的最佳值. 通过以上分析可得到以下 3 个原因来解释 Ca²⁺ 在臭氧预氧化强化混凝中的作用: ①因为 Ca²⁺ 能够与含氧官能团发生络合反应, 而臭氧氧化可以提高 DOM 的富氧官能团(例如: 羧基)浓度水平, 这样增强了 Ca²⁺ 与水中 DOM 的络合作用^[19,32]; ②Ca²⁺ 还可以中和有机颗粒表面阴离子电荷, 通过还原表面电荷来降低颗粒稳定性^[19,32]; ③当水中 DOM 和 Ca²⁺ 浓度较高时, DOM 可以直接与 Ca²⁺ 发生反应而沉淀去除^[32].

因此, 当原水 Ca²⁺ 浓度较高时, 臭氧预氧化强化混凝去除效果的主要机制是: 随着臭氧浓度的增

加, 臭氧氧化可改变水中 DOM 化学性质, 提高 DOM 所包含的富氧官能团(例如: 羧基)浓度, 这些含有大量富氧官能团的有机物与高浓度 Ca^{2+} 发生络合反应, 提高聚集和混凝效果, 从而增加 DOM 的去除率. 文中二级出水中钙硬度 $292 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 CaCO_3 计), DOC 浓度为 $12.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 钙硬度与

DOC 的比值较高, 为 $24 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$. 这可以说明以二级出水为研究对象, 臭氧预氧化可以显著地提高 DOM (包括 DOC 和 DON) 的去除率(见图 2).

图 3(b)说明了 ζ 电位和溶解性 Ca^{2+} 浓度之间具有一定相关性. 随着 ζ 电位的增加, Ca^{2+} 浓度呈下降趋势($R^2 = 0.97$).

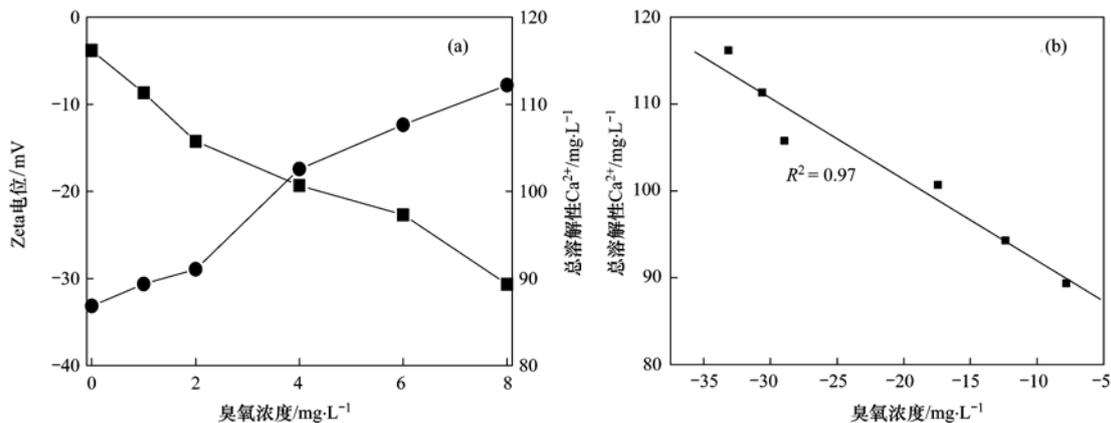


图 3 ζ 电位和溶解性 Ca^{2+} 浓度随臭氧的变化趋势

Fig. 3 Variation Zeta potential and Ca^{2+} concentration with ozone dose

2.4 不同相对分子量和亲疏水性 DON 组分分布

二级出水、混凝出水 (PACl 浓度 = $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、臭氧预氧化出水 (臭氧浓度 = $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和臭氧预氧化强化混凝出水 (PACl 浓度 = $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 臭氧浓度 = $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 6.2) 中 DON 的相对分子量和亲疏水性组分变化见图 4. 从中可知, 经过臭氧预氧化处理后, 相对分子量大 ($> 20 \times 10^3$) 和疏水性 DON 所占比例显著下降, 相对小分子量 ($< 6 \times 10^3$) 和亲水性 DON 所占比例增加. 这主要是臭氧会先与芳香类疏水性有机物先反应, 随后和亲水性有机物反应^[35]. 同时, 臭氧氧化还可使相对大分子量有机物结构发生改变, 提高有机物极性和酸性官能团的含量^[36], 从而改变不同相对

分子量 DON 分布以及增加 HPI 组分含量.

