

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第8期

Vol.34 No.8

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2006~2009年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析 戴永立,陶俊,林泽健,谢绍东,曹军骥,张仁健(2925)
南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 李用宇,朱彬,安俊琳,高晋徽,夏丽,张祥志,秦玮,汤莉莉(2933)
大气 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测技术的应用研究 程萌田,潘月鹏,王辉,刘全,王跃思(2943)
一种纳米气溶胶发生系统的设计及性能测试 麦华俊,蒋靖坤,何正旭,郝吉明(2950)
焦炉顶和厂区环境中有机碳和元素碳的粒径分布 刘效峰,彭林,白慧玲,牟玲,宋耕芳(2955)
昼夜增温对大豆田土壤 N₂O 排放的影响 胡正华,周迎平,崔海玲,陈书涛,肖启涛,刘艳(2961)
不同土地利用方式下冬季 N₂O 排放及其影响因素 伍延正,张苗苗,秦红灵,侯海军,陈春兰,魏文学(2968)
基于支持向量回归模型的水稻田甲烷排放通量预测研究 陈强,蒋卫国,陈曦,袁丽华,王文杰,潘英姿,王维,刘孝富,刘海江(2975)
夏季黄海和渤海微表层和次表层海水中营养盐的分布特征 王文涛,杨桂朋,于娟,吴冠伟(2983)
氮磷浓度对东海原甲藻优势种群吸附 BDE28 和 BDE47 的影响 汪芳,葛蔚,柴超,孟祥霞(2992)
基于光学分类的太湖水体叶绿素 a 浓度高光谱遥感 孙德勇,周晓宇,李云梅,陈晓玲,黄昌春,龚绍琦(3002)
基于浮游细菌生物完整性指数的河流生态系统健康评价——以滇池流域为例 黄艺,舒中亚(3010)
珠江三角洲城市非点源 COD 影响因素分析及其负荷估算 廖义善,卓慕宁,李定强,郭太龙(3019)
珠江流域河流碳输出通量及变化特征 张连凯,覃小群,杨慧,黄奇波,刘朋雨(3025)
三峡库区兰陵溪小流域养分流失特征 曾立雄,肖文发,黄志霖,王佐庆(3035)
三峡库区消落带典型草本植物淹水浸泡后可溶性有机碳的释放特征 谭秋霞,朱波,花可可(3043)
混合层深度对藻类生长的影响研究 陈洋,杨正健,黄钰铃,张平,刘德富(3049)
伊乐藻-氮循环菌联用对太湖梅梁湾水体脱氮的研究 赵琳,李正魁,周涛,吴宁梅,叶忠香,刘丹丹(3057)
组合型生态浮床对上覆水和沉积物之间氮磷的影响 郑立国,杨仁斌,王海萍,宋建军(3064)
生物炭覆盖对底泥污染物释放的影响 李扬,李锋民,张修稳,吴召富,于辉(3071)
东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异 高磊,陈建耀,柯志庭,王江,杨雪韵,清水裕太(3079)
连环湖牙门气泡沉积物重金属演化 and 污染研究 肖海丰,臧淑英,关莹,刘少军,徐海凤,孙清展,王京京,李苗(3088)
人工湿地净化工业区含非污染降雨径流的效果研究 敬丹丹,王金泉,马邕文,李东亚,王艳,黄明智(3095)
四环素抗性基因在人工湿地中的去除及累积 郑加玉,刘琳,高大文,刘超翔(3102)
不确定节点水量下水质监测点优化选址方法 刘书明,吴雪,欧阳乐岩(3108)
饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素 丁春生,邹邦文,缪佳,傅洋平,沈嘉辰(3113)
漆酶催化氧化水中雌激素的研究 夏青,谢卫平,刘国强,廖云燕,王斌楠,孔德洋,陆隽鹤(3119)
碳纳米管电极电还原降解水中头孢他啶 朱宏,胡翔,李俊峰(3125)
