

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

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

南京工业区分冬季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析	刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 师远哲, 林旭 (1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性	梁静舒, 安俊琳, 王红磊, 张玉欣, 王俊秀, 施双双, 王潇 (1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素	高元官, 张凯, 王体健, 陈志明, 耿红, 孟凡 (1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃	金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 郑煌, 胡天鹏, 孙焰, 丁洋, 李绘, 张泽洲, 祁士华 (1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征	段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 谭吉华, 胡京南, 柴发合 (1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征	梁云平, 张大伟, 林安国, 马召辉, 郭晓东 (1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 高定, 朱彦莉, 陈同斌, 聂二旗 (1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性	姜理英, 张迪, 郭海倩, 缪晶晶, 陈怡伶, 李慧 (1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析	武媛媛, 李如梅, 彭林, 端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲 (1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例	姚静波, 王明新, 齐今笛, 孙向武, 张文艺 (1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系	董小芳, 邓黄月, 张彦, 朱志鹏, 王琳, 郑祥民, 周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响	张允华, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远 (1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价	张秋秋, 潘申龄, 刘伟, 张昱, 安伟 (1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估	王阳, 徐明芳, 耿梦梦, 黎明, 陈耕南 (1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险	张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 赵晓辉, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素	孙语嫣, 白莹, 苏荣国, 石晓勇 (1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制	肖晓, 何小松, 高如泰, 席北斗, 张慧, 黄彩红, 李丹, 袁志业 (1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用	李立青, 胡楠, 刘雨情, 涂声亮, 陈华超 (1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响	陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华 (1889)
NO ₃ ⁻ -N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响	姜应和, 李瑶, 张莹, 张翔凌 (1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响	李薛晓, 程思超, 方舟, 李先宁 (1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响	丁为俊, 于立亮, 陈杰, 成少安 (1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响	刘海龙, 付晶森, 郭雪峰, 柴建恬, 张忠民 (1918)
紫外线和次氯酸钠对 <i>Escherichia coli</i> 和 Poliovirus 的消毒作用	徐丽梅, 张崇森, 王晓昌, 吉铮, 周进宏 (1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用	王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣 (1936)
树脂基纳米钛铝氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟	陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 姚远, 徐炎华 (1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响	朱培颖, 李大鹏, 于胜楠 (1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律	桑浪涛, 石烜, 张彤, 付博文, 金鹏康 (1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋	周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华 (1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性	金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 李岩, 周立辉 (1982)
Fe ⁽⁰⁾ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素	吕永涛, 刘婷, 曾玉莲, 孙婷, 张瑶, 王磊 (1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较	李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 王博, 姚倩, 卓杨 (1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响	范军辉, 郝瑞霞, 朱晓霞, 万京京, 刘思远, 王丽沙 (2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析	杨波, 徐辉, 冯修平, 李方, 田晴, 马春燕 (2021)
喹啉降解菌 <i>Ochrobactrum</i> sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用	徐伟超, 吴翠平, 张玉秀, 张琪, 张怡鸣 (2030)
锰氧化菌 <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制	万文结, 薛芷筠, 张泽文, 何冬兰 (2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析	许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 王斌, 胡碧波 (2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落	曹知平, 吴静, 左剑恶, 王晓璐, 王翀, 王广启, 王凯军, 钱易 (2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征	秦红, 任庆水, 杨文航, 李昌晓 (2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素	田琳琳, 朱波, 汪涛, 赵原, 董宏伟, 任光前, 胡磊 (2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N ₂ O 排放的影响	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 陈春兰, 王娟, 魏文学, 李勇 (2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N ₂ O 的排放特征	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征	熊瑛, 王龙昌, 杜娟, 赵琳璐, 周泉, 张赛 (2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测	孙慧, 郭治兴, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 毕如田, 杨静 (2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价	张鹏岩, 康国华, 庞博, 郭依, 何坚坚, 秦明周 (2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响	王青清, 蒋珍茂, 王俊, 魏世强 (2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征	李秋言, 赵秀兰 (2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用	吴志娟, 毕二平 (2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制	王彤彤, 马江波, 曲东, 张晓媛, 郑纪勇, 张兴昌 (2161)
牛粪源蛭蚱及其生物炭对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 的吸附特性	杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 沈旭阳, 陈思远, 陈可乐, 坎吉汗·木沙拉, 张杭君, 丁颖 (2172)
C ₃ N ₄ /BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制	鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 史宇滨, 万先凯, 史惠祥 (2182)
《环境科学》征稿简则 (2020) 《环境科学》征订启事 (2035) 信息 (1782, 1798, 1827)	

臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响

刘海龙¹, 付晶森¹, 郭雪峰¹, 柴建恬¹, 张忠民²

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 太原市环境监测中心站, 太原 030002)

摘要: 研究臭氧在纯水和混凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中残余浓度的变化; 采用差异吸收分析(differential absorbance, DA)、三维荧光(three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy, 3D-EEM)和气相色谱(gas chromatograph, GC)、总有机碳分析(total organic carbon analyser, TOC)等研究水体有机物(富里酸)光谱特征、有机物和消毒副产物(DBPs)生成量在预臭氧、预臭氧-混凝(POC)以及臭氧-混凝联用(OC)后的差异; 研究臭氧和混凝联合作用对有机物氧化程度及其对DBPs生成的影响。结果表明POC与OC作用存在明显差别, 臭氧与混凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ 存在交互作用。交互作用主要体现在: ①臭氧-混凝联用时臭氧降解速率加快; 且臭氧降解中自由基产量相对增加。当臭氧投量 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Al^{3+} 含量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 自由基捕获量比单独臭氧分别高15.2%和23.9%。②联用和预臭氧-混凝对有机物反应的差异, 体现在OC有机物去除率低于POC, 二者对有机物的反应途径不同; 进而导致有机物与消毒剂反应的差异以及DBPs生成的差异。联用对DOC的去除能力明显强于单独臭氧和单独混凝, 但弱于预氧化-混凝。当 O_3 浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Al^{3+} 为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时POC处理后二氯乙酸生成势(DCAAFP)和三氯乙酸生成势(TCAAFP)分别为 $47\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 三氯甲烷生成势(CFFP)为 $97.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 较原水分别降低51%、64.6%和41.5%; 而相应臭氧-混凝处理后DCAAFP和TCAAFP分别为 $48.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CFFP为 $117.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 较原水分别降低49.6%、63%和29.5%。同等臭氧投量下, 增加混凝剂的剂量, POC和OC处理效果的差异进一步扩大。为保证用水安全和处理效率, 臭氧和混凝联用时对臭氧的浓度、投加位置、混凝剂的种类等都需要进一步的研究论证, 慎重选择。

