

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)

2015年北京大气VOCs时空分布及反应活性特征 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)

北京市建筑类涂料VOCs排放清单编制技术方法及应用 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)

基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)

2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)

北京市大气环境PM_{2.5}和PM₁₀及其碳质组分季节变化特征及来源分析 樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)

南京春季北郊地区大气PM_{2.5}中主要化学组分及碳同位素特征 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)

热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)

杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)

基于远程通讯技术的混动公交车SCR系统运行及NO_x排放特征 杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)

基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)

重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)

黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)

脱甲河水系N₂O关键产生过程及氮素来源探讨 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)

生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)

黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)

城市黑臭水体的吸收特性分析 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)

岷江上游水体中DOM光谱特征的季节变化 范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)

防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)

基于δ¹⁵N和δ¹⁸O的农业区地下水河硝酸盐污染来源 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)

垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)

铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)

基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)

AAO工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)

抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)

磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)

海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)

低温下A²/O-BAF反硝化除磷脱氮特性 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)

O₃-BAC深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)

基于MBR不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)

3种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)

硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)

包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)

中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)

典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)

秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)

不同肥料施用对设施蔬菜地NH₃挥发和N₂O排放的影响 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)

施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)

长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)

典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)

凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)

天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)

水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)

窖水中微生物降解污染物的关键细菌 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)

砷氧化菌对胡敏酸络合As(III)的氧化作用 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)

海域高温油田1株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)

1株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岩然 (4793)

1株镰刀菌属KY123915的分离及其对17β-雌二醇的降解特性 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)

氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)

林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张元宝 (4817)

DEP对蚯蚓抗氧化酶系的影响及DNA损伤 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)

生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 李建陶, 曾鸣 (4834)

《环境科学》征订启事(4429) 《环境科学》征稿简则(4471) 信息(4529, 4777, 4816)

AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性

李默¹, 汪震哲^{1,2}, 陈志强^{1*}, 温沁雪¹

(1. 哈尔滨工业大学环境学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 江苏华新城市规划市政设计研究院有限公司, 连云港 200000)

摘要: 近年来, 微量有机污染物 (OMPs) 的环境赋存及风险越来越受到学者的重视, 而城市污水厂出水作为向水环境释放 OMPs 的重要污染源, 应被加以监测和管控. 以小试厌氧/缺氧/好氧工艺联合臭氧 (AAO-O₃) 为研究对象, 考察了污水中 14 种 OMPs 在组合工艺中的迁移转化规律及遗传毒性的削减. 结果表明, 活性污泥系统对于大多数 OMPs 的去除效果不佳, 去除率低于 50%, 而后续臭氧可以弥补其不足. AAO-O₃ 组合工艺可以保证多数 OMPs 去除率在 90% 以上. 芳香性结构的取代基中含有酚羟基 (-OH)、胺基 (-NH₂)、甲氧基 (-OCH₃) 的 OMPs 易于在臭氧过程中降解. 遗传毒性结果表明, 污水和二级出水都存在一定致突变风险, 二级出水经过臭氧处理之后, 遗传毒性去除率达到 98%, 污水厂出水对水环境风险大大降低.

关键词: 厌氧/缺氧/好氧工艺 (AAO); 臭氧; 污水; 微量有机污染物; 遗传毒性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4584-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201712002

Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments

LI Mo¹, WANG Zhen-zhe^{1,2}, CHEN Zhi-qiang^{1*}, WEN Qin-xue¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE), School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Jiangsu Huaxin Urban Planning & Design Institute Co., Ltd., Lianyungang 200000, China)

Abstract: In recent years, researchers have drawn greater attention to the occurrence, fate, and risk of organic micro-pollutants (OMPs) in the environment. Effluent from municipal wastewater treatment plants (WWTPs) are an important source for the release of OMPs into aquatic environment and should be monitored and controlled. The migration and transformation of 14 selected OMPs and their reduction of genotoxicity after treatment by a hybrid process of anaerobic-anoxic-oxic (AAO) and ozonation were investigated. Results showed that the activated sludge process was poor in removing most OMPs, with removal rates of less than 50%. However, ozonation improved OMPs removal, and the hybrid process could reduce most of the OMPs by more than 90% -with OMPs containing phenolic, aniline, and anisole groups in their aromatic structures showing particular vulnerability to attack by ozone. The results of genotoxicity analyses showed that the wastewater influent and secondary effluent exhibited genotoxicity to an extent, and ozonation reduced the genotoxicity of secondary effluent by 98%, thus largely reducing the environmental risk posed by OMPs in WWTP effluent.

Key words: anaerobic-anoxic-oxic (AAO); ozonation; wastewater; organic micro-pollutants; genotoxicity

近年来, 环境中微量有机污染物 (OMPs) 的赋存^[1, 2]及迁移转化^[3]引起国内外学者的广泛关注, 这些有机污染物种类复杂, 如抗生素、止痛药、避孕药、镇静药、杀菌剂、除草剂、阻燃剂等^[4-6]. 而城市污水厂是 OMPs 向环境中迁移的重要途径, 这些物质在污水中的浓度虽低 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级浓度水平), 但排放到水体后产生累积效应, 从而对水环境生物及人体健康造成潜在的危害^[7-10]. 现有污水厂多采用活性污泥处理工艺, 大量研究表明活性污泥法处理工艺对大部分 OMPs 去除效果不佳^[11-13], 因此增加污水深度处理是强化削减污水中 OMPs 的可选方案.