已有研究报道, 相对分子质量大、疏水性有机物更容易通过混凝作用被去除^[37,38]. 然而, 从图 4 可以知道, 臭氧预氧化则提高了混凝对有机物的去除效果, 主要原因可能有: ①臭氧预氧化可以改变有机物的结构, 提高有机物中含氧官能团的数量, 有助于有机物与二级出水中高浓度 Ca^{2+} 发生络合反应^[19,32], 促使有机物去除率增加; ②臭氧氧化可提高吸附在颗粒物上有机物的亲水性, 亲水性的增加使得有机物从颗粒物表面解析下来, 这样有助于通过混凝作用被去除^[18~20]; ③臭氧氧化作用可使相对大分子量有机物转化为相对小分子量有机物, 降低了有机物和混凝剂之间的静电斥力和空间位阻,

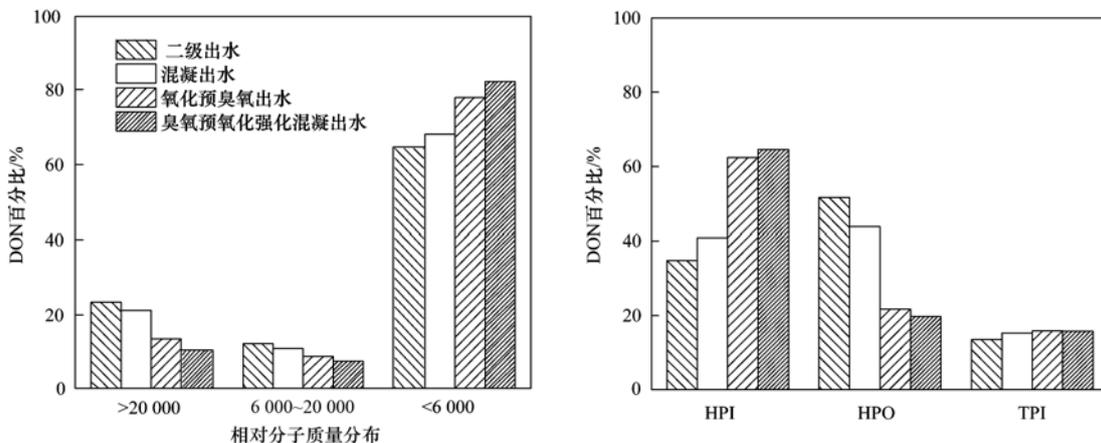


图 4 DON 的相对分子质量和亲疏水性组分分布

Fig. 4 Distributions of molecular weight and hydrophobic/hydrophilic of DON

促进后续混凝作用^[18~20]；④臭氧氧化使得胶体表面有机物的结构被破坏，降低了它们的双电层排斥作用，提高胶体颗粒在混凝过程中的聚集效应。同时，附着在胶体表面的有机物也共同被去除^[18~20]。

2.5 氯化 DBPs 生成潜势

二级出水、混凝出水 (PACl 浓度 = $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、臭氧预氧化出水 (臭氧浓度 = $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和臭氧预氧化强化混凝出水 (PACl 浓度 = $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 臭氧浓度 = $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 6.2) 氯化 DBPs 生成潜势见图 5。从中可知，加氯反应 72 h 后，二级出水中 BCAN 生成潜势最大，达到 $41.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；生成潜势最小是 TCAN，仅为 $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，它们都属于 N-DBPs。经过混凝作用后，7 种 DBPs (TCAN、DCAN、1,1-DCP、TCNM、BCAN、1,1,1-TCP 和 DBAN) 生成潜势都有不同程度下降。但经臭氧预氧化后，TCAN、DCAN、BCAN 和 DBAN 消毒副产物生成潜势都不同程度地下降，而 1,1-DCP、TCNM 和 1,1,1-TCP 消毒副产物生成潜势都一定程度的上升。其中，TCNM 生成潜势的增加量最大，这主要是因为相对小分子量、亲水性 DON 在氯化过程中更容易生成 TCNM (见图 4)；同时，臭

