

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM_{2.5} 组分、来源及其演变特征 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM_{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 刘晓途, 彭长凤, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锟, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A²/O 与倒置 A²/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N₂O 排放的影响 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N₂O 和 CH₄ 排放的影响 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N₂O 排放的影响 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

来利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事(3651) 《环境科学》征稿简则(3718) 信息(3836, 3885, 3893)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性

王雪凝¹, 张炳亮¹, 潘丙才^{1,2*}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2. 南京大学环境纳米技术研究中心, 南京 210023)

摘要: 紫外/氯高级氧化技术是一种新型的水处理技术, 可有效氧化去除多类有机污染物, 但目前较为缺乏紫外/氯处理真实污水过程中溶解性出水有机质 (dEfOM) 转化特性的研究. 采用紫外光谱、荧光光谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS) 探究了两个市政污水二级出水中 dEfOM 在紫外/氯处理过程中的转化特性, 同时对该过程中形成的氯代副产物 (Cl-BPs) 进行了分析. 结果表明, 紫外/氯可以有效去除 dEfOM 中的芳香族化合物和荧光物质, 且大部分物质只是发生了化学转化而非矿化, 其中主要荧光组分蛋白质最先发生反应; 部分 CHOS 类物质发生降解并生成 CHO 类物质, 该过程优先去除大分子不饱和及还原性物质, 并生成小分子饱和及氧化性物质. 此外, 紫外/氯处理使得三卤甲烷和卤乙酸的产生量明显增加, 处理后的两个二级出水中分别检测出 255 种和 133 种 Cl-BPs. 利用分子质量差异分析共鉴别出了 12 对基于亲电取代和 43 对基于加成反应的前体物-反应产物对. 本研究可为紫外/氯技术的实际水处理应用提供基础信息参考.

关键词: 溶解性出水有机质 (dEfOM); 紫外/氯; 傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS); 光谱; 氯代副产物

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3847-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012187

Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent

WANG Xue-ning¹, ZHANG Bing-liang¹, PAN Bing-cai^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: As an emerging advanced oxidation technology, UV/chlorine treatment is capable of effectively oxidizing various organic pollutants. Till now, the transformation of dissolved effluent organic matter (dEfOM) in real wastewater during UV/chlorine treatment remains unclear. In this study, ultraviolet and fluorescence spectroscopy were combined with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to probe the transformation of dEfOM in two municipal secondary effluents during UV/chlorine treatment. Meanwhile, the newly formed chlorinated byproducts (Cl-BPs) are particularly concerned. Generally, aromatic compounds and fluorescent components could be readily removed after UV/chlorine treatment, and most of the dEfOM underwent transformation rather than mineralization. Protein-like components, which accounted for the largest proportion of fluorescent components, were subject to a preferential reaction. UV/chlorine treatment could result in the degradation of CHOS compounds and the formation of CHO compounds. During this process, unsaturated and reduced compounds of large molecules were preferentially removed, whereas saturated and oxidized compounds with low molecular weight were produced. Moreover, the concentrations of trihalomethanes and haloacetic acids increased substantially after UV/chlorine treatment. In total, 255 and 133 Cl-BPs were detected in the respective effluents after UV/chlorine treatment. In addition, 12 and 43 possible precursor-Cl-BPs pairs were identified, respectively, based on electrophilic substitution and addition reactions by means of mass difference analysis. This study is expected to provide fundamental information for practical application of the UV/chlorine treatment process.

Key words: dissolved effluent organic matter (dEfOM); UV/chlorine; Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS); spectra; chlorinated byproducts

市政污水深度处理与回用是解决全球水资源短缺的有效途径之一^[1]. 市政污水二级出水中仍然存在一定量结构与组成复杂的溶解性出水有机质 (dissolved effluent organic matter, dEfOM), 主要来自饮用水源的天然有机质 (NOM)、生物处理过程中产生的微生物产物 (SMPs) 以及生活或工业中产生的一些微污染物^[2]. 这些微污染物通常具有浓度低和难生物降解等特点, 且具有一定的生物毒性和致癌性^[1,2], 给再生水的回用带来不同程度的环境

风险. 因此, 对二级出水进行深度处理是保障再生水安全的常用技术手段.

高级氧化技术可产生氧化能力较强的自由基, 能快速高效地去除水中的众多污染物^[3]. 在基于紫外的高级氧化技术中, 紫外/氯 (UV/chlorine) 高级

收稿日期: 2020-12-20; 修订日期: 2021-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21925602)

作者简介: 王雪凝 (1998 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水质分析, E-mail: w1x2n5@126.com

* 通信作者, E-mail: bcpan@nju.edu.cn

氧化技术近年来受到了越来越多的关注^[4,5]. 紫外/氯技术能够高效降解有机污染物且具有一定的消毒作用^[6], 该过程中可生成氧化性较强的HO·和具有选择性的含氯自由基(主要为Cl·、Cl₂·和ClO·)^[7,8]; 其中HO·可以与大部分有机污染物反应, 而含氯自由基可优先与富电子化合物反应^[6,9]. 这些共存的多种反应活性物种可以相互补充^[10], 其对某些微污染物(如苯甲酸^[11]、美托洛尔^[12]和咖啡因^[8]等)的降解效率甚至高于UV/H₂O₂技术.

目前, 有关紫外/氯技术的研究大多数是针对某种特定污染物的去除, 如布洛芬^[13]、苯扎贝特^[14]和卡马西平^[6]等, 而对真实市政污水中dEfOM的研究关注不多. 此外, 与dEfOM相关的研究往往仅利用紫外、红外或荧光等光谱法来表征简单的有机基团的组成及变化规律^[15-17]. 然而, 由于dEfOM化学组成与结构复杂, 加上分析过程中谱线重叠等干扰, 一维光谱学研究还不能充分地反映有机物的结构信息^[18]. 相比而言, 二维相关光谱技术(2DCOS)可以通过施加一定的外界扰动来更全面地反映有机官能团的变化规律^[19], 是一种分析复杂样品的有效光谱学手段.

光谱学虽然能较好地反映出有机官能团的信息, 但还不能揭示复杂有机体系更为精细的分子组成信息. 近十多年来, 高分辨质谱的发展为dEfOM在分子水平的分析提供了可能. 与较常用的飞行时间质谱和轨道阱质谱相比, 傅立叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR-MS)具有超高分辨率、超高质量精度和超高灵敏度等特点^[1], 已广泛应用于

复杂环境样品以及水处理过程中溶解性有机质的分子组成及转化规律的研究, 如混凝、生化和物化处理过程等^[1,20,21]. 但目前还未见市政污水中的dEfOM在紫外/氯处理过程中分子转化规律的研究报道. 此外, 由于氯的使用, 紫外/氯处理过程中不可避免会产生一定量的氯代副产物(chlorinated byproducts, Cl-BPs). 目前的大多数研究仅关注了常见Cl-BPs在紫外/氯处理过程中的浓度、生物毒性及遗传毒性的变化^[22,23], 未知Cl-BPs的分子组成和前体物-反应产物的转化信息尚不清楚.

本研究选择了两个市政污水处理厂的二级出水作为紫外/氯的处理对象, 采用紫外光谱和荧光光谱对处理前后的样品进行光谱学分析, 并对同步荧光数据采用二维相关光谱分析以探究荧光基团的先后反应顺序; 此外, 对反应前后的样品进行FT-ICR-MS分析, 以探究紫外/氯处理过程中dEfOM的分子组成及转化规律, 同时对Cl-BPs的生成进行了重点关注, 以期为市政污水二级出水中dEfOM在紫外/氯处理过程中的转化特性提供分子水平和深层次光谱学方面的信息, 同时为未知Cl-BPs的鉴别与生成机制提供基础信息.

1 材料与方法

1.1 水样的采集与预处理

水样取自南京市两个市政污水处理厂(WWTP)A和B(主体处理工艺均为A²/O)的二沉池出水. 样品经0.45 μm的滤膜过滤后存放于棕色玻璃瓶中, 并在4℃低温保存. 两污水处理厂二级出水的基本水质参数见表1.