臭氧工艺具有优良的水质净化效果, 从而被广

泛应用于污水消毒、氧化分解难降解有机物^[14, 15]. 臭氧和有机分子反应主要基于直接反应和自由基反应^[16], 在臭氧分解过程中会诱发产生羟基自由基, 而自由基反应被认为是快速高效的氧化途径^[17]. OMPs 化学结构复杂, 其在臭氧过程中的氧化规律研究仍不完善. 有研究表明, 污水中 OMPs 在臭氧过程中的去除效果和二级反应速率常数有密切关系^[4]. 由于二级反应速率常数测定过程复杂, 而从

收稿日期: 2017-12-01; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0401106, 2016YFC0600502); 国家水体污染控制与治理重大专项 (2014ZX07201-012)

作者简介: 李默 (1990 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水深度处理及水质安全评价, E-mail: leemotto@163.com

* 通信作者, E-mail: czqhit@163.com

分子结构角度解析 OMPs 在臭氧过程中的去除有助于了解臭氧反应本质. 此外, 由于 OMPs 种类规模巨大, 仅根据选定的污染物评价水质安全具有片面性. 臭氧在与出水有机物反应过程中会产生大量未知副产物, 其水质毒性水平未知. 而 SOS/umu 遗传毒性试验是水质遗传毒性分析的 ISO 标准方法, 其在污水水质安全性评价方面具有重要应用价值^[14, 18]. 因此, 采用生物毒理试验作为化学分析指标的补充, 对于水质风险评价具有重要意义.

本文以厌氧/缺氧/好氧工艺联合臭氧 (AAO-O₃) 作为研究对象, 通过考察 14 种 OMPs 在 AAO-O₃ 过程中的降解行为, 分析 OMPs 在活性污泥系统中的去除途径, 并从分子结构角度探究臭氧氧化过程中 OMPs 的降解机制, 此外通过遗传毒性实验得到更加综合直观的水质安全数据, 对污水深度处理出水的水质安全保障具有重要意义.

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱串联质谱仪 (2777C-ACQITY UPLC-Xevo™ TQ MS, Waters 公司, 美国); 臭氧发生器 (HY-003-20A, 广州佳环, 中国); 酶标分析仪 (RT-6000, 深圳雷杜, 中国); 分光光度计 (T6, 北京普析, 中国); Oasis HLB 萃取小柱 (6 CC 200 mg, Waters 公司, 美国); AAO 系统及臭氧反应装置由哈尔滨工业大学仪器设备有限公司加工制作. 14 种 OMPs 标准品: 诺氟沙星 (NOR)、卡马西平 (CBZ)、恩诺沙星 (ENR)、金霉素 (CRT)、磺胺甲噁啉 (SMZ) 购自美国药典 U. S. pharmacopeial Convention; 磺胺甲恶唑 (SMX)、布洛芬 (IBP)、阿替洛尔 (ATL)、苯扎贝特 (BF)、吉非罗齐 (GFZ)、萘普生 (NPX)、土霉素 (OTC) 购自美国 sigma-

aldrich 公司; 咖啡因 (CFF) 购自日本 Wako 公司; 阿特拉津 (ATZ) 购自中国 Energy Chemical 公司.

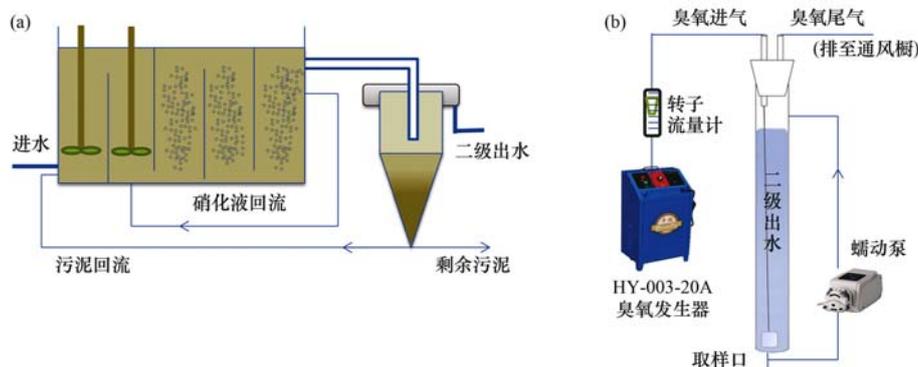
1.2 实验方案及反应装置

AAO 反应器进水采用模拟污水 (生活污水: 人工配水为 1: 1), 其中生活污水取自哈尔滨工业大学家属区, 人工配水中葡萄糖为 0.30 g·L⁻¹、乙酸钠为 0.13 g·L⁻¹、氯化铵为 0.20 g·L⁻¹、碳酸氢钠为 0.46 g·L⁻¹、磷酸二氢钠为 0.04 g·L⁻¹、硫酸镁为 0.05 g·L⁻¹、氯化钙为 0.01 g·L⁻¹. 同时在进水水箱中投加 14 种 OMPs 母液 (200 mg·L⁻¹), 每种目标物的投加浓度约为 20 μg·L⁻¹.

反应器连续运行 70 d, 每隔 3 ~ 5 d 取样分析常规指标. 为评价 AAO-O₃ 对 OMPs 的降解能力, 在反应器运行稳定后期, 每隔 1 d 收集二级出水进行臭氧实验, 并对模拟污水、二级出水和臭氧出水进行 OMPs 及遗传毒性分析. 样品分析为一式两份, 通过 Microsoft Excel 2010 计算每次测试结果的均值及方差. 为便于归纳分析, OMPs 浓度以 3 次测试结果的综合均值及方差形式给出, 遗传毒性以每次测试结果均值及方差形式给出.

实验装置如图 1, 活性污泥法采用 AAO 小试装置, 设计流量为 2 L·h⁻¹, 其中厌氧区、缺氧区、好氧区的水力停留时间分别为 3、3、9 h. 硝化液回流比为 200%, 污泥回流比为 100%. 污泥龄及污泥浓度分别约为 18 d 和 3 000 mg·L⁻¹.