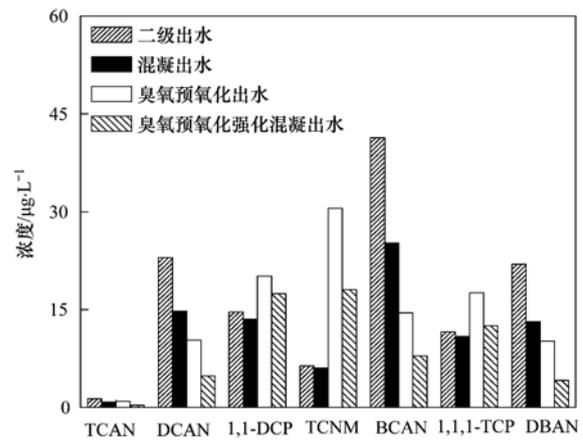


图 5 氯化消毒副产物生成潜势

Fig. 5 Chlorination disinfection by-products formation potential

氧化还能提高硝基官能团的生成量^[39,40]。另外，芳香类化合物经过臭氧预氧化作用后可产生醛和酮类化合物，它们是 1,1-DCP 和 1,1,1-TCP 的前体物^[40]。二级出水中 7 种消毒副产物生成潜势总和 $120.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，经臭氧预氧化强化混凝后，生成潜势总和下降到 $65.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这说明臭氧预氧化强化混凝不但可以大幅地降低二级出水中 DON 浓度水平，而且还可消减 DBPs 的生成量。