表1 污水处理厂A和B二级出水的基本水质参数

Table 1 Water quality of secondary effluents from WWTP A and B

处理厂	pH	电导率 /μS·cm ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	K ⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Na ⁺ /mg·L ⁻¹
A	7.40	398.0	0.078	5.38	57.08	58.60	35.96	49.70	10.16	7.78	37.93
B	7.67	433.8	0.086	6.70	62.75	41.31	24.18	51.30	11.34	7.53	33.10

1.2 紫外/氯处理二级出水

紫外/氯实验在0.9 L的圆柱形硼硅酸盐玻璃反应器内进行. 采用功率为28 W的低压汞灯(ZSZ, 254 nm)进行紫外照射, 紫外灯置于配套的石英套管内, 并将其放入反应器中央. 通过KI/KIO₃分光光度法和低浓度H₂O₂的光解实验^[24]分别测得该反应器在254 nm处的光通量为2.72 × 10⁻⁶ einsteins·s⁻¹ (1 mol光子的能量为1 einstein), 有效光程为4.51 cm, 平均光强度为1.36 × 10⁻⁸ einsteins·s⁻¹·cm⁻²或6.42 mW·cm⁻².

反应前紫外灯需提前预热15 min, 使光源工作

状态保持稳定. 取900 mL过滤后的二级出水, 加入到玻璃反应器中, 并将其放入恒温水浴箱中保持(25 ± 1)℃. 向反应溶液中加入一定量的次氯酸钠储备液, 使其自由氯浓度(以Cl₂计)分别为0、0.1、0.3、0.5和0.7 mmol·L⁻¹, 采用磁力搅拌, 总反应时间为30 min. 反应后加入一定量的Na₂SO₃淬灭剂(Na₂SO₃与自由氯的量比为2:1)对剩余的氧化剂进行淬灭, 测定样品处理前后的UV₂₅₄和DOC. 此外, 在自由氯投加量为0.5 mmol·L⁻¹时, 分别取反应时间为0、1、3、5、7、10、15、20、25和30 min的样品进行UV₂₅₄、DOC、同步荧光和自由氯浓度的

测定,并取 30 min 后的样品进行三卤甲烷和卤乙酸浓度的测定。

1.3 固相萃取

采用安捷伦的 PPL 固相萃取柱(1 g, 6 mL)和默克的 LiChrolut EN 固相萃取柱(200 mg, 3 mL)串联,对二级出水和紫外/氯反应 30 min 后的二级出水(分别用 HCl 将溶液的 pH 调至 2)进行固相萃取。两种固相萃取柱分别用 3 倍柱体积的甲醇和 3 倍柱体积的酸化超纯水(pH = 2 的稀 HCl)进行活化。将活化后的 PPL 柱和 LiChrolut EN 柱串联(LiChrolut EN 柱在下、PPL 柱在上)进行上样,样品体积为 400 mL,流速约 2 mL·min⁻¹,然后用 3 倍柱体积酸化超纯水淋洗固相萃取柱,再用 N₂ 吹干柱内水分。最后,分别用 2 倍柱体积的甲醇对 PPL 柱和 LiChrolut EN 柱进行洗脱,将洗脱液放在氮吹仪上吹至 5 mL,在 -20℃ 下避光保存待 FT-ICR-MS 分析。

1.4 分析方法

1.4.1 常规水质参数及荧光光谱分析

样品的溶解性有机碳(DOC)及其在 254 nm 处的紫外吸光度(UV₂₅₄)分别采用日本岛津的总有机碳分析仪(TOC-I_{CST})和 UV-2600 紫外可见分光光度计进行测定。样品中的 4 种三卤甲烷和 9 种卤乙酸分别通过液液萃取-气相色谱法^[25]和离子色谱-电喷雾电离-串联质谱法^[26]进行测定。常见阴离子使用离子色谱(ICS-1100, Dion)进行测定,阳离子使用电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 7400, Thermo Fisher)进行测定;采用日立 F-7000 型荧光分光光度计进行同步荧光光谱分析,在 2Dshige 软件中对同步荧光光谱数据进行 2DCOS 分析。

1.4.2 FT-ICR-MS 分析

(1) 仪器参数与操作步骤 使用配备有 15.0 T 超导磁体和电喷雾电离源(ESI)的 FT-ICR-MS

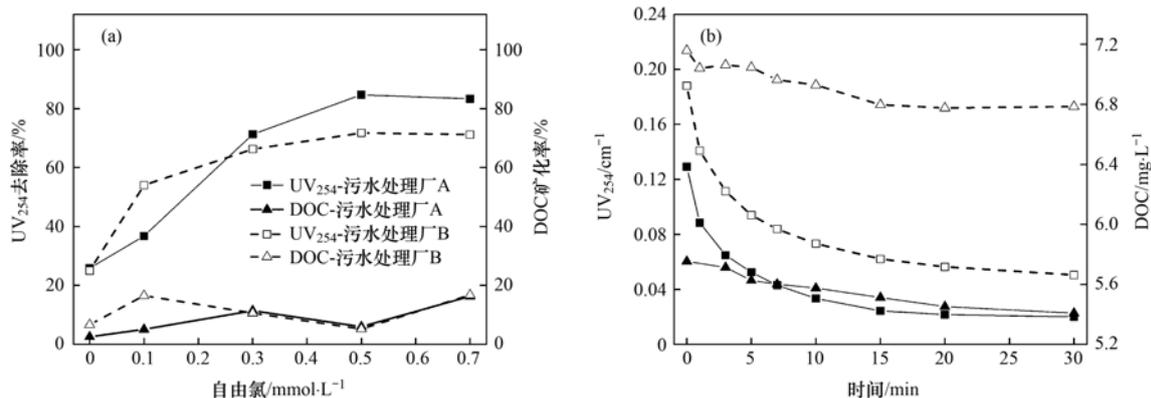
(Solarix, Bruker)对样品中 dEfOM 的分子组成进行分析。样品在负离子模式下进行测试,仪器进样方式为连续进样,进样速度为 120 μL·h⁻¹,毛细管入口电压为 -3.8 kV,离子累积时间为 0.08 s,相对分子质量采集范围为 100 ~ 1 000,采样点数为 4 M(32 位数据),时域信号叠加 300 次以提高信噪比。样品检测前使用 10 mmol·L⁻¹ 甲酸钠溶液对仪器进行外标校正,样品检测完成后使用已知分子式的 NOM 对图谱进行内标校正。经过校正后,图谱的质量误差小于 1.5 × 10⁻⁷。

(2) 数据处理 使用 Bruker DataAnalysis 软件对 FT-ICR-MS 原始质谱数据进行校准。使用 MATLAB 程序对样品的分子式进行计算,在分子式计算时仅考虑信噪比(S/N)大于 5 的质谱峰,物质的元素组成及最大原子数目基于以下组合:¹²C₁₋₁₀₀ ¹³C₀₋₁ ¹H₁₋₂₀₀ ¹⁶O₀₋₅₀ ¹⁴N₀₋₅ ³²S₀₋₃ ³¹P₀₋₂ ³⁵Cl₀₋₃, 理论计算出的 *m/z* 与实际测得的 *m/z* 之间的误差绝对值须小于 0.5 × 10⁻⁶。为确保分子式在化学组成上的合理性,计算出的分子式还需满足以下条件^[21,27]: 0.33 ≤ H/C ≤ 2.25、O/C ≤ 1.0、N/C < 0.5、S/C < 0.2、P/C < 0.1、-10 ≤ DBE-O ≤ 10; 等效双键数 DBE [DBE = (2C + N + P - H + 2)/2] 为非负整数;还要满足偶氮规则。含氯物质需通过 Bruker DataAnalysis 软件进行同位素验证^[28]。

2 结果与讨论

2.1 紫外/氯处理过程中的水质参数变化

紫外/氯处理前后二级出水的 pH、DOC、电导率及阴阳离子浓度变化不大,但 UV₂₅₄、三卤甲烷及卤乙酸的浓度均发生了较明显的变化。如图 1(a)所示,在不同的氯投加量下,DOC 一直保持较低的矿化率,而 UV₂₅₄ 的去除率随氯投加量的增加逐渐增大,这与 Wang 等^[7]对紫外/氯处理 NOM 的研究结