关键词: 臭氧; 预臭氧; 混凝; 消毒副产物; 三维荧光

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1918-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201607233

Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters

LIU Hai-long¹, FU Jing-miao¹, GUO Xue-feng¹, CHAI Jian-tian¹, ZHANG Zhong-min²

(1. School of Environmental and Resource Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Taiyuan Environment Detection Central Station, Taiyuan 030002, China)

Abstract: Variations of residual ozone concentration in pure water and $Al_2(SO_4)_3$ solution were studied. The spectral characteristics, contents of organic compounds and disinfection by products (DBPs) yields in preozonated, preozonated coagulated (POC) and ozonated combined coagulated (OC) waters were detected by differential absorbance (DA), three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (3D-EEM), GC and TOC. The purpose of the work was to investigate the effects of ozonation combined with coagulation on their oxidation extents of organic matter and the production of DBPs. Studies showed that there were remarkable differences between the two processes, POC and OC, which proved the existence of joint interaction of ozone and coagulant. The joint interaction involved the following aspects. ① Decomposition rate of ozone was improved; and the free radical production was increased during OC compared with POC. Comparing to ozone alone, 15.2% and 23.9% more radical capture with ozone $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Al^{3+} $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ were detected. ② The difference of OC and POC was found in that organic matter removal of OC was lower than that of POC. The pathways of OC and POC showed difference, which resulted in differences of reaction between organic matter and disinfectant, as well as yields of DBPs. OC removed UV_{254} and DOC more efficiently than single ozonation or single coagulation; but less efficiently than POC. DCAAFP (Dichloroacetic acid formation potential) and TCAAFP (Trichloroacetic acid formation potential) were $47\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively after treatment by POC with O_3 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and Al^{3+} $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and chloroform formation potential (CFFP) was $97.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which were 51%, 64.6% and 41.5% respectively lower than those in the raw water. Under the same dose conditions, DCAAFP, TCAAFP and CFFP after OC were $48.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $21.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $117.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, which were 49.6%, 63% and 29.5% lower than those in raw water. The difference between the efficiencies of POC and OC would be enlarged with increase of coagulant dose under the same ozone dose. Considering its safety and efficiency, the ozone dosage, adding spot and coagulant species must be taken into account when combined treatment of preozonation and coagulation is used; further investigations are also needed.

收稿日期: 2016-07-31; 修订日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179099/E090301); 山西省科技攻关项目(20110321021-01, 20140313003-3); 山西省重点研发计划项目(201603D321007); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(2014); 山西省回国留学人员科研资助项目(2015-004)

作者简介: 刘海龙(1971~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水处理机制及应用技术, E-mail: hliu827@aliyun.com

Key words: ozone; preozonation; coagulation; disinfection by-products (DBPs); three dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (3D-EEM)

臭氧和混凝联用对 DBPs (disinfection by-products) 多环节控制,成为极具发展潜力的饮用水安全保障主流工艺之一^[1~4]。如何在臭氧存在条件下,有效发挥混凝对胶体颗粒物、有机物等的分离作用以及发挥臭氧对微生物灭活、有机物改性和矿化等作用,控制有害物质的生成,实现二者的有机匹配是决定处理效果和安全性的关键。臭氧作为预氧化工艺对混凝有复杂的影响,此类报道很多^[2~7]。在许多研究中指出臭氧强化常规混凝分离工艺能有效降低 DBPs 生成量的同时^[2~4],也有报道指出,增设臭氧处理后出厂水 DBPs 升高或致突变性增强^[4~6]。之所以出现这样矛盾的结论,水质的差别无疑是其中重要的原因^[2~7];但此外,臭氧在混凝剂存在时二者之间可能发生的交互作用可能是形成这种差异的重要原因之一。近来很多研究表明^[8~10],氧化铝作为催化剂在臭氧氧化中发挥作用。水合氧化铝与铝基混凝剂水解过程中的某些产物或中间产物存在相似性,这些形态的铝会否影响到臭氧作用过程却不得而知。在现有工艺中,预臭氧过程中臭

氧和混凝投药阶段时间间隔一般不超过 1~15 min,臭氧半衰期根据水质情况在几 min 到几十 min 之间^[6,11~13],臭氧和混凝剂之间极有可能发生交互作用,影响对水中有机物的降解方式和效果,进而对消毒副产物构成及水质安全性造成影响。对此交互作用的机制及其对安全性的影响尚鲜见报道。

针对以上问题,本文研究臭氧在纯水和混凝剂[以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为例]溶液中残余浓度和自由基捕获量的变化;研究臭氧与混凝剂的接触水平以及臭氧-混凝交互作用的表现,水体有机物(富里酸)光谱特征、有机物和 DBPs 含量在预臭氧、预臭氧-混凝以及臭氧-混凝联用后的差异;研究臭氧-混凝联合作用对有机物氧化程度及其对 DBPs 生成的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

实验用水配置:以富里酸(分析纯,上海伊卡生物技术有限公司)作为有机物,用自来水配置水样。其理化指标见表 1。

表 1 水样水质

Table 1 Characteristics of synthesized water

指标	浊度/NTU	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	TOC/mg·L ⁻¹	硬度/mg·L ⁻¹	pH
数值	4.8	0.135 2	6.72	169	7.08

色谱分析用 MTBE、甲醇为色谱纯,硫酸为优级纯,所用其他药剂均为分析纯。

双通道臭氧发生器(格力特公司);2100N 型台式浊度仪(哈希公司);紫外分光光度计(Cary 50 Bio, Varian);总有机碳分析仪(TOC-VCPH, 日本岛津);ZR4-6 混凝实验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司);气相色谱分析仪(GC2010),ECD 检测器,Column(岛津 RTX-1, 30m×0.32mm×0.25 μm)。

1.2 实验方法

臭氧在水中残留量测定:臭氧由自制双通道臭氧发生器产生,原料气为氧气。用超纯水充臭氧制备臭氧水,并及时测定臭氧浓度;纯水、水样中通入一定量臭氧水后,测定不同时间后水中臭氧含量;在加入同样量臭氧的水样中投加一定量混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,测定不同时间后水中臭氧含量。臭氧残留量实验中部分水样用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液缓冲 pH 值。为尽可能减少对实验结果的影响,相

应的未加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的对照水样也投加了相当量的缓冲液。

臭氧处理:制取臭氧水并对水样进行定量投加,同时臭氧浓度采用碘量法测定^[14,15]。预臭氧水样投加臭氧水反应 10 min,以超纯氮气吹脱 10 min 后混凝处理;臭氧-混凝联用水样为投加臭氧水后立即投入定量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝后取沉后水以超纯氮气吹脱 10 min 后取样,做相关分析。