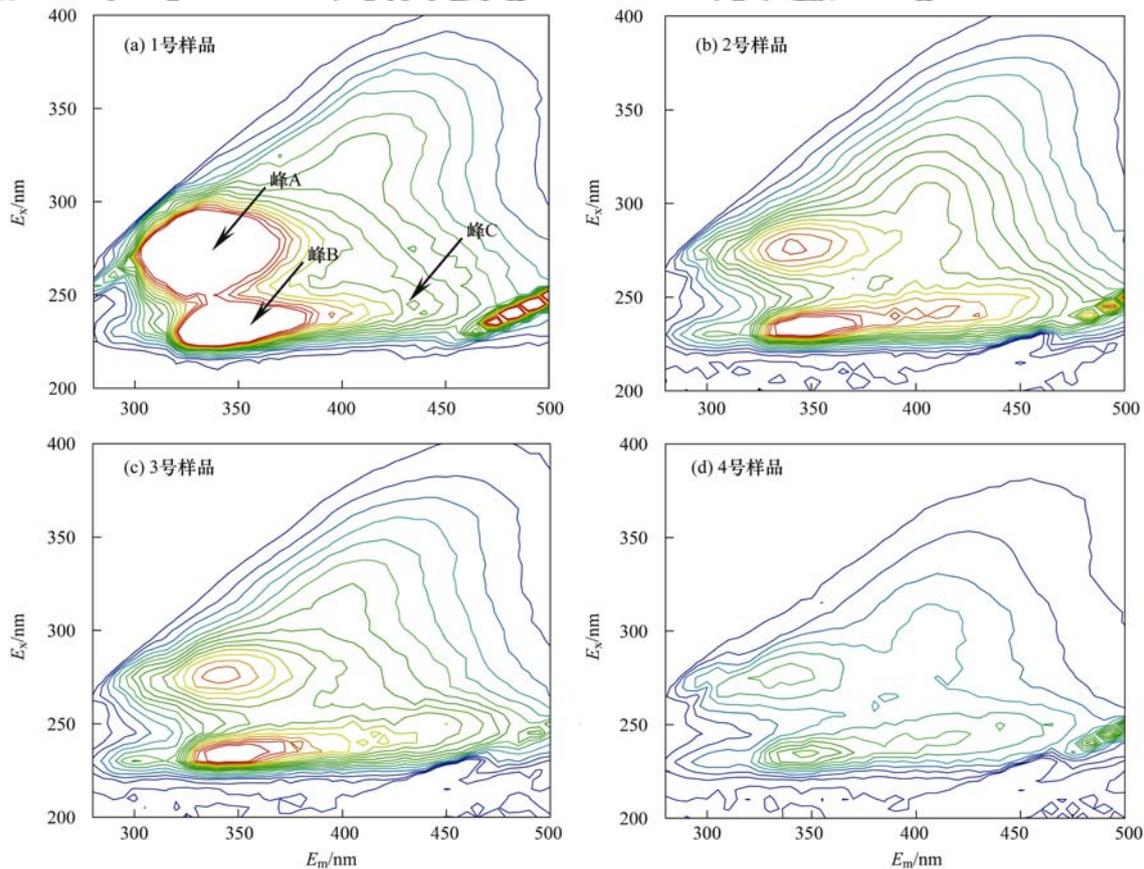


图 6 不同样品 3DEEM 光谱图

Fig. 6 3DEEM spectra of different water samples

2.6 3DEEM 分析

3DEEM 技术有较好的选择性和灵敏性(图 6), 近年来广泛用于表征水体中 DOM^[41,42]. 据先前研究报道, 水体中 DON 浓度与 3DEEM 图谱中荧光峰强度具有一定相关性^[43,44]. 从图 6 可知, 二级出水、混凝出水(PACl 浓度 = 60 mg·L⁻¹)、臭氧预氧化出水(臭氧浓度 = 8 mg·L⁻¹)和臭氧预氧化强化混凝出水(PACl 浓度 = 60 mg·L⁻¹; 臭氧浓度 = 8 mg·L⁻¹; pH = 6.2)的 3DEEM 图谱中具有 3 个比较明显的特征峰, 其特征峰的位置分别是: 峰 A 在 $E_x/E_m = 275 \sim 280 \text{ nm}/325 \sim 335 \text{ nm}$; 峰 B 在 $E_x/E_m = 230 \sim 235 \text{ nm}/335 \sim 345 \text{ nm}$; 峰 C 在 $E_x/E_m = 235 \sim 245 \text{ nm}/420 \sim 435 \text{ nm}$. 据文献报道^[45,46], 峰 A 代表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 代表芳香族类蛋白质, 主要为可生物降解的有机物(BOD₅); 峰 C 代表富里酸类物质. 研究还表明, 腐殖质、芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物都是氯化 DBPs 的主要前体物^[40,47].

从图 6 和表 1 可以看出: ①二级出水经臭氧预氧化后, 峰 A 和峰 B 荧光峰的位置发生蓝移. 这可

能是因为臭氧容易与二级出水中芳香族类蛋白质和微生物代谢产物等所含的芳香环发生反应, 生成相对分子量较小的有机物. 因此, 相对大分子量蛋白类物质变少, 相对小分子量蛋白类物质变多; 而峰 C 的峰强度降低但相对分子量分布没有变化. 这样就提高了相对小分子量 DON 所占的百分比(见图 4); ②二级出水中峰 A、峰 B 和峰 C 的峰强度经过混凝、臭氧预氧化和臭氧预氧化强化混凝作用后均有不同程度的降低, 而与之相对应的 DBPs(TCAN、DCAN、1, 1-DCP、TCNM、BCAN、1, 1, 1-TCP、DBAN)生成潜势和 DON 浓度水平也呈下降趋势. 这就说明在臭氧预氧化强化混凝过程中, DON 及消毒副产物生成潜势与 3DEEM 图谱中 3 个主要荧光峰所代表物质有关; ③相对于二级出水, 经过混凝沉淀、臭氧预氧化、臭氧预氧化强化混凝处理后, 峰 A 强度与峰 B、峰 C 强度的比值(A/B 和 A/C)都有下降, 以及峰 B 强度与峰 C 强度的比值(B/C)也出现一定程度降低. 这说明峰 A 去除率 > 峰 B 去除率 > 峰 C 去除率, 混凝、臭氧预氧化、臭氧预氧化强化混凝这 3 个处理过程对水中有机物去除具有明显的选择性.