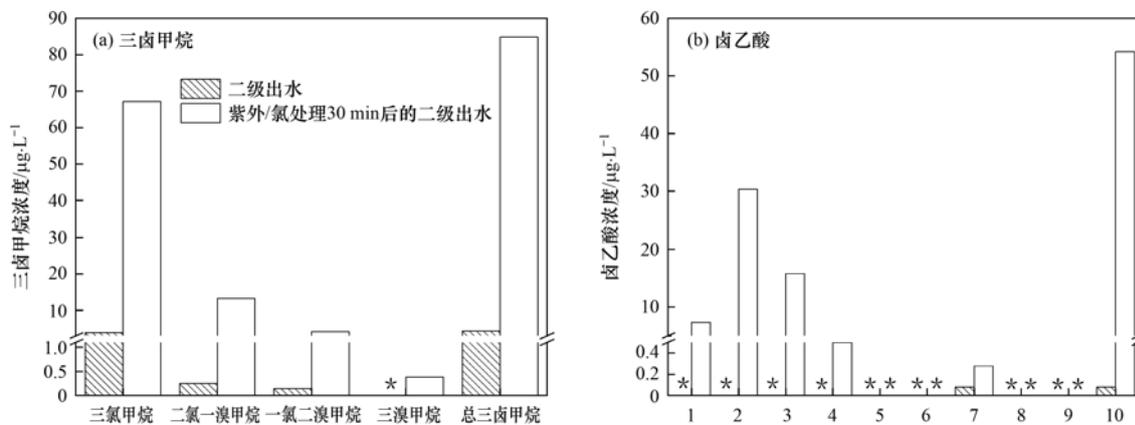


(a) 不同氯投加量下 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果(反应时间为 30 min), (b) 0.5 mmol·L⁻¹ 氯投加量下 DOC 和 UV₂₅₄ 随着时间的变化

图 1 紫外/氯处理过程中 DOC 和 UV₂₅₄ 的变化

Fig. 1 Variation of DOC and UV₂₅₄ during UV/chlorine treatment

果类似. 当氯投加量超过 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 UV_{254} 的去除率不再明显增加, 因而后续实验均在氯投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时进行. 图 1(b) 反映了氯投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 DOC 和 UV_{254} 随反应时间的变化规律, 与 DOC 相比, UV_{254} 呈明显的下降趋势, 说明 dEfOM 的整体矿化程度较低且芳香结构物质逐渐被破坏. 对比 Hua 等^[23] 采用单独紫外光照、单独氯化处理和紫外/氯处理 dEfOM 的实验数据, 发现紫外/氯处理对 UV_{254} 的去除率最高, 这表明含氯自由基对芳香族化合物的降解起着更重要的作用.



1. 一氯乙酸, 2. 二氯乙酸, 3. 三氯乙酸, 4. 一溴乙酸, 5. 二溴乙酸, 6. 三溴乙酸, 7. 一溴一氯乙酸, 8. 一溴二氯乙酸, 9. 一氯二溴乙酸, 10. 总卤乙酸; 氯投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 30 min, * 表示未检出

图 2 紫外/氯处理前后污水处理厂 A 的二级出水中三卤甲烷和卤乙酸的浓度

Fig. 2 Concentrations of trihalomethanes and haloacetic acids in secondary effluent from WWTP A, before and after UV/chlorine treatment

2.2 紫外/氯处理过程中 dEfOM 的荧光光谱及二维相关光谱分析

荧光物质是 dEfOM 的重要组成部分, 紫外/氯处理不同时间的样品的同步荧光光谱图表明, 两个二级出水中蛋白组分含量最高(主要为酪氨酸和色氨酸), 富里酸组分次之, 而腐殖酸组分的荧光强度相对较低. 随着反应时间的延长, 色氨酸、富里酸和腐殖酸组分的荧光强度均大大降低, 可见紫外/氯处理可有效破坏 dEfOM 中的荧光基团. 与 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 技术相比, 紫外/氯过程对具有较高给电子能力的基团(如发色基团和荧光基团)的破坏能力更强^[7,23]; 酪氨酸组分变化不规律, 由于谱线产生重叠, 仅能判断出酪氨酸强度整体呈上升趋势.

为提高光谱的分辨率, 采用二维相关同步荧光光谱进一步探究荧光基团的变化信息. 如图 3 所示, 230/235/250、280/285 和 335 nm 处的荧光峰分别代表酪氨酸、色氨酸和富里酸^[30,31]. 污水处理厂 A 的同步谱图[图 3(a)]中有 3 个主要的自相关峰, 分别以 235、250 和 285 nm 为中心, 其中 285 nm 处的峰强度最大, 说明色氨酸组分反应程度最高. 从同步

经紫外/氯处理 30 min 后的二级出水中的三卤甲烷和卤乙酸的浓度均明显提高. 以污水处理厂 A 为例(图 2), 三卤甲烷中占比最高的三氯甲烷在处理浓度提高了近 20 倍, 已超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定的限值($60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 而紫外/氯处理后卤乙酸的浓度更是提高了近 1000 倍, 其中以氯乙酸(一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸)浓度的增加为主. 二氯乙酸和三氯乙酸的浓度较高且具有潜在的致癌性^[29], 在紫外/氯处理过程中需对 Cl-BPs(如三氯甲烷和氯乙酸等)加以特别关注.

谱的交叉峰中可以看出 285 nm 和 335 nm 处的交叉峰为正, 表明色氨酸和富里酸的强度随时间推移逐渐减小, 而 235/250 nm 和 285 nm, 235/250 nm 和 335 nm 处的交叉峰为负, 说明酪氨酸与色氨酸、富里酸的变化方向相反. 污水处理厂 B 的同步谱图[图 3(b)]的结果与污水处理厂 A 一致.

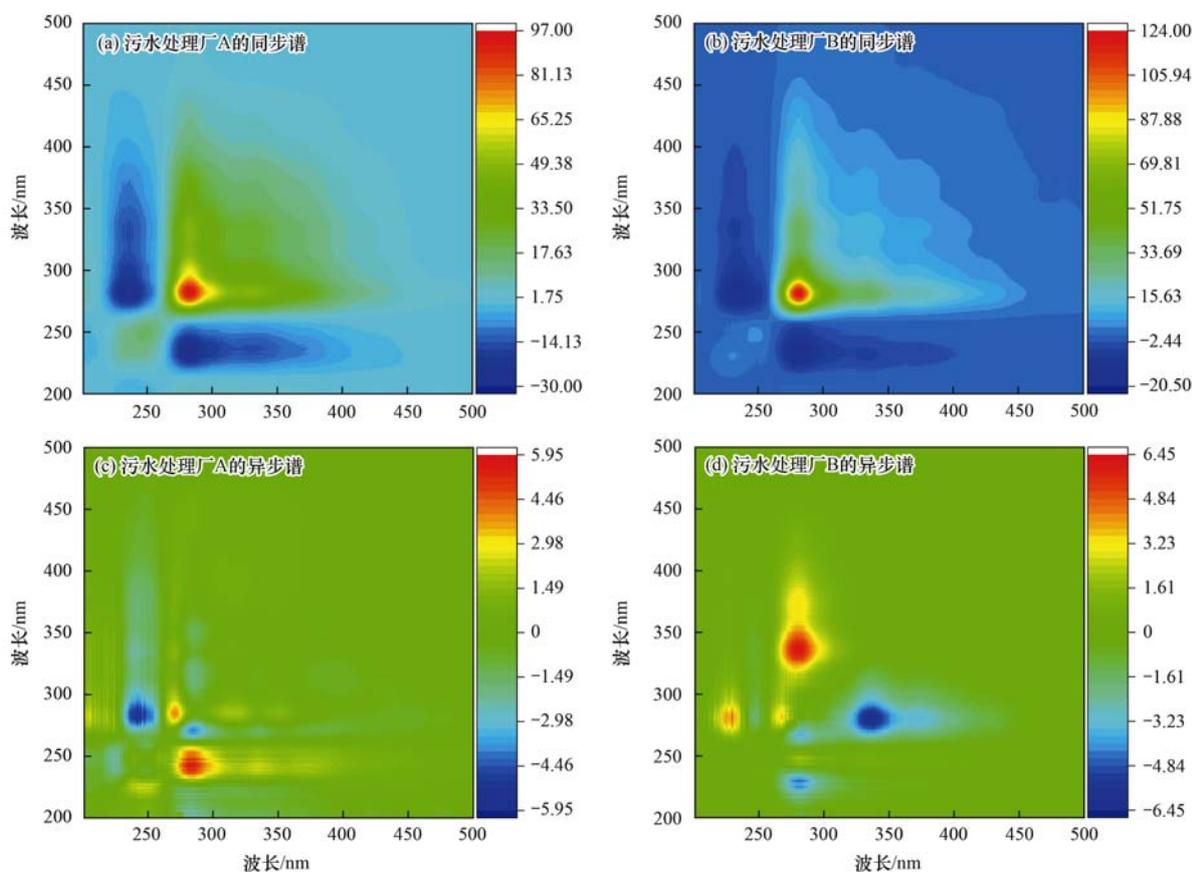
根据 Noda 规则^[32], 同步和异步谱图中交叉峰的符号表明基团的反应先后顺序为: 在污水处理厂 A 中, 酪氨酸先于色氨酸和富里酸反应; 而在污水处理厂 B 中, 色氨酸先于酪氨酸和富里酸反应.