臭氧批次实验在玻璃柱中进行, 高度 0.8 m, 内径为 6 cm, 有效容积 2 L. 实验前二级出水首先经过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜去除悬浮物以避免干扰^[18, 19]. 臭氧发生器采用空气源, 由玻璃转子流量计控制气体流量为 500 mL·min⁻¹, 通过 10 μm 孔径钛制曝气头将臭氧分散到水中. 控制气态臭氧浓度为 5 mg·L⁻¹, 在 20℃ 室温下反应 5 min, 反应结



(a) AAO 系统; (b) 批次臭氧装置

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental setups

束后关闭臭氧发生器,继续曝气 10 min 去除残余臭氧^[20],二级出水中臭氧投加量为 $6.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 实验结束后收集水样并固相萃取进行后续分析.

1.3 OMPs 分析

1.3.1 水样预处理

本实验选取的 14 种 OMPs 是基于环境检出频率和物化性质^[4]. 由于污水中的 OMPs 浓度很低,需要固相萃取,步骤如下:水样收集后,首先经过 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜去除悬浮物,滤膜不会对 OMPs 的萃取产生明显影响^[5, 20]. 首先用 5 mL 甲醇和 10 mL 超纯水依次活化小柱,然后水样酸化至 pH 为 2.5 过萃取柱. 其后萃取柱经过真空干燥 2 h 后,用 10 mL 甲醇洗脱小柱,收集样品用氮吹仪吹干,加入 1 mL 甲醇,涡旋振荡混匀. 取 0.5 mL 样品过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后进行 OMPs 分析,然后将剩余

0.5 mL 样品用氮气吹干,然后溶解于 0.5 mL 二甲基亚砜进行遗传毒性分析.

1.3.2 液质分析

采用 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱 ($2.1 \times 50 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$) 进行 OMPs 分离,超高效液相色谱串联质谱仪进行分析. 液相方法和质谱条件分别见表 1 和表 2.

表 1 液相梯度洗脱程序¹⁾

时间/min	流速/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	A/%	B/%
0	0.15	2	98
2	0.15	2	98
6	0.15	95	5
13	0.15	95	5
14	0.15	2	98
16	0.15	2	98

1) 柱温 30°C ; A 流动相为甲醇; B 流动相为含甲酸 0.05% 的超纯水

表 2 OMPs 分析的质谱条件

Table 2 Mass spectrometer conditions for OMPs analysis

序号	物质	CAS	母离子 (m/z)	子离子 ¹⁾ (m/z)	碰撞电压 /V	碰撞能量 /V	回收率 /%	定量限 / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
1	NOR	70458-96-7	320.23	233.19(205.15)	26	22(32)	89	31.6
2	SMX	723-46-6	254.08	156.08(108.04)	22	14(32)	104	62.4
3	CBZ	298-46-4	237.05	179.00(165.07)	30	32(38)	115	13.5
4	IBP	15687-27-1	207.06	119.02(104.96)	18	22(24)	75	72.6
5	ATL	29122-68-7	267.26	190.18(145.14)	28	18(26)	86	7.1
6	BF	41859-67-0	362.27	(139.07)	26	(22)	100	3.5
7	CFF	58-08-2	195.03	109.98(138.04)	34	22(20)	98	22.2
8	GFZ	25812-30-0	251.19	83.08(129.18)	8	12(12)	108	19.5
9	NPX	22204-53-1	231.13	170.08(185.18)	16	24(18)	97	10.7
10	OTC	6153-64-6	461.31	201.11(426.28)	20	50(24)	90	40.9
11	ENR	93106-60-6	360.32	342.29(316.33)	28	22(22)	64	23.1
12	CRT	64-72-2	479.34	444.26(98.05)	22	24(38)	90	16.9
13	SMZ	127-79-7	265.16	108.09(92.07)	22	40(32)	97	39.4
14	ATZ	1912-24-9	216.07	174.07(95.99)	30	12(24)	135	5.4

1) 括号内为定量离子, 括号外子离子用以定性分析; 其中 BF 的其他子离子丰度较低, 故未列出

1.3.3 质量控制与保证

实验用的色谱瓶、瓶盖及玻璃内插管在使用前经过无水乙醇与超纯水分别超声处理 30 min, 并冲洗 3 次, 烘干待用. 玻璃内插管一次性使用, 以避免受样品交叉污染. 方法的质量控制与保证包括样品空白、样品平行分析、加标回收率. 以 3 倍和 10 倍信噪比的检测浓度分别定义为方法检出限和定量限^[21]. 采用外标法进行定量分析, 标准曲线浓度范围为 $0 \sim 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 回归方程线性良好, 详见表 2.

1.4 常规指标分析

COD、 NH_4^+ -N 和总氮测试参照文献^[22]. 水中和气态臭氧均采用靛蓝法测定^[16, 23].

1.5 遗传毒性实验

遗传毒性采用 SOS/umu 实验方法, 参照《ISO

13829-2000》进行. 受试菌种为鼠伤寒沙门菌 TA1535/pSK1002, 由清华大学提供. 实验样品不经过 S9 处理, 以 4-NQO 为阳性对照, 经换算后以 4-NQO 当量浓度计^[18].