混凝实验:混凝采用烧杯实验,以硫酸铝为混凝剂。水样的体积为 1 000 mL,采用 ZR4-6 混凝实验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司),进行混凝实验。混凝条件为:快速(200 r·min⁻¹)搅拌 2 min,慢速(60 r·min⁻¹)搅拌 15 min;静置沉淀 30 min 后取样测定相关指标。对水样进行臭氧氧化实验(反应温度控制在 20℃±1℃),取样测定溶解性有机碳(DOC)、3D-EEM 荧光光谱、紫外扫描光谱等。

采用臭氧-混凝联用(OC,臭氧与混凝剂同时投

加,使得两者充分接触)和预臭氧-混凝(POC,投臭氧充分预氧化反应 8 h 后,待臭氧消耗完毕后投加混凝剂)两种工艺处理水样,以模仿臭氧与混凝剂充分接触和完全不接触两种极端情况,研究臭氧混凝交互作用对氧化、混凝效果和 DBPs 生成的影响。

文中 $Pa-b$ 表示预臭氧 $a \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后 $b \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Al^{3+} 混凝处理, $a-b$ 表示 $a \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧与 $b \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Al^{3+} 混凝处理。

1.3 分析方法

自由基的测定采用水杨酸捕获乙醚萃取分光光度法^[13]检测。

三维荧光分析 3D-EEM (Cary) 扫描记录 40 个发射光谱,在 220 ~ 415 nm 的激发光用每 5 nm 的间隔连续扫描。发射波长设置在 300 ~ 600 nm 间,增量为 1 nm。狭缝宽度 5 nm,扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过扣去纯水空白来校正拉曼散射。在发射波长一倍和两倍于激发波长的紧邻位置,用缺失值替代荧光强度数值,以去除高强度的瑞利散射^[16]。

以 NaClO 为消毒剂,参照文献[14]测定消毒副产物 DBPs 生成势。DBPs 测定采用气相色谱法。气相色谱分析仪 (GC2010),ECD 检测器,Column (岛津 RTX-1, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。测试一般做 3 次重复,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 臭氧在混凝剂存在下的变化

2.1.1 臭氧浓度变化

用超纯水制取臭氧水,测定其浓度;将其分为几份,每份 100 mL。臭氧水中同时投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,投量分别为 0、5、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (此时 pH 值分别为 6.65、4.39 和 4.01),于 0、5、10、15、20、25、30

min 时测定臭氧浓度。另用超纯水制取臭氧水,以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ ($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为缓冲液, pH 为 7.01,同样做上述实验。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 选定为 1 ~ 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以避免水中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 出现明显沉淀。

总体上各水样中臭氧浓度都随着时间下降。纯水中溶解 $8.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧时,随着时间的延长,臭氧浓度逐渐缓慢降低。加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的水样中臭氧浓度比纯水中臭氧降解速率快,且随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度增大而加快;30 min 后 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,臭氧浓度分别为 3.61 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 3.24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,明显低于纯水中臭氧 ($6.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。此时样品中 pH 值分别为 3.97 和 3.74; pH 值的变化或许是导致臭氧降解速率变化的原因之一^[11,16]。

为排除 pH 值的影响,在缓冲后的纯水中重复上述实验。与文献[11,16]报道不同,有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 存在条件下经缓冲 (pH 7.01) 的纯水中臭氧降解趋势与纯水 (pH 6.65) 中差异不大。水样中含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 1 ~ 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出现少量细微絮体,反应中未出现明显沉淀;臭氧降解速率较快。当 pH 值为中性时,水中 OH^- 离子可能导致臭氧降解较快 (图 1)。另一方面,严格意义上讲,在该 pH 值下, Al^{3+} 离子几乎不存在; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在水中快速水解,可能形成 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及铝的低聚态、多聚态如 Al_7 、 Al_{13} 、 Al_{30} 等多种水解聚合形态。这些形态的铝可能对臭氧降解产生影响。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投量为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时原浓度为 $8.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧,在 30 min 时残余浓度分别为 4.89 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 4.63 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 分别比同样条件下单独使用臭氧时残余臭氧浓度低 28.5% 和 32.3%。30 min 时,测定水样 pH 值未发生明显变化 (6.93 ~ 6.98); 表明臭氧与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 存在交互作

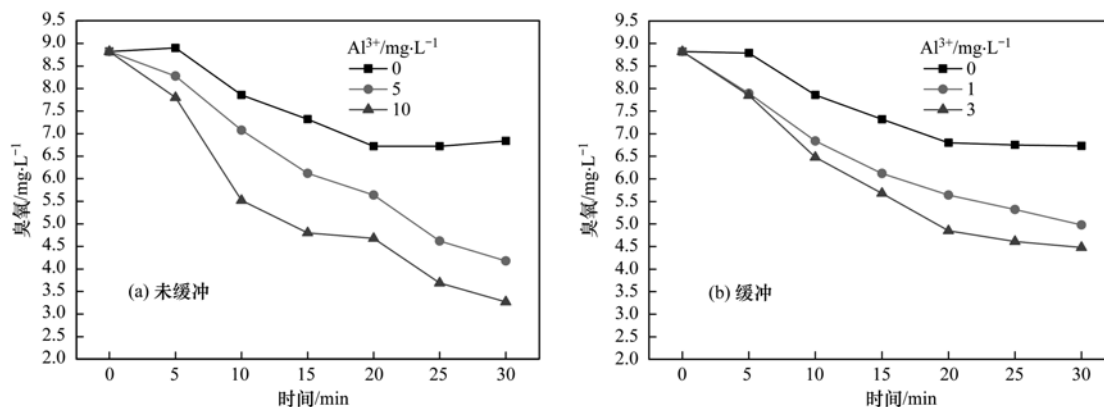


图 1 臭氧残留量

Fig. 1 Residual concentrations of ozone in water samples

用,导致臭氧降解速率加快。有报道指出^[17],氧化铝表面在水环境中对臭氧降解没有贡献,似与上述结果不一致。但 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在相应 pH 条件下水解产物有多种形态,性能差异大,或许是这种差异的原因之一。

2.1.2 自由基捕获量

纯水缓冲(pH 7.01)后用水杨酸捕获法^[13]测定的自由基数据表明:单独使用臭氧和臭氧-混凝剂联用都能产生自由基,且臭氧与硫酸铝作用改变了自由基捕获量。当臭氧投量 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+} 含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,自由基捕获量比单独臭氧分别高 15.2% 和 23.9%。

上述结果(图 1、图 2)表明铝离子与臭氧作用导致臭氧降解速率加快,反应中自由基生成量增加。结合同等条件下臭氧降解数据,臭氧和硫酸铝发生交互作用导致臭氧的降解加快,更多自由基的形成是臭氧降解加快的主要途径之一。臭氧在硫酸铝存在下的其他降解产物及其产量有待进一步研究。