2.3 紫外/氯处理过程中 dEfOM 的分子组成及转化规律

本研究对紫外/氯处理前后的二级出水样品进行了 FT-ICR-MS 分析(氯投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 30 min), 具体的分析结果如下.

2.3.1 分子组成

以氧碳比(O/C)和氢碳比(H/C)作 Van Krevelen 图以分析不同样品 dEfOM 的分子组成. 修正后的芳香指数(AI_{mod})用来反映物质的芳香度情况, 计算公式如下:



以时间为扰动因子,氯投加量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 不同颜色代表不同波长处测得光谱强度经傅里叶变换和交叉相关分析得到的二维相关光谱强度

图3 紫外/氯处理过程中 dEfOM 的二维同步荧光相关光谱

Fig. 3 Two-dimensional synchronous fluorescence correlation spectrum of dEfOM during UV/chlorine treatment

$$AI_{\text{mod}} = \frac{1 + C - 0.5O - S - 0.5(N + P + H + Cl)}{C - 0.5O - N - S - P}$$

基于修正后的芳香指数和 H/C 将溶解性有机质分为 5 类^[33]: 稠环多环芳烃 ($AI_{\text{mod}} > 0.66$)、多酚类物质 ($0.5 < AI_{\text{mod}} \leq 0.66$)、高度不饱和类及酚类物质 ($AI_{\text{mod}} \leq 0.5$ 且 $H/C \leq 1.5$)、脂肪类物质 ($AI_{\text{mod}} \leq 0.5$ 和 $1.5 < H/C \leq 2$) 和饱和类物质 ($H/C > 2$)。如图 4 所示,二级出水中绝大部分有机物属于高度不饱和类及酚类物质、多酚类物质和脂肪类物质,且大部分 dEfOM 属于 CHO、CHOS 和 CHON 类,这与 Geng 等^[1]的分析结果相似,说明不同市政污水厂二级出水中 dEfOM 的物质组成及分子类别差别不大。从反应前后的分子总数来看,紫外/氯处理仅矿化去除了小部分 dEfOM,而大部分 dEfOM 发生了转化或者未发生变化。

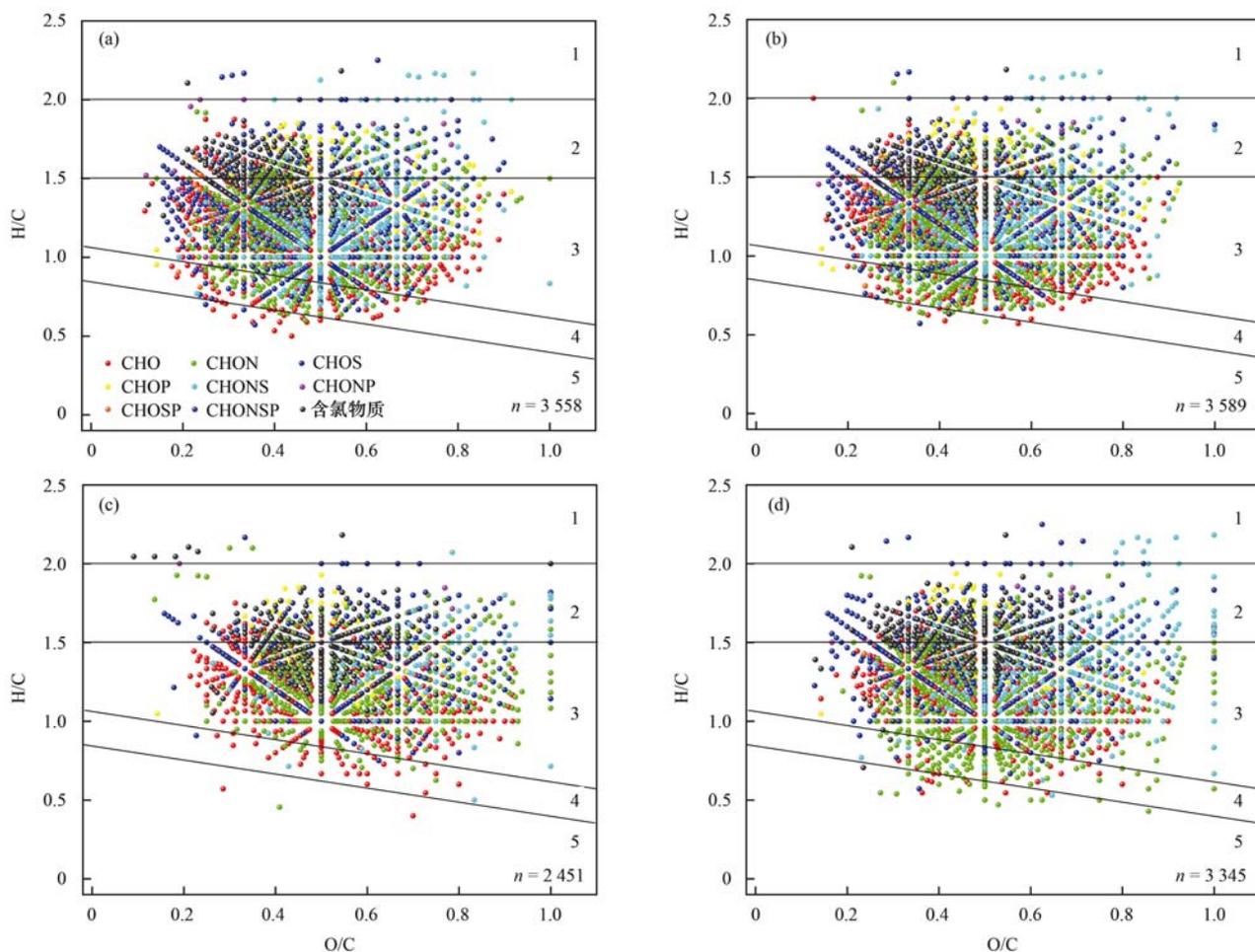
为了更清楚地反映紫外/氯处理前后分子组成的变化,对分子式类别和物质类别进行了划分,并在此基础上绘制了相对丰度。从图 5(a)中可以看出, dEfOM 的分子式组成主要为 CHO ($38.74\% \sim 41.73\%$)、CHOS ($33.84\% \sim 34.51\%$)、CHON ($14.28\% \sim 17.29\%$) 和含氯物质 ($5.90\% \sim$

6.69%)。紫外/氯处理后二级出水的 CHO 类和含氯类物质的相对丰度明显增加,而 CHOS 类物质的丰度明显减少,这表明紫外/氯处理可以使部分 CHOS 类物质转化为部分 CHO 类物质,此外还会生成一定量的 Cl-BPs。

从图 5(b)中可以看出,所有样品的物质类别中高度不饱和类及酚类物质占比最大 ($77.13\% \sim 84.94\%$),脂肪类物质次之,多酚类物质、稠环多环芳烃和饱和化合物相对丰度较小。而紫外/氯处理后脂肪类物质和饱和类物质的相对丰度明显增加,高度不饱和类及酚类物质和多酚类物质的相对丰度均有所降低,且前两类物质的增加比例与后两类物质的下降比例相近,说明紫外/氯处理过程中发生了高度不饱和类及酚类物质和多酚类物质向脂肪类物质和饱和类物质的转化,且高度不饱和类及酚类物质的转化对脂肪类物质相对丰度的增加贡献更大。