2 结果与讨论

2.1 AAO 系统中常规指标的变化

AAO 反应器连续运行 2 个月以上, 期间监测进出水的 COD、氨氮和总氮来评价 AAO 反应器的运行状态. 由图 2 可知, 进水的 COD 浓度大概在 $250 \sim 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 氨氮浓度在 $25 \sim 45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 总氮浓度在 $30 \sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 这与实际污水厂进水的各项指标浓度基本一致^[24]. 在反应器运行期间, 二级出水 COD 浓度在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,

COD 去除率约为 90%。结果表明 AAO 反应器运行效果良好, 处理工艺可有效去除污水中大部分有机物。二级出水氨氮浓度在 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 反应器运行后期氨氮去除率达到 75% 以上。出水总氮均值为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率在 50% 左右, 说明反应器的硝化及反硝化作用正常。各项常规指标表明, 反应系统运行正常, 这对于后续的评价 OMPs 生物降解作用和遗传毒性的削减提供了稳定的条件。

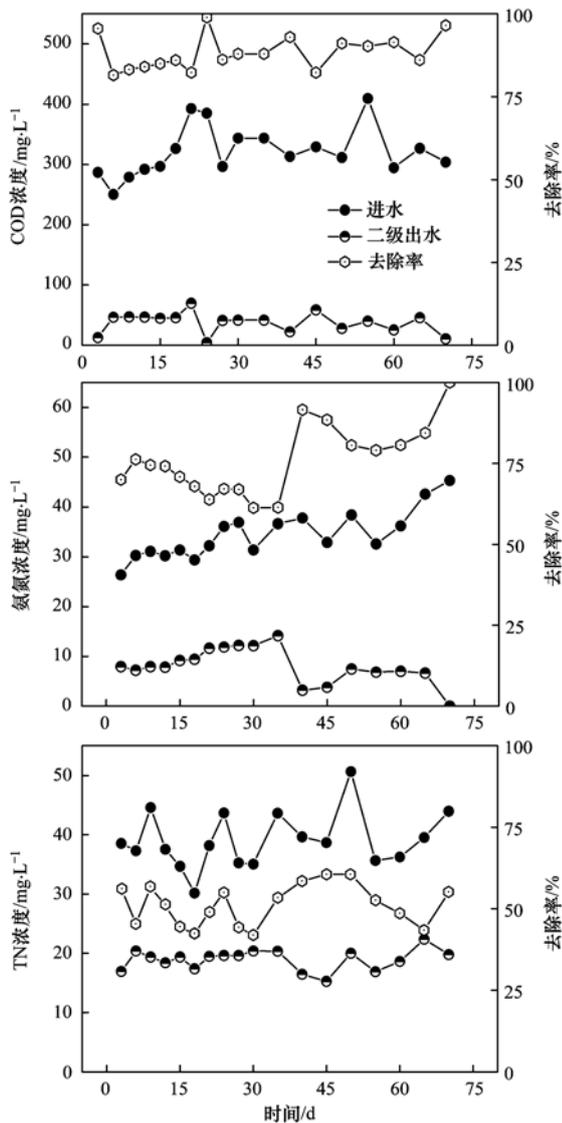


图2 AAO 反应器运行期间进出水 COD、氨氮和总氮的变化
Fig. 2 Changes of COD, NH_4^+-N , and TN during operation of the AAO system

2.2 OMPs 在 AAO- O_3 中的去除

为保证组合工艺对 OMPs 去除效果的重现性, 实验期间进行了多次取样分析。本文选取的 14 种 OMPs 按照药物种类分为: 抗生素类药物、抗炎药、降血压血脂药及其他类药物。

2.2.1 OMPs 在 AAO 工艺中的去除

OMP 在 AAO 系统中的去除效果见图 3。在抗生素类药物中, NOR、ENR、SMX、SMZ 在 AAO 系统中的去除率低于 50%, 这类抗生素属于难生物降解有机物。而 CRT 和 OTC 去除率大于 90%, 传统活性污泥法可有效去除这类抗生素, 这与以 AAO 工艺为主体的污水厂调研结果相一致^[25]; 抗炎药 NPX 的去除率为 83%, 说明 NPX 较容易通过活性污泥法去除, 而 IBP 的去除率仅为 12%。最近一项研究表明 IBP 和 NPX 在污泥系统中均表现出较高的去除率, 这可能与处理系统的运行工况有关^[26, 27]; 降血压血脂药中, ATL 和 BF 去除率分别为 63% 和 74%。ATL 在不同的报道中去除率有很大波动(介于 0% ~ 85%), 主要由于 OMPs 在生物处理系统中的去除效果受到 pH、水温、污泥菌群结构等众多因素的影响^[27]。GFZ 的去除率为 14%, 在二级出水的监控过程中应重点关注; CBZ 被广泛认为是一种难生物降解药物^[28]。在本研究中 CBZ 在 AAO 中的去除率约为 16%。CFF 是一种易生物降解物质^[29], 本研究中 CFF 在 AAO 中的去除率为 96%。ATZ 被全球公认为持久性有机污染物的一种^[29], 因此近年来被广泛报道。AAO 系统中 ATZ 较低去除率也验证了其难生物降解特性。

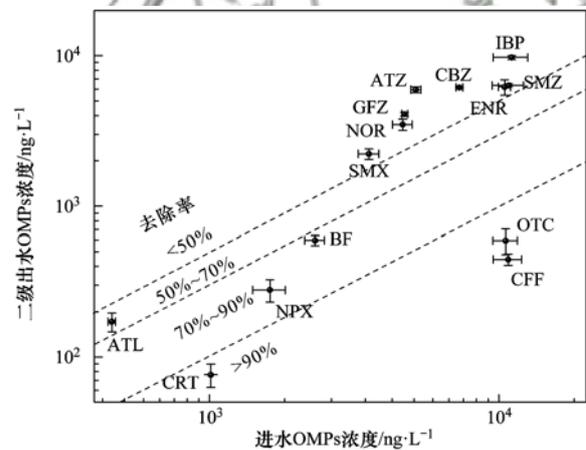


图3 OMPs 在 AAO 中的去除效果

Fig. 3 Removal of OMPs by the AAO system

2.2.2 臭氧工艺中 OMPs 的去除

多数 OMPs 在 AAO 工艺中不能得到有效去除, 臭氧氧化可有效削减残余药物。由图 4 可知, 大部分抗生素在臭氧过程中有效去除, 然而 CRT 去除率相对较低, 仅为 31%; 而抗炎类药物 NPX 和 IBP, 去除率分别为 50% 和 80%, 得到部分氧化降解; 降血压血脂类药物 ATL 和 GFZ 去除率均为 96%, BF 去除率为 85%, 臭氧氧化作用显著; CBZ

在臭氧过程中几乎完全去除(去除率达到 99%), 而 CFF 和 ATZ 部分去除, 分别为 75% 和 23%.