自由基是臭氧对有机物氧化降解的途径之一。

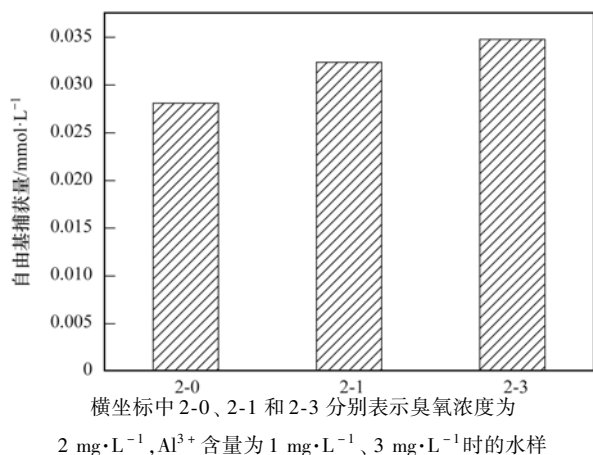


图 2 自由基捕获量

Fig. 2 Capture of free radicals

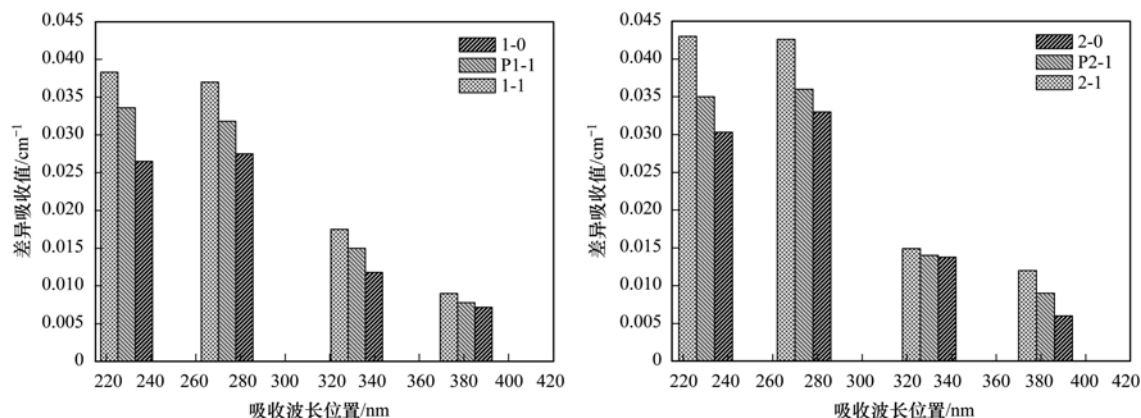


图 3 臭氧-混凝交互作用与预臭氧-混凝 DA 对比

Fig. 3 Differential absorbance comparison of ozone-coagulant joint treatment and preozonation-coagulation

与臭氧自身相比,自由基氧化能力强,对有机物氧化几乎没有选择性,反应速度快。因而臭氧混凝交互作用中,有机物氧化程度、矿化能力有可能增强,氧化速率也加快。另一方面,臭氧混凝交互作用可能引起有机物氧化途径和产物的变化,进而影响后续 DBPs 的生成。

2.2 POC 与 OC 处理有机物差异分析

2.2.1 紫外差异吸收(DA)分析

对水样做单独臭氧、预臭氧-混凝(POC)和臭氧-混凝联用(OC)处理,处理后水样 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后做紫外可见波长扫描。根据紫外差异吸收(相关系数 $R^2 > 0.995$)分析,臭氧对富里酸作用出现 4 个明显的差异峰(图 3),分别在 (230 ± 1) 、 (273 ± 1) 、 (330 ± 2) 和 $(385 \pm 5) \text{ nm}$ 处。紫外差异吸收尤其以 $(230 \pm 2) \text{ nm}$ 、 $(273 \pm 1) \text{ nm}$ 处最大,且随着臭氧投量的增加 DA 增大;臭氧投量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 230 nm 处的紫外差异吸收值(ΔA_{230})分别为 0.0265 cm^{-1} 和 0.031 cm^{-1} , ΔA_{273} 分别为 0.0275 cm^{-1} 和 0.033 cm^{-1} 。这两个紫外吸收位置被认为主要是酚类、苯环、不饱和醛酮、共轭二烯结构的吸收位置^[18], DA 值大表示水处理过程对该结构造成更大的影响。同时 $(272 \pm 2) \text{ nm}$ 被认为是有机物和余氯化合的结合位置^[18]。对这两个波长紫外吸收结构的破坏,有可能减少消毒副产物前驱物,减少余氯攻击有机物形成消毒副产物的机会;或者改变余氯和有机物反应的方式。 254 nm 紫外吸收被认为是共轭双键以及苯系物的吸收位置,也容易被臭氧等氧化剂氧化破坏。但本研究中 254 nm 位置没有拟合出相应的特征吸收峰,只是有临近的 $(230 \pm 2) \text{ nm}$ 和 $(273 \pm 1) \text{ nm}$ 处吸收峰随臭氧作用明显变化。

对比 POC 和 OC 在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{O}_3$ 和 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}^{3+}$ 时差异紫外吸收结果,二者在 (230 ± 1) 、 (273 ± 1) 、 (330 ± 2) 和 $(385\pm 5)\text{ nm}$ 处存在明显差异; OC 比 POC 对相应紫外吸收结构去除效果更强. 对比结果见表 2.

$\Delta A/A$ 表示相应波长处紫外吸收差异值 ΔA 与

表 2 臭氧-混凝联用和预氧化-混凝处理对紫外吸收值的影响

Table 2 Effects of combined treatment of ozonation-coagulation and preozonation-coagulation on UV absorbance

λ/nm	$\Delta A/\text{cm}^{-1}$					
	1-0	P1-1	1-1	2-0	P2-1	2-1
230	0.026 5	0.033 6	0.038 3	0.031	0.035	0.043
273	0.027 5	0.031 8	0.037	0.033	0.036	0.042 6
330	0.011 8	0.015	0.017 5	0.013 8	0.014	0.014 9
385	0.007 2	0.007 8	0.009	0.006	0.009	0.012

λ/nm	$\Delta A/A/\%$					
	1-0	P1-1	1-1	2-0	P2-1	2-1
230	1.2	15.7	17.9	1.4	16.3	20.0
273	1.8	21.3	24.8	2.2	24.2	28.6
330	1.2	15.3	17.8	1.4	14.2	15.2
385	1.2	12.5	14.5	1.0	14.5	19.3

原水紫外吸光度 A 之比,用以表示结构破坏的相对程度. 混凝剂投量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}^{3+}$ 时, ΔA_{230} 和 ΔA_{273} 最为明显, POC 和 OC 的 $\Delta A_{230}/A_{230}$ 分别为 15.7% 和 17.9% (臭氧投量 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 16.3% 和 20.0% (臭氧投量 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $\Delta A_{273}/A_{273}$ 分别为 21.3% 和 24.8% (臭氧投量 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 24.2% 和 28.6% (臭氧投量 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 这表明 OC 导致 $(230\pm 1)\text{ nm}$ 、 $(273\pm 1)\text{ nm}$ 处吸收的有机结构受到更大程度的改变, 构成联用与预氧化-混凝的主要差别. 这些差别体现联用和预氧化-混凝作用对有机物反应的差异, 或将导致有机物与消毒剂反应以及 DBPs 生成的差异.