2.3.2 分子转化

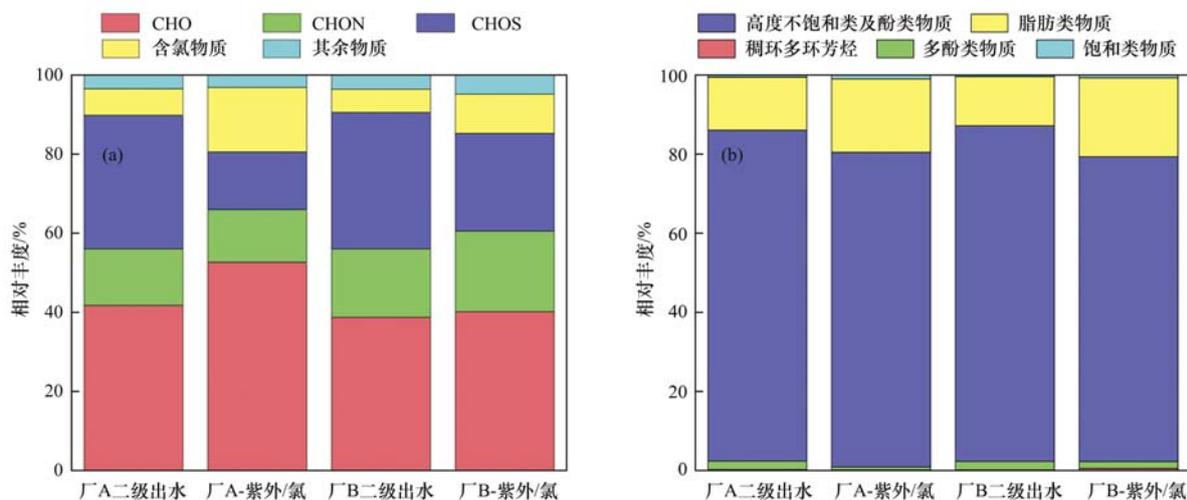
混合有机物在 ESI 电离时存在的离子抑制作用使得仅利用 FT-ICR-MS 的绝对峰强度无法进行定量分析^[34],因此,在分析紫外/氯处理过程中的分子转化规律时,需考虑反应前后峰强度的变化关系:



(a) 和 (b) 污水处理厂 A 和 B 的二级出水, (c) 和 (d) 紫外/氯处理 30 min 后污水处理厂 A 和 B 的二级出水; n 代表样品的分子式总数; 区域 1 为饱和类物质, 区域 2 为脂肪类物质, 区域 3 为高度不饱和类及酚类物质, 区域 4 为多酚类物质, 区域 5 为稠环多环芳烃

图 4 紫外/氯处理前后污水处理厂 A 和 B 的二级出水的 Van Krevelen 图

Fig. 4 Van Krevelen diagrams of secondary effluents from WWTP A and B before and after UV/chlorine treatment



(a) 按分子类别划分, (b) 按物质类别划分; 氯投加量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 30 min

图 5 污水处理厂 A 和 B 的二级出水在紫外/氯处理前后分子组成的相对丰度

Fig. 5 Relative abundance of the molecular composition of secondary effluents before and after UV/chlorine treatment

$$IC_{(\text{intensity change})} = \frac{\text{peak-intensity}_{\text{after}}}{\text{peak-intensity}_{\text{before}}}$$

式中, IC 为反应前后峰强度的变化倍数, peak-

$\text{intensity}_{\text{after}}$ 为反应后的绝对峰强度, $\text{peak-intensity}_{\text{before}}$ 为反应前的绝对峰强度. 根据 IC 值大小可将反应前后的分子式分为 3 类: 前体物 ($0 \leq IC < 0.5$)、反应产

物($IC > 2.0$)和难降解物质($0.5 \leq IC \leq 2.0$)^[34].

在紫外/氯处理过程中, dEfOM 的分子组成发生了较大的变化, 说明该过程中发生了大量转化反应. 从图 6 中可以看出, O_x 类物质的前体物与反应

产物的相对丰度近似呈正态分布, 并且反应产物中高丰度物质的氧原子数略高于前体物, 表明在紫外/氯处理过程中存在某些加氧反应, 这应该是 $HO \cdot$ 与 dEfOM 发生氧化反应的结果.

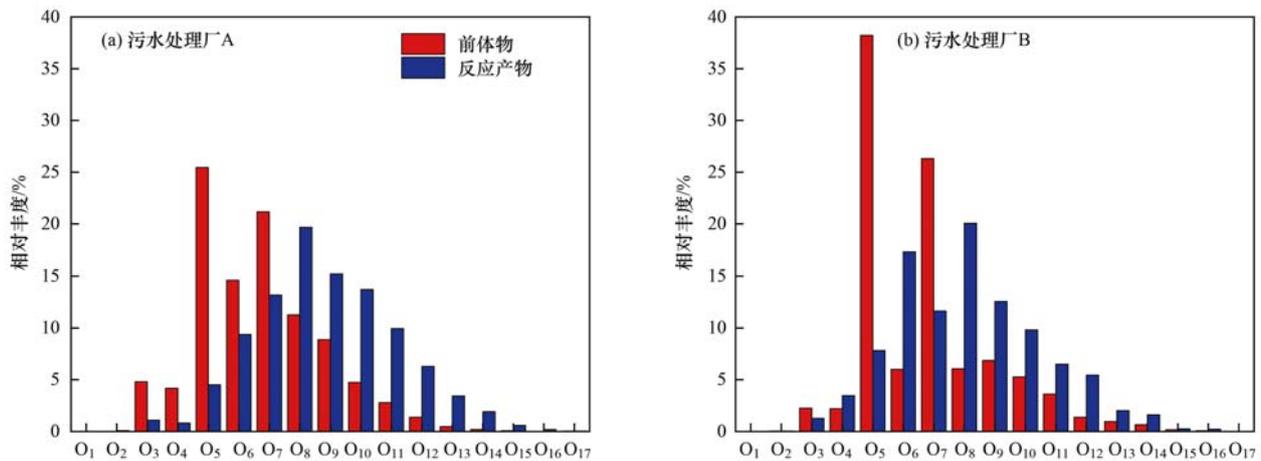


图 6 二级出水中 dEfOM 在紫外/氯处理过程中前体物及反应产物的 O_x 类物质的相对丰度

Fig. 6 Relative abundance of O_x species of precursors and products in secondary effluents during UV/chlorine treatment

根据不饱和度 $[(DBE-O)/C]$ 和碳标称氧化态的正负值将 dEfOM 分为 4 个部分. 其中, 碳标称氧化态表示为:

$$NOSC = 4 - \frac{4C + H + Cl - 2O - 3N - 2S + 5P}{C}$$

从图 7 中可以看出, 前体物中不饱和及还原性物质(如烯烃和芳环)的占比最大(处理厂 A:

34.74%, 处理厂 B: 34.47%), 而紫外/氯处理后的大部分反应产物的 $(DBE-O)/C$ 值均为负值, 并且反应后饱和及氧化性物质的增幅最大(处理厂 A: 380.72%, 处理厂 B: 150.71%), 说明紫外/氯反应会优先去除 dEfOM 中的不饱和及还原性物质, 并产生了大量的饱和及氧化性物质.