表 1 不同样品的三维荧光图谱参数

Table 1 Fluorescence spectral parameters of different samples

样品	峰 A 强度	峰 B 强度	峰 C 强度	A/B	A/C	B/C
1	225	216	71	1.04	3.17	3.04
2	97	110	65	0.88	1.49	1.69
3	92	103	58	0.89	1.58	1.77
4	39	59	37	0.66	1.05	1.59

3 结论

(1) 臭氧预氧化可以显著提高混凝对 DON、DOC 和 UV₂₅₄ 去除效果, 当臭氧浓度为 8 mg·L⁻¹ 时, DON 的去除率可提高到 3.7 倍. pH 对臭氧预氧化强化混凝作用有着显著的影响, DON 去除率随着 pH 值的增加而呈下降趋势. Ca²⁺ 是臭氧预氧化提高混凝效果的关键影响因素, 当 Ca²⁺ 浓度较高时, 臭氧预氧化才能显著地提高混凝效果. 臭氧浓度对水样中 ζ 电位和溶解性 Ca²⁺ 浓度有着重要影响, ζ 电位从 -33 mV 增加到 -8 mV 和 Ca²⁺ 浓度则从 116 mg·L⁻¹ 下降到 89 mg·L⁻¹.

(2) 二级出水经臭氧预氧化处理后, 相对大分子量 (> 20 × 10³) 和疏水性 DON 所占比例下降; 而相对小分子量 (< 6 × 10³) 和亲水性 DON 所占比例大幅增加. 臭氧预氧化强化混凝不但可以大幅地降

低二级出水中 DON 浓度水平, 而且还消减了 DBPs 的生成潜势. 二级出水中 7 种 DBPs 生成潜势之和为 120.1 μg·L⁻¹, 经臭氧预氧化强化混凝处理后下降到 65.2 μg·L⁻¹.

(3) 通过 3DEEM 技术分析可知, 3DEEM 光谱中具有 3 个比较明显的特征峰, 代表不同种类物质. 经过混凝、臭氧预氧化、臭氧预氧化强化混凝作用后, 3 个特征峰强度、峰 A 强度与峰 B、峰 C 强度的比值(A/B、A/C)和峰 B 强度与峰 C 强度的比值(B/C)都呈下降趋势. 这说明峰 A 去除率 > 峰 B 去除率 > 峰 C 去除率, 3 个不同处理过程对水中有机物的去除具有明显的选择性.

参考文献:

- [1] Eom H, Borgatti D, Paerl H W, et al. Formation of low-molecular-weight dissolved organic nitrogen in predenitrification biological nutrient removal systems and its impact on eutrophication in coastal waters [J]. Environmental Science &