有研究认为^[19,20], 某些水体中的有机物 (suwannee river fulvic acid, SRFA), 由于其与铝、铁离子结合在波长 245、280、320 和 440 nm 处存在特征吸收峰. 它们的紫外吸光度差异 (ΔA) 随着铝、铁离子浓度的升高而升高. 尽管本研究所用的富里酸与 SRFA 不同, 但可认为上述波长吸收位置具有类似的化学结构特征. 拟合数据表明 (表 3): 臭氧对有机物作用导致这些波长差异紫外吸收值发生明显变化, $\Delta A/A$ 达到 18.8% ~ 23.9%. 有机物在上述波长吸收结构遭到臭氧破坏, 或将影响后续有机物被混凝去除的效果以及沉后水金属 (如铝、铁等) 残留.

表 3 臭氧对有机物紫外吸光度差异值的影响

Table 3 Effects of ozone on differential UV absorbance of organic matter

项目	臭氧投量 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	ΔA_{245}	ΔA_{280}	ΔA_{320}	ΔA_{440}
DA/cm^{-1}	1.0	0.030 7	0.032 5	0.024 5	0.008 6
	2.0	0.032 8	0.033 8	0.025 7	0.012 8
$\Delta A/A/\%$	1.0	17.6	22.7	22.8	16.0
	2.0	18.8	23.7	23.9	23.9

当有混凝剂参与反应时, 有机物 DA 值随混凝剂投量增加而增大, 且同等投量条件下臭氧-混凝联用的 DA 值大于预氧化-混凝. 这显示出两种可能, 一是混凝剂增强了臭氧对富里酸上述结构的降解作用, 而且程度上臭氧-混凝联用大于预氧化-混凝; 二是 OC 作用导致相关有机物产物更容易通过混凝去除.

2.2.2 3D-EEM 分析

3D-EEM 数据里, 得到有机物分子结构在预臭

氧-混凝、臭氧-混凝联用中变化的丰富信息. 用三维荧光 (3D-EEM) 分析经 0、1.0 和 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧处理及相应臭氧浓度下同时投加 0、1.0、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (以 Al 离子计) 作用后的水样, 部分结果如图 4.

总体上 (图 4), 原水有机物 3D-EEM 图谱在 E_x/E_m 为 220 ~ 280 nm/380 ~ 460 nm 和 320 ~ 370 nm/390 ~ 430 nm 处有较强的荧光. 这两处荧光物质分别为紫外区类富里酸和可见区类富里酸^[19,21].

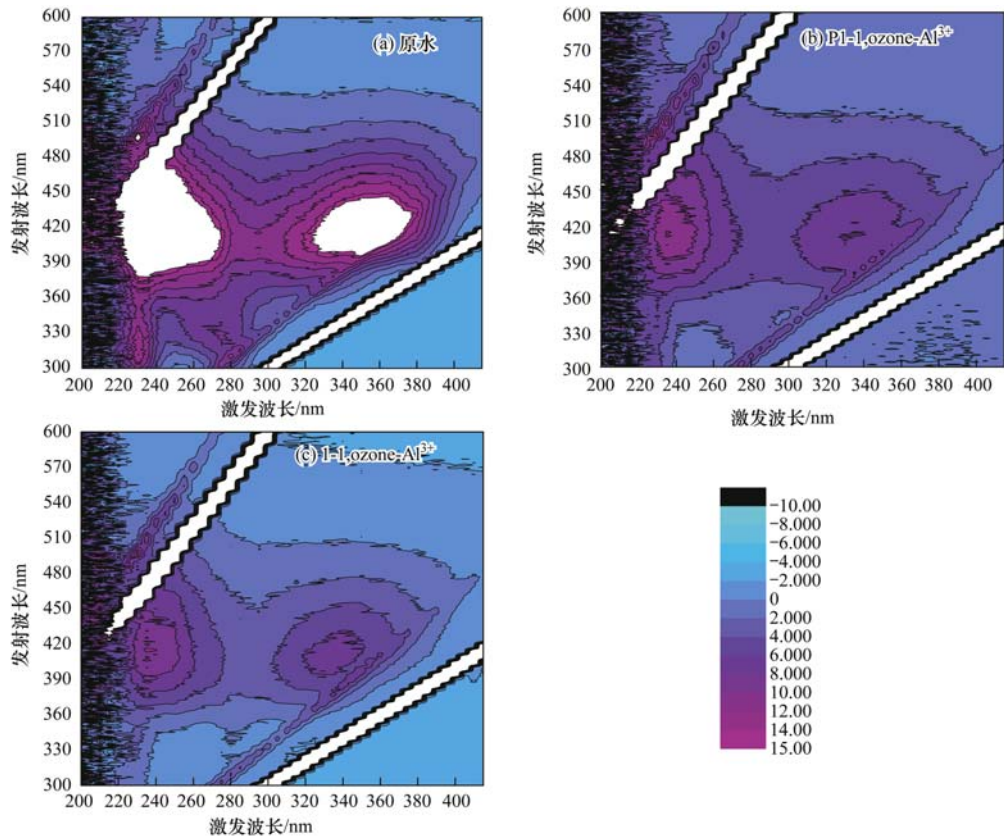


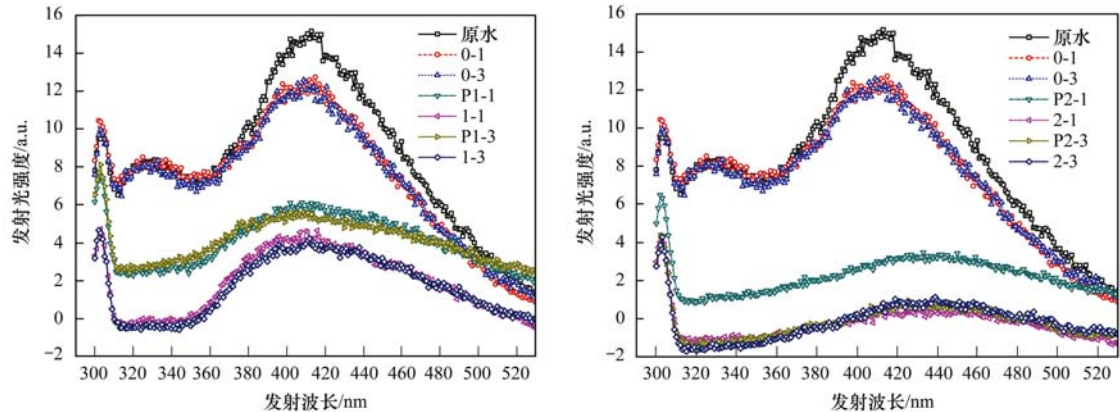
图4 臭氧-混凝交互作用与预臭氧-混凝 3D-EEM 对比

Fig. 4 3D-EEM comparison of ozone-coagulant joint treatment and preozonation-coagulation