二级出水中含有大量出水有机物及还原类物质, 因而影响 OMPs 的臭氧降解过程. 臭氧分子与 OMPs 分子间的作用主要通过亲电加成作用^[16], 有机分子中的不饱和键或芳香性基团存在较大的电子云密度, 易于收到臭氧分子的攻击. 由于大部分酚类、苯胺类有机物和臭氧反应速率高于 $4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ (见表 3), 因而反应在很短时间内完成. 二者之间的反应属于分子间直接作用, 出水有机物在这个过程中并不会造成明显影响. 而出水有机物对于 OMPs 的臭氧氧化影响主要表现在间接反应过程中^[30]. 臭氧在消耗的过程中会诱发生成 $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ 与有机分子有非常强的反应活性且无选择性. 因此, $\text{HO}\cdot$ 的生成量制约着无臭氧反应活性的 OMPs 的去除效果. 据 Cai 等^[30] 的研究发现二级出水有机物对于臭氧氧化过程中自由基反应存在 3 种影响机制: 诱发作用、抑制作用、促进作用. 在臭氧反应初期会产生大量 $\text{HO}\cdot$ (浓度高于 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 但随着反应时间迅速降低. $\text{HO}\cdot$ 的“先升后降”现象正是受到出水有机物和还原性物质的作用而导致的^[31]. 本研究中 IBP、ATZ、CFF 和臭氧反应速率很低, 但在臭氧过程中仍表现出一定程度的去除效果, 这应该归功于臭氧过程中的自由基反应.

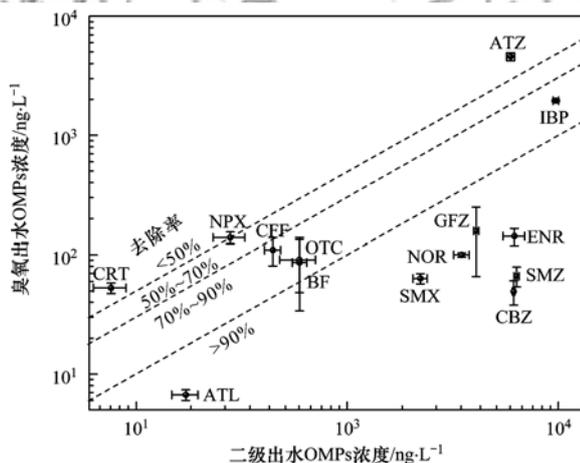


图 4 OMPs 在臭氧过程中的去除效果

Fig. 4 Removal of OMPs by ozonation

2.2.3 组合工艺中 OMPs 的去除效果

由图 5 可见, AAO- O_3 对 12 种 OMPs 的去除率达到 90% 以上, IBP 去除率为 82%, ATZ 去除率仅为 11%, 因此在水处理过程中应重点加强 ATZ 的监测与防控. 活性污泥法处理工艺联合臭氧深度处

理可有效保证出水中大部分 OMPs 的去除. 然而 OMPs 的去除率也与其在进水中的浓度有关, 据报道在污水厂进水中 OMPs 的浓度一般低于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[32], 在保证去除率为 90% 时, 出水中 OMPs 低于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, AAO- O_3 组合工艺可以大大削减污水中 OMPs 向水环境中的释放.

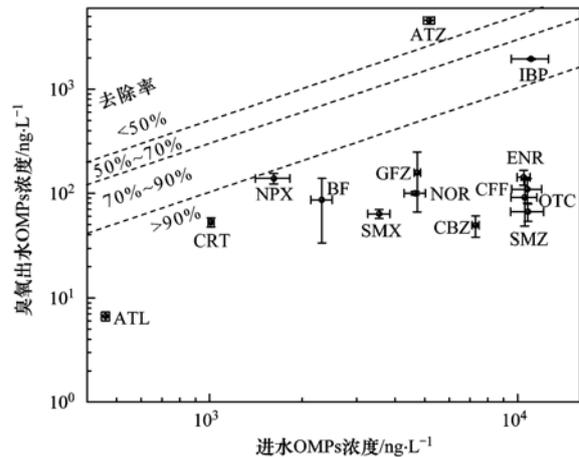


图 5 OMPs 在组合工艺中的去除效果

Fig. 5 Removal of OMPs by the hybrid process

2.3 OMPs 的去除机制分析

本研究从活性污泥处理法和臭氧氧化两方面, 分别对 OMPs 在 AAO 系统中的去除途径及臭氧过程中的氧化机制进行讨论.

2.3.1 OMPs 在活性污泥系统中的去除途径分析

OMP 在活性污泥法处理工艺中的去除途径主要有污泥吸附和生物降解^[10, 33].

OMP 在污泥表面的吸附能力主要和二者的界面特性有关, 如固-水分配系数 (K_{oc})^[13]. 表 3 中列出了 14 种 OMPs 的 $\lg K_{oc}$ 值, $\lg K_{oc}$ 值越大表明 OMPs 在固体表面的吸附量越大, 从而更倾向于向污泥表面迁移. CBZ、GFZ、BF、IBP、ATZ 的 $\lg K_{oc}$ 值大于 2, 说明这几种 OMPs 通过污泥吸附去除效果较为显著; SMX、SMZ、NPX、ATL、CFF 的 $\lg K_{oc}$ 值介于 0.5~2 之间, 说明其通过污泥吸附去除效果轻微; CRT、OTC、ENR、NOR 的 $\lg K_{oc}$ 值小于 0.5, 说明其在污泥表面吸附不佳. 但是由于大多 OMPs 在不同 pH 环境中存在不同的解离状态, 因此仅用 $\lg K_{oc}$ 值来评价 OMPs 的吸附存在片面性.