UV-vis 光照下唑类抗菌药氟康唑的光化学反应类型 葛林科,李凯,杨凯,那广水,于春艳,张蓬,姚子伟(3132)
氙灯/TiO₂ 体系下敌草隆光催化降解动力学的研究 阳海,曾健,黎源,阳立平,易兵(3137)
羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究 詹艳慧,林建伟(3143)
乙醇处理对树脂基纳米水合氧化铁结构及其除砷性能的影响 万琪,李旭春,潘丙才(3151)
污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能 刘冰,于鑫,余国忠,古励,赵承美,翟慧敏,李清飞(3156)
短程深度脱氮中试工艺的低温启动和维持 顾升波,王淑莹,彭永臻(3164)
生物活性炭厌氧氨氧化反应器启动过程研究 赖玮毅,周伟丽,何圣兵(3171)
东北三省畜禽养殖类固醇激素排放及其潜在污染风险 刘妹芳,李艳霞,张雪莲,冯成洪,鲁肖飞,杨明,李帷,朱铁群,黄泽春(3180)
淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征 孟晶,王铁宇,王佩,吕永龙(3188)
华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征 易春瑶,汪丙国,靳孟贵(3195)
长期施磷的产量效应及其环境风险评价 颜晓,王德建,张刚,冉景,郑继成(3205)
污灌渠中有机氯农药对沿渠土壤的影响 徐亮,张彩香,刘敏,廖小平,姚林林,李佳乐,向青清(3211)
表面活性剂及其组合洗脱污染土壤中的硫丹 熊佰炼,郑国灿,张进忠,邢曠,徐卫红(3216)
黄土丘陵区不同坡向对土壤微生物生物量和可溶性有机碳的影响 赵彤,蒋跃利,闫浩,黄懿梅,安韶山(3223)
氮素添加对樟树林红壤微生物的影响 郁培义,朱凡,宿少锋,王志勇,闫文德(3231)
医疗废物焚烧炉周边环境介质中二噁英的浓度、同系物分布与来源分析 黄文,张素坤,杜国勇,张漫雯,冯桂贤,任明忠(3238)
固相萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化 郭美霞,巩宗强,李晓军,刘丹,王悦(3244)
改良型固定化 *Pseudomonas oleovorans* DT4 降解四氢呋喃的研究 邵钱,叶杰旭,欧阳杜娟,陈建孟,陈东之(3251)
PCR-DGGE 技术解析固体碳源表面生物膜的微生物群落结构 徐影,仇天雷,韩梅琳,李军,王旭明(3257)
温度对嗜酸性硫杆菌活性和生物成因次生铁矿物形成的影响 宋永伟,赵博文,霍敏波,崔春红,周立祥(3264)
小白菜对外源硝酸盐和亚硝酸盐动态吸收的差异及其机制研究 郭璐,满楠,梁东丽,谢钧宇,刘娟娟(3272)
预处理对打捆麦秸贮存和厌氧生物产沼气的的影响 马慧娟,陈广银,杜静,常志州,叶小梅(3280)
硝酸盐对淡水水生生物毒性及水质基准推导 张铃松,王业耀,孟凡生,周岳溪,于海斌(3286)
生物毒性测试微孔板 MTOXPlate 的分析性能研究 林奕云,张国霞,贺丽苹,孙国萍,许玫英(3294)
两种实验设计研究 DES 和 EV 对 MCF-7 细胞增殖的联合作用 刘倩,雷炳莉,安静,尚羽,钟玉芳,康佳,文育(3303)
中国近海海洋环境多氯联苯(PCBs)污染现状及影响因素 刘敏霞,杨玉义,李庆孝,王俊(3309)
城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品 郑少奎,李晓峰(3316)
生物炭封存技术的研究进展 姜志翔,郑浩,李锋民,王震宇(3327)
饮用水水源地严格管理水质的对策分析——对实行严格水资源管理问题上的看法和建议 傅国伟(3334)
《环境科学》征稿简则(2967) 《环境科学》征订启事(3034) 信息(3063,3136,3194,3302)