预臭氧-混凝后有机物荧光强度整体降低,尤其上述两处荧光明显降低,OC 降低更显著. 这显示 OC 组臭氧与混凝剂的确存在交互作用,更大程度上氧化类富里酸等物质,而这类物质是消毒副产物的重要来源之一[19,22~24].

对比 3D-EEM 图谱,POC 和 OC 处理方式对一些位置的荧光强度变化有明显的差别. 部分结果如图 5. 预臭氧-混凝处理和臭氧-混凝联用处理在 E_x/E_m 为 275/330 nm 和 275/410 nm 荧光强度存在明

显差异,且与臭氧投量之间存在明显的相关性(图 5). 激发波长 275nm 时,尤其是 E_x/E_m 为 275/320~330 nm 位置的荧光,在单独混凝(Al^{3+} 1 mg·L⁻¹、3 mg·L⁻¹)过程中未见明显变化;但预氧化-混凝(O_3 浓度分别为 1 mg·L⁻¹、2 mg·L⁻¹; Al^{3+} 浓度分别为 1 mg·L⁻¹、3 mg·L⁻¹)处理后该位置荧光强度明显降低;相应条件下臭氧-混凝联用效果更加明显,该位置荧光几乎完全被猝灭(O_3 浓度分别为 1 mg·L⁻¹、2 mg·L⁻¹; Al^{3+} 浓度 3 mg·L⁻¹). 275/



其中激发波长为 275 nm

图5 臭氧-混凝交互作用与预臭氧-混凝荧光对比

Fig. 5 Fluorescence intensity comparison of ozone-coagulant joint treatment and preozonation-coagulation

410 nm 荧光强度在混凝后有所下降, Al^{3+} 浓度分别为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时下降程度差别不明显; POC 作用后荧光强度随臭氧剂量大幅下降, OC 作用效果明显强于 POC. 这显示 POC 和 OC 处理对有机物某些结构变化存在重要差异, 证明交互作用确实存在, 交互作用导致对该荧光结构有更强

的降解作用; 其影响的具体细节内容有待进一步深入研究.

2.3 臭氧-混凝联用及预臭氧-混凝效果对比

取 4 份同一水样, 分别采用单独臭氧、单独混凝、预氧化-混凝、臭氧-混凝联用处理, 分别测其浊度和 TOC 以及原水的浊度和 TOC, 结果见表 4.

表 4 指标处理效果

Table 4 Parameters detection after treatment

水样	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{O}_3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度/NTU	$\text{DOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$
原水	0	0	4.37	4.288	0.036
单独臭氧	0	1	4.34	2.956	0.030
	0	2	4.26	3.144	0.024
单独混凝	1	0	2.26	2.772	0.029
	3	0	1.28	2.104	0.027
预氧化-混凝	1	1	2.17	2.388	0.013
	1	2	2.18	2.556	0.009
	3	1	1.17	1.832	0.013
	3	2	1.68	1.872	0.009
	1	1	2.20	2.684	0.011
臭氧-混凝	1	2	2.48	2.696	0.006
	3	1	1.81	1.964	0.011
	3	2	1.98	2.044	0.006

实验中单独臭氧对浊度、 UV_{254} 与 DOC 都有一定程度的去除, 但 DOC 去除率并不随着臭氧剂量的升高上升. 单独混凝对浊度、 UV_{254} 与 DOC 都有较好的去除效果, 且随着混凝剂剂量的升高去除率上升; 当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (以 Al^{3+} 计) 剂量为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 由原水的 0.036 cm^{-1} 降到 0.027 cm^{-1} . POC 对浊度、 UV_{254} 与 DOC 都有较强的去除能力; 明显强于单独混凝和单独臭氧, 在混凝剂和臭氧剂量分别为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DOC 的浓度下降到 $1.872 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 显著低于相同剂量单独臭氧 ($3.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和单独混凝 ($2.104 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); UV_{254} 下降到 0.009 cm^{-1} , 显著低于相同剂量单独臭氧 (0.024 cm^{-1}) 和单独混凝 (0.027 cm^{-1}). 预臭氧-混凝去除 DOC 的效果强于臭氧-混凝联用的效果, 如混凝剂和臭氧剂量分别为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 二者 DOC 分别为 $1.872 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.044 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 但 UV_{254} 则相反, 分别为 0.009 cm^{-1} 和 0.006 cm^{-1} . 这显示上述两种处理出现明显差异, POC 更多地体现在 DOC 分离去除, 而 OC 则体现在对有机物结构尤其是对 UV_{254} 结构的破坏上.

2.4 DBPs 生成量

水样中不含有溴离子, 未测得含溴 DBPs. DBPs 中测得 CF (chloroform, CF)、TCAA (trichloroacetic

acid, TCAA)、DCAA (dichloroacetic acid, DCAA) 和 MCAA (monochloroacetic acid, MCAA), 其中 MCAA 含量非常低, 因而对比其他 3 种 DBPs 的含量和变化.

与原水 DBPsFP (disinfection by products formation potential, DBPsFP) 相比, 预臭氧-混凝和臭氧-混凝联用 DBPsFP 都明显下降, 下降幅度在 47% ~ 85.7% 之间; 其中去除率最高的是 TCAAFP (trichloroacetic acid formation potential, TCAAFP), 三氯甲烷生成势 (chloroform formation potential, CFFP) 去除率较低, POC 当 O_3 浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Al^{3+} $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (图 6 中 P1-3) TCAAFP 为 $8.28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 对比臭氧-混凝联用, 预臭氧-混凝对各种 DBPsFP 降低效果都更明显. 例如 POC 当 O_3 浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Al^{3+} $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (图 6 中 1-1、P1-1) DCAAFP (dichloroacetic acid formation potential) 和 TCAAFP 分别为 $47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CFFP 为 $97.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 较原水分别降低 51%、64.6% 和 41.5%. 同样条件下, 臭氧-混凝 DCAAFP 和 TCAAFP 分别为 $48.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CFFP 为 $117.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 较原水分别降低 49.6%、63% 和 29.5%. 同等臭氧投量下, 增加混凝剂的剂量, POC 和 OC 处理效果的差异进一步扩大. 增大臭氧投量,

上述趋势依然存在,只是臭氧在 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除去 CFP 外,其余 DBPsFP 都较 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有不同程度增长. 臭氧投量增加($2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时),并未见其有利于 DBPsFP 的降低;即使后续增加混凝剂投量($\text{Al}^{3+} 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时),也未改善. 可见,较高的臭氧投量对 DBPsFP 的控制不利.