OMP 在生物系统中的降解不仅与其物化性质有关, 而且还受到 AAO 工艺运行条件的影响^[27]. 通过对大量研究总结发现, OMPs 在活性污泥系统中的吸附作用和生物降解作用之间没有明确的比例界限^[25, 26, 34, 35]. 此外在实际污水厂的取样过程中, 存在

表 3 OMPs 的臭氧二级反应速率和固-水分配系数

Table 3 Secondary reaction kinetic constants with ozone and solid-water distribution coefficient for selected OMPs

OMP	$\lg K_{O_3}^{(1)}/L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$	$\lg K_{oc}^{(2)}$	OMP	$\lg K_{O_3}^{(1)}/L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$	$\lg K_{oc}$
苯酚类			苯甲醚类		
CRT	—	0.19	GFZ	5.69	2.85
OTC	6.28	-1.01	NPX	5.30	1.97
苯胺类			ATL	3.23	0.61
SMX	6.40	1.54	BF	2.77	2.31
SMZ	5.93	1.52	无活性基团		
CBZ	>5.48	2.23	IBP	0.98	2.35
ENR	4.66	0.21	ATZ	0.78	2.16
NOR	4.28	-0.39	CFF	-0.09	0.98

1) $\lg K_{O_3}$ 是 OMPs 与臭氧的二级反应速率常数, 数据来源于文献[4]; 2) $\lg K_{oc}$ 是固-水分配系数, 通过 EPI suit4.1 软件中的 K_{ow} 方法计算所得

水质波动、悬浮物吸附、分析误差等众多因素影响, 因此评价单独 OMPs 的生物降解性存在一定难度.