图 8 更好地反映了紫外/氯处理过程中不同碳

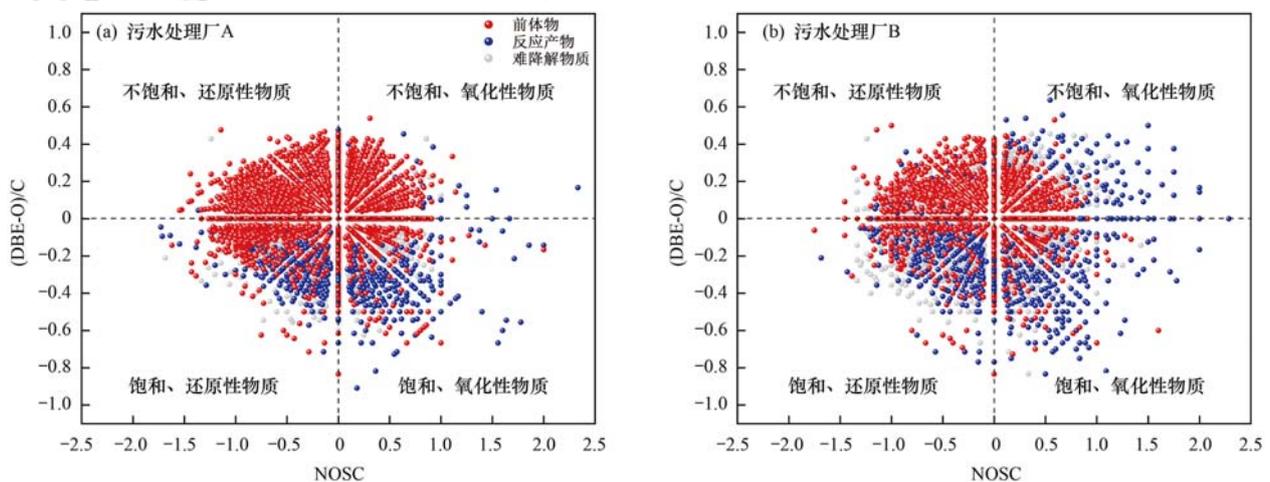
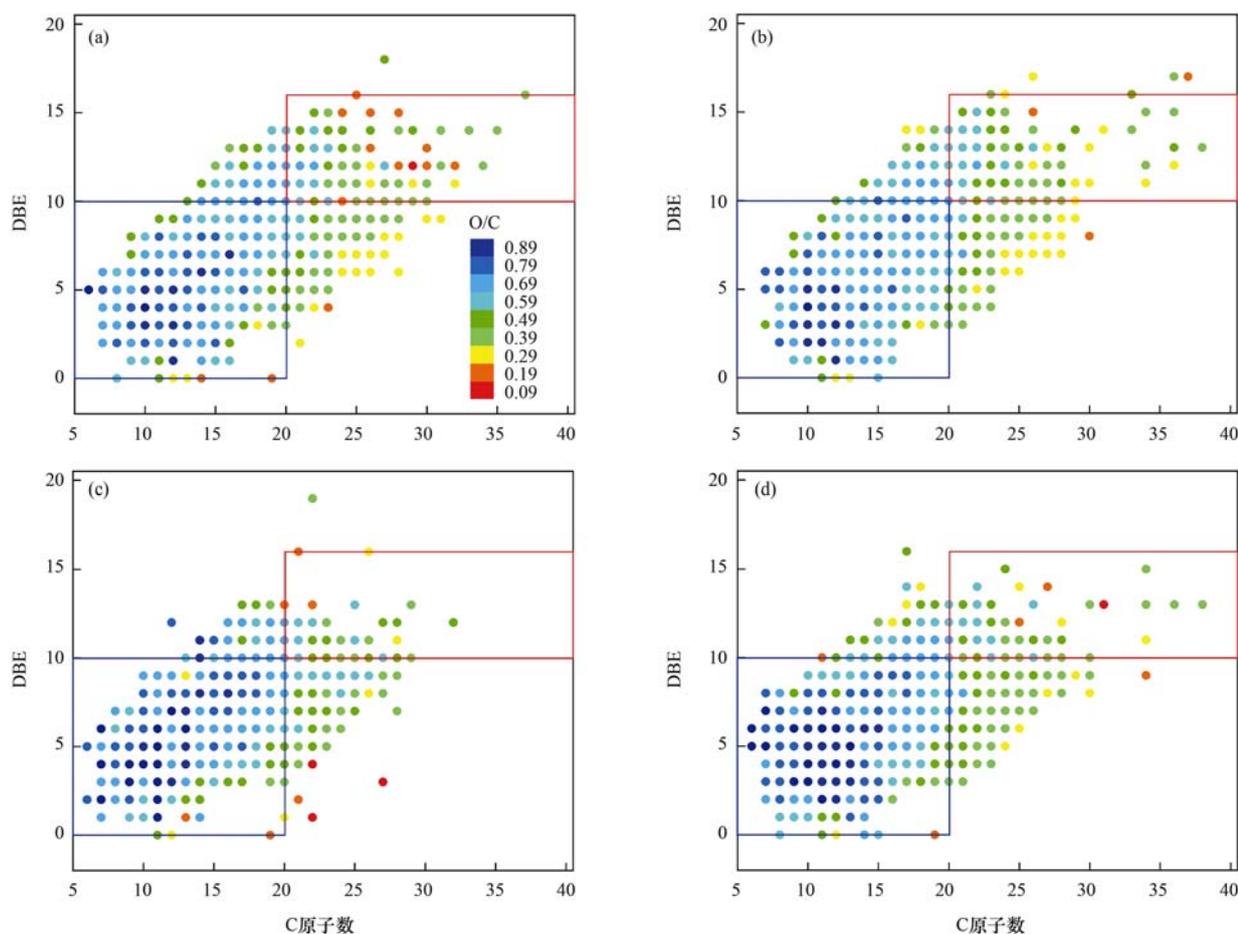


图 7 二级出水中 dEfOM 在紫外/氯处理过程中的分子转化

Fig. 7 Molecular transformation of dEfOM in secondary effluents from WWTP A and B during UV/chlorine treatment

原子数与不同饱和度物质的转化规律. 可以看出, 在等效双键数 ($DBE < 10$ 和 $5 < C$ 原子数 < 20) 的范围内, 紫外/氯处理后物质的 O/C 明显增加, 说明这部分物质发生了加氧反应. 在 $10 < DBE < 16$ 的范围内有部分 C 原子数 > 20 的物质在紫外/氯反应后被去除, 这表明部分大分子不饱和物质优先发生了反

应, 其被降解为小分子物质或被进一步矿化. Varanasi 等^[35]的研究发现 NOM 中 C 原子数介于 3 ~ 20 的物质容易在紫外/氯处理过程中发生氧化, 同时含氯自由基会优先与 NOM 中分子量较大的不饱和芳香族化合物 ($DBE > 15$ 和 C 原子数 > 18) 反应.



(a)和(b):污水处理厂A和B的二级出水,(c)和(d):紫外/氯处理30 min后污水处理厂A和B的二级出水;圆点的颜色代表O/C的大小

图8 等效双键数与碳原子数的分布

Fig. 8 Distribution of DBE vs. the number of carbon atoms

2.4 紫外/氯处理过程中未知氯代副产物的鉴别

2.4.1 未知氯代副产物的分子组成

在污水处理厂A和B的二级出水中分别发现了198个和191个含氯物质.这些含氯物质可能来源于进水中含氯的药物、个人护理品和含氯NOM、家用化学品与有机材料反应产生的含氯物质及SPE酸化过程中dEfOM与HCl的反应产物等^[36~38].紫外/氯处理后含氯分子式的数量明显增加(处理厂A:333个,处理厂B:270个),其中新生成的Cl-BPs分别有255种和133种,这些Cl-BPs主要由CHOCI(处理厂A:79.21%,处理厂B:45.11%)和CHONCl(处理厂A:20.78%,处理厂B:53.38%)组成.含氮BPs的毒性通常比含碳BPs要高^[39],因此以后的研究需要对这部分BPs的生成和去除过程加以关注.

虽然紫外/氯处理会增加Cl-BPs的形成,但该过程同时促进了二级出水中有毒污染物的降解.在近期的研究中发现与单独氯化相比,紫外/氯处理后的二级出水的急性毒性和遗传毒性均有所降

低^[23].

2.4.2 未知氯代副产物的前体物鉴别及生成机制

在二级出水的氯化消毒过程中,次氯酸与有机物的反应有3种可能的途径:氧化反应、加成反应和亲电取代反应^[38].在紫外/氯反应过程中,含氯自由基和HO·的氧化、加成和电子转移作用也是形成BPs的重要途径^[40~42].

本研究基于亲电取代(-H+Cl)和加成反应(+HOCl)对未知Cl-BPs的前体物进行了鉴别.如表2所示,在紫外/氯处理前后的两个二级出水中共发现了12对基于亲电取代和43对基于加成反应的前体物-反应产物对,这表明加成反应可能是紫外/氯处理过程中Cl-BPs形成的重要途径,其可能是因为紫外/氯体系中的含氯自由基与dEfOM中的不饱和芳香族化合物的反应程度最高,而含氯自由基又容易与芳香族化合物发生加成反应生成Cl-BPs^[43].其他未检测到前体物的Cl-BPs可能是由相对分子质量大于1000的前体物反应形成^[38],或是由于前体物发生氧化和自由基加成等多步反应生成的.