POC 组 DBPsFP 均较 OC 组低,且随着混凝剂投量增加而降低. 臭氧和混凝剂联用时发生交互作用,对臭氧氧化有机物发挥催化作用,产生更多的自

由基,对有机物选择性差. 因而,在实验投量范围内,有机物去除率较低,DBPsFP 较高. 预臭氧过程一方面对有机物选择性反应,破坏了部分有机物与余氯之间反应的位点,减少了 DBPs 的生成;另一方面助凝,提高有机物沉淀分离率,从而减少了有机物残余量,降低了 DBPsFP. 在水处理过程中,使用臭氧处理,未明确限定臭氧与混凝之间的界限导致交互作用发生的程度不同,或是形成目前相关研究报道混乱的主要原因之一.

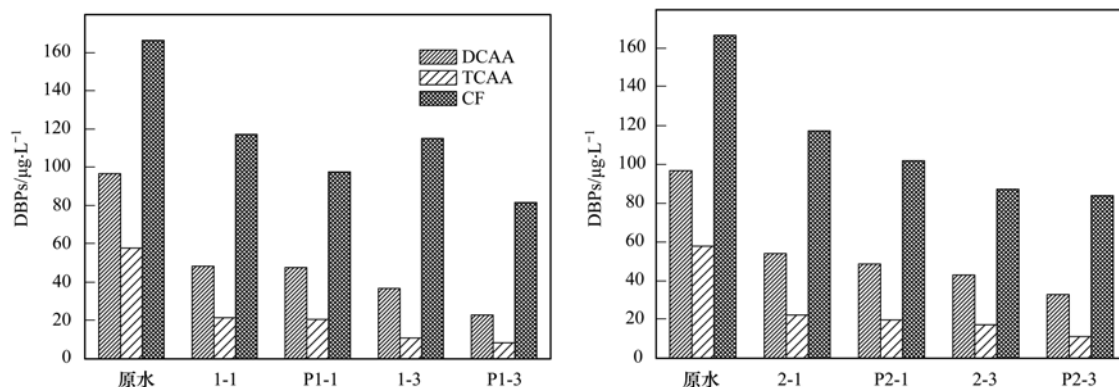


图6 不同处理方式出水 DBPs

Fig. 6 DBPs of effluents after various treatments

3 讨论

本研究中 POC 和 OC 工艺的唯一区别是臭氧和混凝剂接触发生交互作用的可能性. OC 中臭氧和混凝剂及其水解形态以较高的浓度充分接触,提供了二者发生交互作用的可能性. Bulanin 等^[25]通过傅立叶红外光谱法证明臭氧在氧化铝等 Lewis 强酸表面降解形成原子氧. Ernst 等^[9]发现 Al_2O_3 催化臭氧氧化可大幅提高水中琥珀酸的去除率;认为 Al_2O_3 催化机制是臭氧和 Al_2O_3 表面羟基形成氧化性更强的自由基. 混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入水中,发生水解反应形成中间产物和氢氧化铝,实际上氢氧化铝多以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在^[8, 23]. 这样,在 OC 中, Al^{3+} 和 Al_2O_3 可能作为催化剂对臭氧起到催化氧化的作用. 研究证明混凝剂影响臭氧降解速率;臭氧在水中不稳定,与水反应易形成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[9, 14, 26]. 水中杂质对臭氧水溶液的稳定性影响较大,有金属离子 (Al^{3+}) 存在时, O_3 可能更多地产生 $\cdot\text{OH}$. 本文对臭氧在混凝剂存在条件下形成自由基能力的研究证实了这一点. $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位达到 2.8 V ,其氧化作用比臭氧直接氧化更为彻底,不仅能有效去除 DBPs 前驱物,还能促进难降解有机物的去除,降低水中总有机物的含量^[24]. 这些报道

和上述的研究结果都表明联用过程中臭氧和混凝剂及其水解形态之间可能发生交互作用,导致臭氧对有机物降解途径发生一定程度的改变. 联用水样 DOC、DBPsFP 高于预臭氧-混凝水样,而 UV_{254} 却低于后者. 这主要是因为混凝剂水解后对臭氧的催化氧化作用,促进了臭氧对有机物的氧化降解和结构的改变,或对 DBPs 前驱物去除不利.

本研究表明臭氧-混凝剂在较高浓度接触的条件下发生明显的交互作用. 交互作用包括:混凝剂影响臭氧的降解和次级氧化物 $\cdot\text{OH}$ 等的生成;臭氧-混凝交互作用导致的有机物降解、分离途径的变化等. 因而,臭氧与混凝剂及其水解过程的某些形态发生交互作用,将影响氧化、混凝效果及消毒副产物的形成,影响工艺成本和总体效果. 臭氧-混凝交互作用对混凝效果影响的研究是臭氧和混凝配合使用安全性研究中需要重点关注的内容. 此方面的研究对辨析前期大量的关于臭氧强化混凝研究和应用报道中繁杂、矛盾的结论也有一定帮助. 前期臭氧和混凝配合使用的研究大多集中在分析水质特征、臭氧投加量、混凝剂种类、混凝剂剂量等对臭氧强化混凝的效果. 臭氧作用和混凝剂投药之间没有明晰的界限和时间点,得出的结论不够清晰,经常出现矛盾的报道,影响研究工作

的参考价值和推广应用. 在相关的研究中应该明确控制臭氧和混凝剂投药的间隔和残余臭氧的影响, 增强研究结果的可比性, 为进一步研究和应用推广提供更可靠的规律或依据.