2.3.2 OMPs 在臭氧过程中的氧化机制

臭氧和芳香族有机物的反应速率很大程度上受苯环上取代基的影响^[16]. 图 6 中展示了本研究中

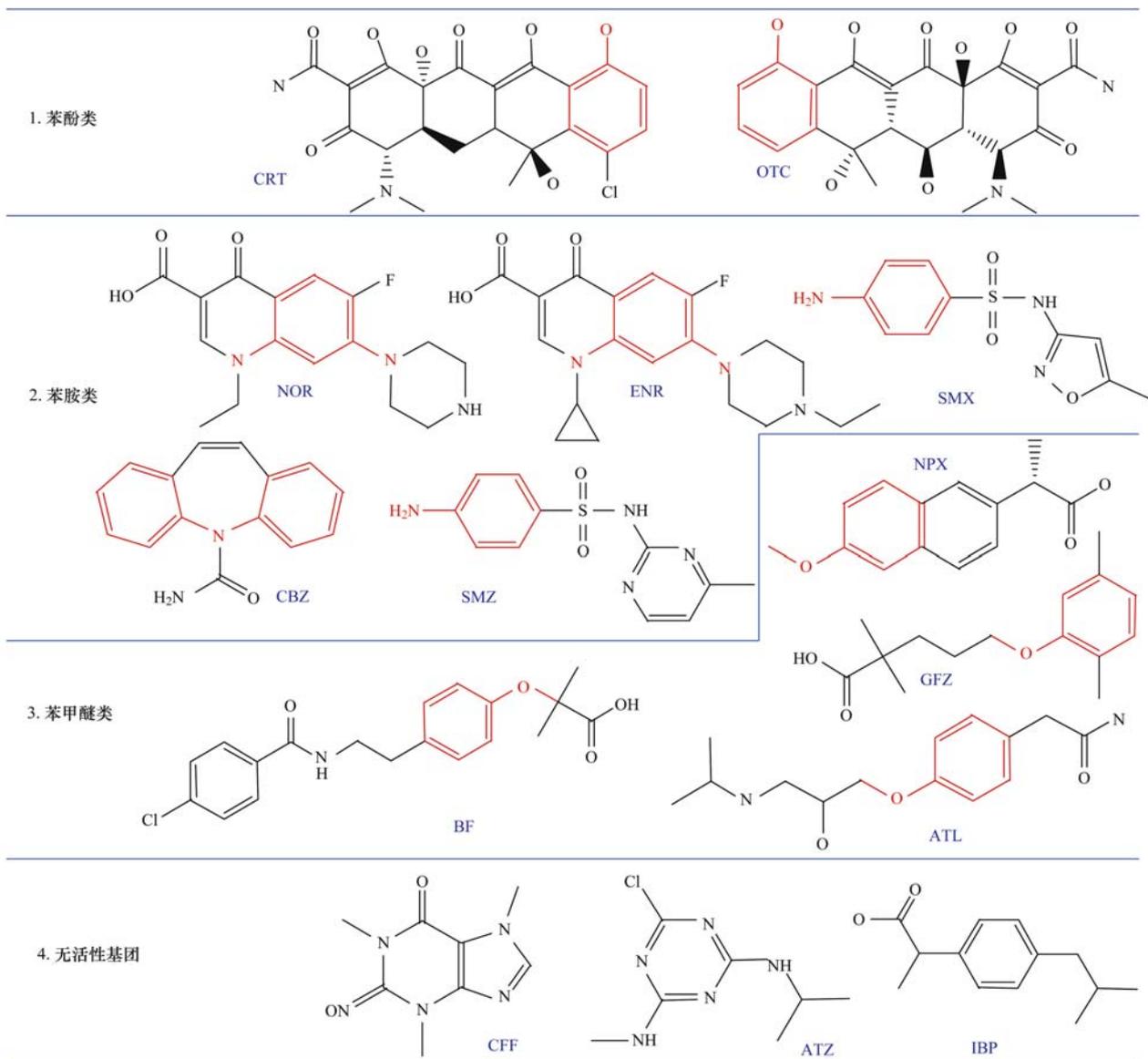


图 6 14 种 OMPs 的分子结构及分类

Fig. 6 Molecular structures and classification of 14 selected OMPs

OMPs 分子的芳香性基团(红色部分),根据取代基的种类将 14 种 OMPs 分为:苯酚类、苯胺类、苯甲醚类及无活性基团化合物。

CRT 和 OTC 含有酚羟基($-\text{OH}$), $-\text{OH}$ 是强供电子取代基而增加其反应活性. OTC 在臭氧过程中去除率为 85%,很好地解释了分子结构与去除效果之间的联系. 然而 CRT 去除率仅为 31%,应该受苯环上的氯代基团($-\text{Cl}$)的吸电子作用影响,降低了 CRT 与臭氧的反应速率从而导致其去除效果减弱; NOR、ENR、SMX、SMZ、CBZ 均含有苯胺基($-\text{NH}_2$). 这类有机物和臭氧反应受 pH 影响很大,在 $-\text{NH}_2$ 处于去质子状态时(中性),与臭氧反应活性最高. 而在 $-\text{NH}_2$ 处于质子化状态时(解离),几乎不与臭氧发生反应^[32]. 由图 4 可知,这 5 种物质在臭氧过程中去除率均高于 90%,由于二级出水的 pH 趋于中性,这主要归功于去质子化 $-\text{NH}_2$ 的臭氧氧化作用;苯甲醚类有机物的活性基团是甲氧取代基($-\text{OCH}_3$),在苯环伯仲位置的 $-\text{OCH}_3$ 会提高与臭氧的反应活性^[16]. 本研究中苯甲醚类有机物的二级反应速率介于 $2.77 \sim 5.69 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 由于 $-\text{OCH}_3$ 不存在解离态,因此这类有机物与臭氧的反应不会受 pH 影响; CFF、ATZ、IBP 的分子结构中不含有与臭氧反应的活性基团,因此表现出较低的二级反应速率 $[0.82 \sim 9.6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$. 这类有机物很难通过单独臭氧氧化进行去除.

OMPs 在臭氧过程中的去除效果与臭氧反应的二级反应速率常数有关^[4]. 由图 7 可见,OMPs 二级反应速率与其去除率呈正相关,由于二级反应速率受到反应体系的 pH 及出水有机物的影响存在离散值(ATZ、NPX、OTC). 而对于选定的 10 种

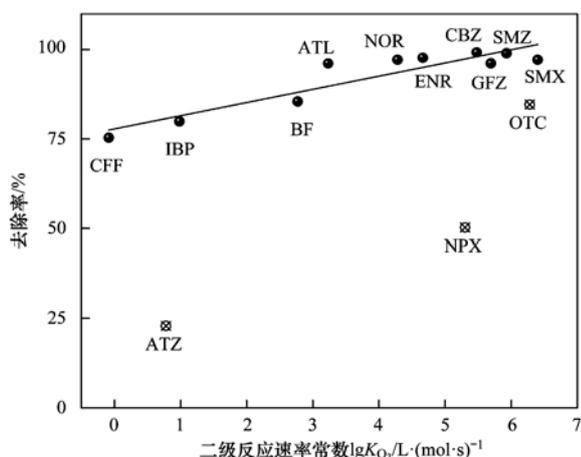


图 7 OMPs 的二级反应速率常数和去除率之间的相关性

Fig. 7 Relationship between the secondary reaction rate constant and the removal of OMPs

OMPs, 二级反应速率常数与去除率线性良好($R = 0.92$),可以有效预测并解释 OMPs 在臭氧过程中的去除机制.

2.4 AAO- O_3 对遗传毒性的削减

遗传毒性指标可以综合表征污水中有机物的环境风险^[36]. 由图 8 可知,人工模拟污水的遗传毒性(以 4-NQO 计,下同)为 $(41.9 \pm 1.6) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,二级出水的遗传毒性为 $(28.4 \pm 2.1) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 32%,低于尹子华等研究的多级 AO 工艺对遗传毒性的去除率(83%)^[36]. 二级出水对于水环境的遗传毒性风险水平依然较高,据报道污水厂再生水与地表水的遗传毒性水平一般在 $10 \sim 10^2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[14],这对水生生物造成潜在风险. 臭氧投加量为 $6.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水的遗传毒性急剧下降到 $(0.6 \pm 0.3) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (接近于检测限 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),去除率达到 98%,表明臭氧对于削减污水的遗传毒性效果显著,该结果与前人的研究结论一致^[14]. 最近一项研究表明污水有机物的光谱学指标可以很好地指示出水有机物遗传毒性的变化^[4],而 OMPs 造成的遗传毒性风险仍是不可忽视的重要因素,在今后的研究中也应作为重点研究对象.

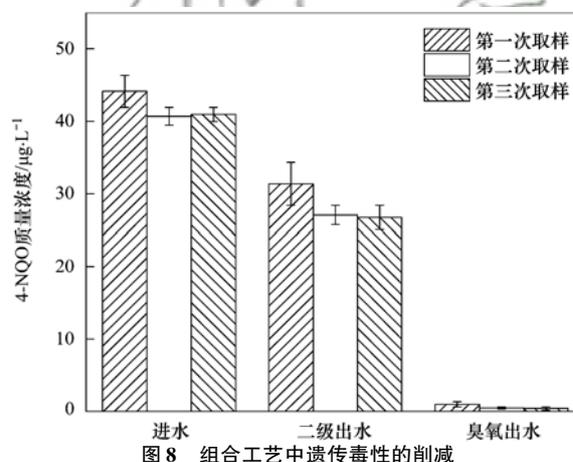


图 8 组合工艺中遗传毒性的削减

Fig. 8 Reduction of genotoxicity by the hybrid process

3 结论

(1) AAO 工艺对于部分易生物降解类 OMPs 去除率大于 90%,如 CRT、OTC 和 CFF,而对于大部分 OMPs 去除效果不佳;臭氧氧化工艺对大部分 OMPs 去除率可达到 90% 以上. ATZ、CRT、NPX 在臭氧过程中较难氧化去除. AAO- O_3 组合工艺可以有效控制 OMPs 的泄漏风险.