表 2 污水处理厂 A 和 B 的二级出水中 Cl-BPs 的前体物-反应产物配对分析结果

Table 2 Precursor-product pairs of Cl-BPs in secondary effluents from WWTP A and B

反应类型	Cl-BPs 的前体物		与二级出水峰强度的百分比/%		Cl-BPs		
	m/z	分子式	二级出水	紫外/氯处理 30 min 后的二级出水	m/z	分子式	
亲电取代	174.052 825	C ₇ H ₁₀ O ₅	100	0	241.974 881	C ₇ H ₈ O ₅ Cl ₂	
	318.087 018	C ₁₄ H ₁₉ O ₆ Cl	100	0	352.048 046	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ Cl ₂	
	331.163 104	C ₁₅ H ₂₅ O ₇ N	100	0	365.124 132	C ₁₅ H ₂₄ O ₇ NCl	
	352.128 883	C ₁₅ H ₂₅ O ₇ Cl	100	0	386.089 911	C ₁₅ H ₂₄ O ₇ Cl ₂	
	373.173 669	C ₁₇ H ₂₇ NO ₈	100	44	407.134 697	C ₁₇ H ₂₆ NO ₈ Cl	
	395.142 764	C ₁₅ H ₂₅ O ₁₁ N	100	0	429.103 792	C ₁₅ H ₂₄ O ₁₁ NCl	
	424.246 105	C ₂₃ H ₃₆ O ₇	100	0	458.207 133	C ₂₃ H ₃₅ O ₇ Cl	
	438.225 370	C ₂₃ H ₃₄ O ₈	100	42	472.186 398	C ₂₃ H ₃₃ O ₈ Cl	
	458.251 585	C ₂₃ H ₃₈ O ₉	100	0	492.212 613	C ₂₃ H ₃₇ O ₉ Cl	
	510.246 500	C ₂₆ H ₃₈ O ₁₀	100	0	544.207 528	C ₂₆ H ₃₇ O ₁₀ Cl	
	524.262 150	C ₂₇ H ₄₀ O ₁₀	100	0	558.223 178	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₀ Cl	
	536.262 150	C ₂₈ H ₄₀ O ₁₀	100	0	570.223 178	C ₂₈ H ₃₉ O ₁₀ Cl	
	加成反应	192.078 645	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	100	0	296.021 831	C ₁₁ H ₁₄ O ₅ Cl ₂
		204.078 645	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	100	0	308.021 831	C ₁₂ H ₁₄ O ₅ Cl ₂
		206.094 295	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	100	35	310.037 481	C ₁₂ H ₁₆ O ₅ Cl ₂
234.089 210		C ₁₃ H ₁₄ O ₄	100	32	338.032 396	C ₁₃ H ₁₆ O ₆ Cl ₂	
248.104 860		C ₁₄ H ₁₆ O ₄	100	30	352.048 046	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ Cl ₂	
250.120 510		C ₁₄ H ₁₈ O ₄	100	41	302.092 103; 354.063 696	C ₁₄ H ₁₉ O ₅ Cl; C ₁₄ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	
252.136 160		C ₁₄ H ₂₀ O ₄	100	41	356.079 346	C ₁₄ H ₂₂ O ₆ Cl ₂	
260.104860		C ₁₅ H ₁₆ O ₄	100	35	364.048 046	C ₁₅ H ₁₈ O ₆ Cl ₂	
262.084125		C ₁₄ H ₁₄ O ₅	100	36	314.055 718; 366.027 311	C ₁₄ H ₁₅ O ₆ Cl; C ₁₄ H ₁₆ O ₇ Cl ₂	
262.120 510		C ₁₅ H ₁₈ O ₄	100	31	366.063 696	C ₁₅ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	
264.099 775		C ₁₄ H ₁₆ O ₅	100	47	316.071 368; 368.042 961	C ₁₄ H ₁₇ O ₆ Cl; C ₁₄ H ₁₈ O ₇ Cl ₂	
264.136 160		C ₁₄ H ₂₀ O ₄	100	20	368.079 346	C ₁₅ H ₂₂ O ₆ Cl ₂	
275.136 889		C ₁₂ H ₂₁ O ₆ N	100	0	327.108 482	C ₁₂ H ₂₂ O ₇ NCl	
278.151 810		C ₁₆ H ₂₂ O ₄	100	38	382.094 996	C ₁₆ H ₂₄ O ₆ Cl ₂	
280.131 075		C ₁₅ H ₂₀ O ₅	100	48	384.074 261	C ₁₅ H ₂₂ O ₇ Cl ₂	
282.146 725		C ₁₅ H ₂₂ O ₅	100	43	386.089 911	C ₁₅ H ₂₄ O ₇ Cl ₂	
282.183 110		C ₁₆ H ₂₆ O ₄	100	0	334.154 703	C ₁₆ H ₂₇ O ₅ Cl	
290.079 040		C ₁₅ H ₁₄ O ₆	100	33	394.022 226	C ₁₅ H ₁₆ O ₈ Cl ₂	
290.115 425		C ₁₆ H ₁₈ O ₅	100	30	394.058 611	C ₁₆ H ₂₀ O ₇ Cl ₂	
292.094 690		C ₁₅ H ₁₆ O ₆	100	42	344.066 283; 396.037 876	C ₁₅ H ₁₇ O ₇ Cl; C ₁₅ H ₁₈ O ₈ Cl ₂	
295.105 589		C ₁₄ H ₁₇ NO ₆	100	42	347.077 182	C ₁₄ H ₁₈ NO ₇ Cl	
306.146 725		C ₁₇ H ₂₂ O ₅ Cl	100	33	358.118 318	C ₁₇ H ₂₃ O ₆ Cl	
314.092 103		C ₁₅ H ₁₉ O ₅ Cl	100	0	366.063 696	C ₁₅ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	
316.107 753		C ₁₅ H ₂₁ O ₅ Cl	100	0	368.079 346	C ₁₅ H ₂₂ O ₆ Cl ₂	
318.087 018		C ₁₄ H ₁₉ O ₆ Cl	100	0	370.058 611	C ₁₄ H ₂₀ O ₇ Cl ₂	
334.105 255		C ₁₇ H ₁₈ O ₇	100	39	386.076 848	C ₁₇ H ₁₉ O ₈ Cl	
339.131 804		C ₁₆ H ₂₁ NO ₇	100	49	391.103 397	C ₁₆ H ₂₂ NO ₈ Cl	
348.120 905		C ₁₈ H ₂₀ O ₇	100	40	400.092 498	C ₁₈ H ₂₁ O ₈ Cl	
353.111 069		C ₁₆ H ₁₉ NO ₈	100	49	405.082 662	C ₁₆ H ₂₀ NO ₉ Cl	
404.147 120		C ₂₁ H ₂₄ O ₈	100	36	456.118 713	C ₂₁ H ₂₅ O ₉ Cl	
404.219 890		C ₂₃ H ₃₂ O ₆	100	46	456.191 483	C ₂₃ H ₃₃ O ₇ Cl	
406.235 540		C ₂₃ H ₃₄ O ₆	100	0	458.207 133	C ₂₃ H ₃₅ O ₇ Cl	
420.214 805		C ₂₃ H ₃₂ O ₇	100	33	472.186 398	C ₂₃ H ₃₃ O ₈ Cl	
420.251 190	C ₂₄ H ₃₆ O ₆	100	0	472.222 783	C ₂₄ H ₃₇ O ₇ Cl		
440.241 020	C ₂₃ H ₃₆ O ₈	100	48	492.212 613	C ₂₃ H ₃₇ O ₉ Cl		
448.209 720	C ₂₄ H ₃₂ O ₈	100	27	500.181 313	C ₂₄ H ₃₃ O ₉ Cl		
464.241 020	C ₂₅ H ₃₆ O ₈	100	35	516.212 613	C ₂₅ H ₃₇ O ₉ Cl		
506.251 585	C ₂₇ H ₃₈ O ₉	100	34	558.223 178	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₀ Cl		
518.251 585	C ₂₈ H ₃₈ O ₉	100	0	570.223 178	C ₂₈ H ₃₉ O ₁₀ Cl		

3 结论

(1) 紫外/氯高级氧化技术易去除 dEfOM 中的芳香结构化合物,且大部分物质只是发生了转化而非矿化. 二维相关同步荧光光谱的分析结果表明, dEfOM 中的荧光组分主要为蛋白质、类富里酸及类腐殖酸. 紫外/氯高级氧化技术可以有效破坏 dEfOM 中的这些荧光基团,且蛋白质比富里酸先发生反应.

(2) 两个污水处理厂二级出水中 dEfOM 的分子组成主要为 CHO、CHOS 和 CHON 类物质,其物质类别主要为高度不饱和类及酚类物质、多酚类物质和脂肪类物质. 紫外/氯处理会使部分 CHOS 类物质发生降解并生成部分 CHO 类物质,该过程易使高度不饱和类及酚类物质向脂肪类物质转化. 此外, dEfOM 在紫外/氯处理过程中易发生一定的加氧反应,该过程优先去除 dEfOM 中的大分子不饱和及还原性物质,并生成小分子饱和及氧化性物质.