水体有机物在 272 nm 处紫外吸收结构被认为是有机物和余氯化合的结合位置^[18, 19], 总有机卤化合物 (TOX) 生成量与这个吸收位置有关, 进而影响 DBPs 生成. 对这个波长紫外吸收结构的破坏, 有可能减少消毒副产物前驱物, 减少余氯攻击有机物形成消毒副产物的机会. 本研究中 OC 和 POC 都引发 (273 ± 1) nm 处结构发生改变, 对 DBPsFP 都有明显去除作用. 但本研究结果与文献[18]的结论仍存在差异. 与 POC 相比, OC 导致 (273 ± 1) nm 处吸收的有机结构受到更大程度的改变, 构成 OC 与 POC 的主要差别. 在现有实验条件下, 尽管 OC 造成 272 nm 附近有机物结构的改变强于相应条件下 POC 的作用效果, 但 DBPsFP 却均高于 POC. 造成这种现象的一种原因可能是被研究有机物成分存在差异. 其次是 272 nm 紫外吸收的研究尚未充分深入, 构成表观 272 nm 吸收的物质成分较为复杂. 在有些场合或水体有机物中该处吸收值的变化不一定能准确预测有机物和余氯形成 TOX 的产量. 该项研究仍有待深入进行.

臭氧和混凝剂之间的一系列交互作用对有机物的降解方式和效率都产生显著影响. 由此, 为保证用水安全和处理效率, 预臭氧和混凝联用时对臭氧的浓度、投加位置、混凝剂的种类等都要做出慎重的选择.

4 结论

(1) 臭氧-混凝联用与预氧化-混凝作用效果存在明显差别, 臭氧与混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 存在交互作用.

(2) 联用过程中的交互作用导致 臭氧降解速率加快; 且臭氧降解中自由基产量相对增加. 当臭氧投量 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+} 含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 自由基捕获量比单独臭氧分别高 15.2% 和 23.9%.

(3) 联用和预氧化-混凝作用对有机物反应的差异, 体现在有机物反应途径、位点和程度发生变化; 进而导致有机物与消毒剂反应的差异以及 DBPs 生成的差异. 臭氧-混凝联用对 DOC 的去除能力明显强于单独臭氧和单独混凝, 弱于预氧化-混凝; 联用后 DBPs 生成量较预氧化-混凝高.

参考文献:

- [1] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**(11): 1655-1664.
- [2] 张金松, 董文艺, 张红亮, 等. 臭氧化-生物活性炭深度处理工艺安全性研究[J]. *给水排水*, 2003, **29**(9): 1-4.
Zhang J S, Dong W Y, Zhang H L, *et al.* Study on drinking water safety of advanced purification by ozonation and biological activated carbon process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2003, **29**(9): 1-4.
- [3] 孔令宇, 张晓健, 王占生. 臭氧-生物活性炭与单独活性炭工艺处理效果比较[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(11): 49-51.
Kong L Y, Zhang X J, Wang Z S. Comparison of performance between O_3 -BAC and GAC processes [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, **22**(11): 49-51.
- [4] 金鹏康, 王晓昌. 水中天然有机物的臭氧氧化处理特性[J]. *环境化学*, 2002, **21**(3): 259-263.
Jin P K, Wang X C. Study on ozonation of aquatic Humic substances [J]. *Environmental Chemistry*, 2002, **21**(3): 259-263.
- [5] Bose P, Bezbaruha B K, Reckhow D A. Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic matter [J]. *Ozone Science & Engineering*, 1994, **16**(2): 89-112.
- [6] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment: application and engineer [M]. Chelsea, Mich: Michigan Lew is Publishers Inc, 1991.
- [7] 金鹏康, 王晓昌, 白帆. 腐植酸臭氧氧化和过氧化氢催化氧化处理特性比较[J]. *环境化学*, 2005, **24**(5): 533-537.
Jin P K, Wang X C, Bai F. Comparison of the characteristics of ozonation and hydrogen peroxide catalytic oxidation on the treatment of humic acids [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, **24**(5): 533-537.
- [8] 周云端, 祝万鹏. Al_2O_3 催化臭氧化处理邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 51-56.
Zhou Y R, Zhu W P. Catalytic oxidation of dimethyl phthalate in aqueous solution by aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(1): 51-56.
- [9] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(1): 15-25.
- [10] Kasprzyk-Hordern B, Raczky-Stanisławiak U, Świetlik J, *et al.* Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62**(3-4): 345-358.
- [11] von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [12] von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1469-1487.
- [13] 贾之慎, 邬建敏, 唐孟成. 比色法测定 Fenton 反应产生的羟自由基 [J]. *生物化学与生物物理进展*, 1996, **23**(2): 184-186.
Jia Z S, Wu J M, Tang M C. Colorimetric determination of

- hydroxyl radicals from Fenton reaction [J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 1996, **23**(2): 184-186.
- [14] 刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 等. 臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3285-3291.
- Liu H L, Guo X F, Wang M H, *et al.* Effects of interaction of ozonation and coagulation on coagulation results [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3285-3291.
- [15] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.) [M]. Washington: APHA, 1998.
- [16] De Vera G A, Stalter D, Gernjak W, *et al.* Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation[J]. *Water Research*, 2015, **87**: 49-58.
- [17] Lin J K, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(2): 157-165.
- [18] Li C W, Korshin G V, Benjamin M M. Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy [J]. *Journal American Water Works Association*, 1998, **90**(8): 88-100.
- [19] Yan M Q, Benedetti M F, Korshin G V. Study of iron and aluminum binding to Suwannee River fulvic acid using absorbance and fluorescence spectroscopy: comparison of data interpretation based on NICA-Donnan and Stockholm humic models[J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5439-5446.
- [20] Gao Y, Yan M Q, Korshin G V. Effects of calcium on the chromophores of dissolved organic matter and their interactions with copper[J]. *Water Research*, 2015, **81**: 47-53.
- [21] 董倩倩, 张艾, 李咏梅, 等. 黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 958-963.
- Dong Q Q, Zhang A, Li Y M, *et al.* Linking optical properties of dissolved organic matter with NDMA formation potential in the Huangpu river[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 958-963.
- [22] Mao Y Q, Wang X M, Yang H W, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination[J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 515-520.
- [23] Sadrmourmohamadi 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.
- [24] 严烈, 徐斌, 高乃云, 等. 饮用水中典型氯化消毒副产物生成模型的研究进展[J]. *净水技术*, 2010, **29**(1): 16-22.
- Yan L, Xu B, Gao N Y, *et al.* Modeling formation of typical chlorination disinfection-by-products (DBPs) in drinking water treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2010, **29**(1): 16-22.
- [25] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. IR spectra of adsorbed ozone[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **101**(2-3): 153-158.
- [26] 区永杰, 方芳, 高乃云, 等. 臭氧及其高级氧化工艺对消毒副产物的控制研究[J]. *给水排水*, 2013, **39**(1): 166-172.
- Qu Y J, Fang F, Gao N Y, *et al.* Research on control of disinfection by-products by ozone and ozone-based advanced oxidation processes [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, **39**(1): 166-172.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuahu, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qi, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper(II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark	JIANG Ying-he, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitrification Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)