- Technology, 2017, **51**(7): 3776-3783.
- [2] Zhang J T, Su M Z, Xi B D, *et al.* Algal uptake of dissolved organic nitrogen in wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **50**: 56-64.
- [3] Simsek H, Kasi M, Ohm J B, *et al.* Bioavailable and biodegradable dissolved organic nitrogen in activated sludge and trickling filter wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2013, **47**(9): 3201-3210.
- [4] Simsek H, Kasi M, Ohm J B, *et al.* Impact of solids retention time on dissolved organic nitrogen and its biodegradability in treated wastewater[J]. *Water Research*, 2016, **92**: 44-51.
- [5] Hu H D, Jiang C, Ma H J, *et al.* Removal characteristics of DON in pharmaceutical wastewater and its influence on the *N*-nitrosodimethylamine formation potential and acute toxicity of DOM[J]. *Water Research*, 2017, **109**: 114-121.
- [6] Le Roux J, Nihemaiti M, Croué J P. The role of aromatic precursors in the formation of haloacetamides by chloramination of dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2016, **88**: 371-379.
- [7] Chu W H, Li D M, Deng Y, *et al.* Effects of UV/PS and UV/H₂O₂ 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.
- [8] 刘冰, 于鑫, 余国忠, 等. 污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3156-3163.
- Liu B, Yu X, Yu G Z, *et al.* Chlorination characteristic and disinfection by-product formation potential of dissolved organic nitrogen compounds in municipal wastewater[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 3156-3163.
- [9] Racar M, Dolar D, Špehar A, *et al.* Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent [J]. *Chemosphere*, 2017, **181**: 485-491.
- [10] Altmann J, Rehfeld D, Träder K, *et al.* Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal[J]. *Water Research*, 2016, **92**: 131-139.
- [11] Giannakis S, Voumard M, Grandjean D, *et al.* Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in wastewater effluents; influence of the secondary (pre) treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes[J]. *Water Research*, 2016, **102**: 505-515.
- [12] 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- Wang Y, Wu C Y, Zhou Y X, *et al.* Treatment of petrochemical treatment plant secondary effluent by Fenton oxidation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- [13] Lee S, Ihara M, Yamashita N, *et al.* Improvement of virus removal by pilot-scale coagulation-ultrafiltration process for wastewater reclamation: effect of optimization of pH in secondary effluent[J]. *Water Research*, 2017, **114**: 23-30.
- [14] Xue S, Zhao Q L, Wei L L, *et al.* Reduction of dissolved organic matter in secondary municipal effluents by enhanced coagulation[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, **34**(3): 751-760.
- [15] Xie P C, Chen Y Q, Ma J, *et al.* A mini review of preoxidation to improve coagulation [J]. *Chemosphere*, 2016, **155**: 550-563.
- [16] Jin X, Jin P K, Hou R, *et al.* Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **327**: 216-224.
- [17] 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 等. 臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 640-646.
- Hou C, Jin X, Jin P K, *et al.* Characteristics and mechanism of hybrid ozonation-coagulation process in wastewater reclamation [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 640-646.
- [18] Sadnourmohamadi M, Gorczyca B. Effects of ozone as a stand-alone and coagulation-aid treatment on the reduction of trihalomethanes precursors from high DOC and hardness water [J]. *Water Research*, 2015, **73**: 171-180.
- [19] Rodríguez F J, Marcos L A, Núñez L A, *et al.* Effects of ozonation on molecular weight distribution of humic substances and coagulation processes-a case study: the úzquiza reservoir water[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2012, **34**(5): 342-353.
- [20] Qian F Y, Sun X B, Liu Y D, *et al.* Removal and transformation of effluent organic matter (EfOM) in biotreated textile wastewater by GAC/O₃ pre-oxidation and enhanced coagulation [J]. *Environmental Technology*, 2013, **34**(12): 1513-1520.
- [21] 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.
- [22] Golea D M, Upton A, Jarvis P, *et al.* THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters [J]. *Water Research*, 2017, **112**: 226-235.
- [23] 刘冰, 余国忠, 古励, 等. 混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1392-1401.
- Liu B, Yu G Z, Gu L, *et al.* Removal of DON in micro-polluted raw water by coagulation and adsorption using activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1392-1401.
- [24] Wadhawan T, Simsek H, Kasi M, *et al.* Dissolved organic nitrogen and its biodegradable portion in a water treatment plant with ozone oxidation[J]. *Water Research*, 2014, **54**: 318-326.
- [25] Thunyalux R, Sumana S, Eakalak K. Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-UV, and UV: effects of pH and ozone dose[J]. *Water Research*, 2010, **44**(11): 3531-3543.
- [26] Quici N, Litter M I, Braun A M, *et al.* Vacuum-UV-photolysis of aqueous solutions of citric and gallic acids [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **197**(2-3): 306-312.
- [27] Sadnourmohamadi M, Goss C D, Gorczyca B. Removal of DOC and its fractions from surface waters of the Canadian Prairie containing high levels of DOC and hardness[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2013, **13**(3): 864-870.
- [28] Beltran F J, Ovejero G, Garcia-Araya J F, *et al.* Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, **34**(5): 1607-1615.
- [29] 刘海龙, 付晶淼, 郭雪峰, 等. 臭氧-混凝交互作用对水体有