(3) 紫外/氯处理后,三卤甲烷和卤乙酸的浓度均明显提高, dEfOM 中含氯物质的数量也明显增加. 在紫外/氯处理后的二级出水中分别检测到 255 和 133 种 Cl-BPs, 这些 Cl-BPs 主要为 CHOCl 和 CHONCl 类物质. 通过对 Cl-BPs 的前体物的鉴别,共发现了 12 对基于亲电取代和 43 对基于加成反应的前体物-反应产物对.

参考文献:

- [1] Geng C X, Cao N, Xu W, *et al.* Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (21): 12642-12648.
- [2] 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.
- [3] Miklos D B, Remy C, Jekel M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment- A critical review [J]. *Water Research*, 2018, **139**: 118-131.
- [4] Chuang Y H, Szczuka A, Shabani F, *et al.* Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse [J]. *Water Research*, 2019, **152**: 215-225.
- [5] Guo K H, Wu Z H, Yan S W, *et al.* Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: kinetics, radical mechanism and energy requirements [J]. *Water Research*, 2018, **147**: 184-194.
- [6] Sun J L, Kong D Z, Aghdam E, *et al.* The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 870-879.
- [7] Wang W L, Zhang X, Wu Q Y, *et al.* Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity [J]. *Water Research*, 2017, **124**: 251-258.
- [8] Yang X, Sun J L, Fu W J, *et al.* PPCP degradation by UV/chlorine treatment and its impact on DBP formation potential in real waters [J]. *Water Research*, 2016, **98**: 309-318.
- [9] 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.
- [10] Gao Z C, Lin Y L, Xu B, *et al.* Effect of UV wavelength on humic acid degradation and disinfection by-product formation during the UV/chlorine process [J]. *Water Research*, 2019, **154**: 199-209.
- [11] Chuang Y H, Chen S, Chinn C J, *et al.* Comparing the UV/monochloramine and UV/free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/hydrogen peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (23): 13859-13868.
- [12] Gao Y Q, Zhang J, Li C, *et al.* Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes [J]. *Chemosphere*, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125325.
- [13] Cheng S S, Zhang X R, Yang X, *et al.* The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (4): 1806-1816.
- [14] Kong X J, Wu Z H, Ren Z R, *et al.* Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO·)-mediated transformation pathways and toxicity changes [J]. *Water Research*, 2018, **137**: 242-250.
- [15] Li M, Chen Z Q, Wang Z Z, *et al.* Investigation on degradation behavior of dissolved effluent organic matter, organic micropollutants and bio-toxicity reduction from secondary effluent treated by ozonation [J]. *Chemosphere*, 2019, **217**: 223-231.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [17] 薛爽, 赵庆良, 魏亮亮. 氯化对二级处理出水中溶解性有机物结构的影响 [J]. *环境科学*, 2008, **29** (4): 925-930.
- [18] Xue S, Zhao Q L, Wei L L. Effect of chlorination on the structure of dissolved organic matters in secondary effluent [J]. *Environmental Science*, 2008, **29** (4): 925-930.
- [18] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, **48** (1): 59-68.
- [19] Chen W, Teng C Y, Qian C, *et al.* Characterizing properties and environmental behaviors of dissolved organic matter using two-dimensional correlation spectroscopic analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (9): 4683-4694.
- [20] Tseng L Y, Gonsior M, Schmitt-Kopplin P, *et al.* Molecular characteristics and differences of effluent organic matter from parallel activated sludge and integrated fixed-film activated sludge

- (IFAS) processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(18): 10277-10284.
- [21] Zhang B L, Shan C, Hao Z N, *et al.* Transformation of dissolved organic matter during full-scale treatment of integrated chemical wastewater; Molecular composition correlated with spectral indexes and acute toxicity [J]. *Water Research*, 2019, **157**: 472-482.
- [22] Zhang X R, Li W G, Blatchley III E R, *et al.* UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-product reduction: Comparison with chlorination [J]. *Water Research*, 2015, **68**: 804-811.
- [23] Hua Z C, Li D, Wu Z H, *et al.* DBP formation and toxicity alteration during UV/chlorine treatment of wastewater and the effects of ammonia and bromide [J]. *Water Research*, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116549.
- [24] Li X C, Ma J, Liu G F, *et al.* Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7342-7349.
- [25] 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].
- [26] Cheng S, Wu Y P, Young T R, *et al.* Rapid determination of trace haloacetic acids in water and wastewater using non-suppressed ion chromatography with electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142297.
- [27] Stubbins A, Spencer R G M, Chen H M, *et al.* Illuminated darkness: molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1467-1477.
- [28] Yang M T, Zhang X R, Liang Q H, *et al.* Application of (LC/)MS/MS precursor ion scan for evaluating the occurrence, formation and control of polar halogenated DBPs in disinfected waters: a review [J]. *Water Research*, 2019, **158**: 322-337.
- [29] 向红, 吕锡武. 饮用水中卤乙酸致癌性的研究进展 [J]. *安全与环境工程*, 2008, **15**(1): 17-21.
Xiang H, Lü X W. Study advance on carcinogenicity of haloacetic acids in drinking water [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2008, **15**(1): 17-21.
- [30] Hur J, Jung K Y, Jung Y M. Characterization of spectral responses of humic substances upon UV irradiation using two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Water Research*, 2011, **45**(9): 2965-2974.
- [31] Hu B, Wang P F, Wang C, *et al.* Investigating spectroscopic and copper-binding characteristics of organic matter derived from sediments and suspended particles using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional fluorescence/FTIR correlation analyses [J]. *Chemosphere*, 2019, **219**: 45-53.
- [32] Noda I. Techniques useful in two-dimensional correlation and codistribution spectroscopy (2DCOS and 2DCDS) analyses [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, **1124**: 29-41.
- [33] Hao Z N, Shi F Q, Cao D, *et al.* Freezing-induced bromate reduction by dissolved organic matter and the formation of organobromine compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(3): 1668-1676.
- [34] Bader T, Schulz W, Kümmerer K, *et al.* LC-HRMS data processing strategy for reliable sample comparison exemplified by the assessment of water treatment processes [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, **89**(24): 13219-13226.
- [35] Varanasi L, Coscarelli E, Khaksari M, *et al.* Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-based advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2018, **135**: 22-30.
- [36] Gribble G W. The diversity of naturally produced organohalogenes [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(2): 289-297.
- [37] Lavonen E E, Gonsior M, Tranvik L J, *et al.* Selective chlorination of natural organic matter; identification of previously unknown disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(5): 2264-2271.
- [38] Phungsai P, Kurisu F, Kasuga I, *et al.* Molecular characterization of low molecular weight dissolved organic matter in water reclamation processes using Orbitrap mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2016, **100**: 526-536.
- [39] Karanfil T, Krasner S W, Westerhoff P, *et al.* Disinfection by-products in drinking water: occurrence, formation, health effects, and control [M]. Washington: American Chemical Society, 2008. 36-50.
- [40] Xiang Y Y, Fang J Y, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process [J]. *Water Research*, 2016, **90**: 301-308.
- [41] Wu Z H, Fang J Y, Xiang Y Y, *et al.* Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: kinetics and transformation pathways [J]. *Water Research*, 2016, **104**: 272-282.
- [42] Bulman D M, Remucal C K. Role of reactive halogen species in disinfection byproduct formation during chlorine photolysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(15): 9629-9639.
- [43] Minakata D, Kamath D, Maetzold S. Mechanistic insight into the reactivity of chlorine-derived radicals in the aqueous-phase UV-chlorine advanced oxidation process: quantum mechanical calculations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(12): 6918-6926.

CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	(3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i>	(3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin	(3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i>	(3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i>	(3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i>	(3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-rui, <i>et al.</i>	(3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i>	(3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i>	(3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i>	(3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i>	(3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i>	(3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>	(3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i>	(3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i>	(3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i>	(3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i>	(3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi	(3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo	(3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i>	(3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i>	(3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan	(3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i>	(3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i>	(3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai	(3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i>	(3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i>	(3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i>	(3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i>	(3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i>	(3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i>	(3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i>	(3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i>	(3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i>	(3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i>	(3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i>	(3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i>	(3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i>	(3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	(4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i>	(4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i>	(4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i>	(4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i>	(4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i>	(4061)