(2) 通过对 OMPs 的分子结构分析,芳香性结构中含有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OCH}_3$ 3 种取代基的

OMPs 臭氧氧化效果显著, 而无芳香性结构的 ATZ、CFF、IBP 则在臭氧过程中去除效果一般。OMPs 与臭氧的二级反应速率常数与其在臭氧过程中的去除率存在较好的正相关性, 从分子结构和反应速率常数角度解析 OMPs 在臭氧过程中的去除规律具有可行性。

(3) 污水和二级出水遗传毒性水平较高, 活性污泥法对于遗传毒性有一定的削减效果, 但二级出水仍表现出较高的遗传毒性。臭氧氧化可以大大降低二级出水的遗传毒性, 从而减轻污水厂出水的环境风险。

参考文献:

- [1] Anumol T, Snyder S A. Rapid analysis of trace organic compounds in water by automated online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, **132**: 77-86.
- [2] Wang Z, Zhang X H, Huang Y, *et al.* Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **204**: 223-232.
- [3] Altmann J, Ruhl A S, Zietzschmann F, *et al.* Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014, **55**: 185-193.
- [4] Chen Z Q, Li M, Wen Q X. Comprehensive evaluation of three sets of advanced wastewater treatment trains for treating secondary effluent: Organic micro-pollutants and bio-toxicity [J]. *Chemosphere*, 2017, **189**: 426-434.
- [5] 孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 等. 污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2230-2238.
Sun J W, Ding W N, Zhang Z E, *et al.* Pollution characteristics of organophosphorous flame retardants in wastewater treatment plant[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2230-2238.
- [6] 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 等. 冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2724-2731.
Chai Y F, Zhang Y X, Chen M X, *et al.* Distribution and treatment effect of antibiotics of typical WWTPs in small town of China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2724-2731.
- [7] Knopp G, Prasse C, Ternes T A, *et al.* Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters [J]. *Water Research*, 2016, **100**: 580-592.
- [8] Michael-Kordatou I, Michael C, Duan X, *et al.* Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications [J]. *Water Research*, 2015, **77**: 213-248.
- [9] De la Cruz N, Giménez J, Esplugas S, *et al.* Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. [J]. *Water Research*, 2012, **46**(6): 1947-1957.
- [10] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3468-3473.
- [11] Cristale J, Ramos D D, Dantas R F, *et al.* Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorus flame retardants? [J]. *Environmental Research*, 2016, **144**: 11-18.
- [12] Ben W W, Zhu B, Yuan X J, *et al.* Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes[J]. *Water Research*, 2018, **130**: 38-46.
- [13] Alvarino T, Suarez S, Lema J, *et al.* Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 297-306.
- [14] Tang X, Wu Q Y, Yang Y, *et al.* Genotoxicity removal of reclaimed water during ozonation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(6): 1243-1248.
- [15] 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 R, 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.
- [16] Jin X H, Peldszus S, Huck P M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2012, **46**(19): 6519-6530.
- [17] Acero J L, Benitez F J, Real F J, *et al.* Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **289**: 48-58.
- [18] Wang L S, Hu H Y, Wang C. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 160-165.
- [19] Qi W X, Zhang H, Hu C Z, *et al.* Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **610-611**: 1057-1064.
- [20] Tang X, Wu Q Y, Zhao X, *et al.* Transformation of anti-estrogenic-activity related dissolved organic matter in secondary effluents during ozonation[J]. *Water Research*, 2014, **48**: 605-612.
- [21] Tran N H, Hu J Y, Ong S L. Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution[J]. *Talanta*, 2013, **113**: 82-92.
- [22] 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.
- [23] Li W T, Cao M J, Young T, *et al.* Application of UV absorbance and fluorescence indicators to assess the formation of biodegradable dissolved organic carbon and bromate during ozonation[J]. *Water Research*, 2017, **111**: 154-162.
- [24] Sun Y, Chen Z, Wu G X, *et al.* Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: Implications for resources utilization and management[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **131**: 1-9.
- [25] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al.* Occurrence, fate, and mass

- balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China [J]. *Water Research*, 2017, **123**: 655-667.
- [26] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 274-298.
- [27] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **474-474**: 619-641.
- [28] Gauthier H, Yargeau V, Cooper D G. Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(7): 1701-1706.
- [29] 詹旭, 吕锡武. 持久性有机污染物 (POPs) 的生物降解研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(22): 10-12.
Zhan X, Lv X W. Advances of studies on biodegradation of persistent organic pollutants [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, **22**(22): 10-12.
- [30] Cai M J, Lin Y P. Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation [J]. *Chemosphere*, 2016, **151**: 332-338.
- [31] Buffle M O, Schumacher J, Meylan S, *et al.* Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of o_3 dose, pH, DOM and HO^- -Scavengers on ozone decomposition and HO^- generation [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2006, **28**(4): 247-259.
- [32] Jin X H, Peldszus S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: A systematic approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **414**: 653-663.
- [33] Besha A T, Gebreyohannes A Y, Tufa R A, *et al.* Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(3): 2395-2414.
- [34] Grandclément C, Seyssiecq I, Piram A, *et al.* From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review [J]. *Water Research*, 2017, **111**: 297-317.
- [35] Barbosa M O, Moreira N F F, Ribeiro A R, *et al.* Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495 [J]. *Water Research*, 2016, **94**: 257-279.
- [36] 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 等. 多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3460-3465.
Yin Z H, Sheng X L, Liu R, *et al.* Enhanced pollutants removal in a municipal wastewater treatment plant with multistage A/O process [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3460-3465.



CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China; Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)