- 机物的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1918-1927.
- Liu H L, Fu J M, Guo X F, *et al.* Effects of joint-reaction combined by ozonation and coagulation on aquatic organic matters [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1918-1927.
- [30] Yang J X, Li J, Wang D Y, *et al.* Enhancement of bromate formation by pH depression during ozonation of bromide-containing water in the presence of hydroxylamine [J]. Water Research, 2017, **109**: 135-143.
- [31] 张赛, 胡学斌, 古励, 等. 高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1038-1045.
- Zhang S, Hu X B, Gu L, *et al.* Peroxidation of high algae-laden water by ozone: algae organic matter transformation and disinfection by-products formation [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1038-1045.
- [32] Chandrakanth M S, Amy G L. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(2): 431-443.
- [33] Chandrakanth M S, Amy G L. Effects of NOM source variations and calcium complexation capacity on ozone-induced particle destabilization [J]. Water Research, 1998, **32**(1): 115-124.
- [34] Chang S D, Singer P C. The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors [J]. Journal-American Water Works Association, 1991, **83**(3): 71-79.
- [35] Gong J L, Liu Y D, Sun X B. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater [J]. Water Research, 2008, **42**(4-5): 1238-1244.
- [36] Zhao X, Hu H Y, Yu T, *et al.* Effect of different molecular weight organic components on the increase of microbial growth potential of secondary effluent by ozonation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(11): 2190-2197.
- [37] Wang D S, Zhao Y M, Xie J K, *et al.* Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: a survey with typical Chinese source waters [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **110**: 188-195.
- [38] Shi X L, Xu C H, Hu H Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the secondary effluent of pulp and paper mill wastewater before and after coagulation treatment [J]. Water Science and Technology, 2016, **74**(6): 1346-1353.
- [39] Wang X F, Zhou B H, Yang H W, *et al.* Effect of oxidation on nitro-based pharmaceutical degradation and trichloronitromethane formation [J]. Chemosphere, 2016, **146**: 154-161.
- [40] de Vera G A, Gernjak W, Weinberg H, *et al.* Kinetics and mechanisms of nitrate and ammonium formation during ozonation of dissolved organic nitrogen [J]. Water Research, 2017, **108**: 451-461.
- [41] Hao R X, Ren H Q, Li J B, *et al.* Use of three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy for predicting the disinfection by-product formation potential of reclaimed water [J]. Water Research, 2012, **46**(17): 5765-5776.
- [42] Jacquin C, Lesage G, Traber J, *et al.* Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein-and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR) [J]. Water Research, 2017, **118**: 82-92.
- [43] Hu H D, Ren H Q. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for predicting the dissolved organic nitrogen and its bioavailable portion in wastewater effluents? [J]. Chemosphere, 2016, **164**: 299-303.
- [44] 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.
- [45] Sun W G, Nan J, Xing J, *et al.* Identifying the major fluorescent components responsible for ultrafiltration membrane fouling in different water sources [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **45**: 215-223.
- [46] Liu Y Y, Zhang W J, Yang X Y, *et al.* Advanced treatment of effluent from municipal WWTP with different metal salt coagulants: contaminants treatability and floc properties [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **120**: 123-128.
- [47] 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.
- Sun Y X, Wu Q Y, Tian J, *et al.* Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater [J]. Environmental Science, 2009, **30**(8): 2282-2287.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)