污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能

刘冰¹, 于鑫², 余国忠¹, 古励³, 赵承美¹, 翟慧敏¹, 李清飞¹

(1. 信阳师范学院城市与环境科学学院, 信阳 464000; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 3. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044)

摘要: 为探讨城市污水厂二级出水中溶解性有机氮(dissolved organic nitrogen, DON)类化合物的氯化消毒副产物生成潜能及其化学结构变化, 首先测定 DON、溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)、 NH_4^+ -N 和 UV_{254} 等指标以及与氯反应前后 DON 相对分子质量分布, 并采用气相色谱测定消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)质量浓度, 最后应用红外光谱和三维荧光光谱对与氯反应前后的水样进行表征。结果表明, 城市污水厂二级出水中 DON、DOC、 UV_{254} 和 NH_4^+ -N 分别为 $2.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $14.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 15.88 m^{-1} 和 $5.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 与 DON 比值 [$m(\text{DOC})/m(\text{DON})$] 为 $5.85 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, SUVA 为 $1.09 \text{ L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$; 与氯反应后, 小相对分子质量 ($M_r < 6000$) DON 所占比例由 70% 提高到 78%, 大相对分子质量 ($M_r > 20000$) DON 所占比例从 21% 降到 14%, 占较小比例的中等相对分子质量 ($M_r 6000 \sim 20000$) DON 基本不变; 氯化消毒副产物生成潜能中一氯一溴乙腈(BCAN)质量浓度最大为 $6.887 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 三氯乙腈(TCAN)质量浓度最小仅为 $0.217 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 与氯反应前, 水样的红外光谱出现 6 个主要吸收区域分别在 $3500 \sim 3400$ 、 $2260 \sim 2200$ 、 $1700 \sim 1640$ 、 $1500 \sim 1450$ 、 $1150 \sim 1100$ 和 $850 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$; 与氯反应后水样的红外光谱在 $1380 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 和 $600 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ 增加两个吸收区域; 三维荧光光谱证实, 与氯反应前后水样中变化与 3 个主要特征峰有关, 分别代表色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质和富里酸类等物质。

关键词: 城市污水处理厂二级出水; 溶解性有机氮; 消毒副产物; 红外光谱; 三维荧光光谱

中图分类号: X52; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)08-3156-08

Chlorination Characteristic and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater

LIU Bing¹, YU Xin², YU Guo-zhong¹, GU Li³, ZHAO Cheng-mei¹, ZHAI Hui-min¹, LI Qing-fei¹

(1. School of Urban and Environmental Science, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China; 2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to explore the chlorinated disinfection by-product formation potential and chemical structure of dissolved organic nitrogen compounds in municipal wastewater, the water quality parameters, such as DON, DOC, NH_4^+ -N and UV_{254} etc, were determined in the secondary effluent and the molecular weight distribution of the DON was investigated before and after the reaction with chlorine. DBPs were determined by gas chromatography, and the changes of DON were characterized using fourier transform infrared spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectroscopy before and after the reaction with chlorine. The results showed that DON, DOC, NH_4^+ -N and UV_{254} were $2.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $14.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $5.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 15.88 m^{-1} , and $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ and SUVA were $5.85 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ and $1.09 \text{ L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$ in the secondary effluent. After the reaction with chlorine, the proportion of small molecular weight ($M_r < 6000$) DON increased from 78% to 70%, and the proportion of large molecular weight ($M_r > 20000$) DON decreased from 21% to 14%. The medium molecular weight ($M_r 6000 \sim 20000$) DON accounted for a small proportion and was unchanged. Among the DBPs, the concentration of bromochloroacetonitrile was the highest, which was $6.887 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the concentration of trichloroacetonitrile was the lowest, which was only $0.217 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In FTIR spectrum, the dominating bands were at $3500 \sim 3400$, $2260 \sim 2200$, $1700 \sim 1640$, $1500 \sim 1450$, $1150 \sim 1100$ and $850 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ respectively before the reaction, and the $1380 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ and $600 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ bands were the dominating bands in addition to the original absorbing regions after the reaction. 3DEEM revealed that the variation of DON depends intimately on tryptophan protein-like substances, aromatic protein-like substances and fulvic acid-like substances.

Key words: the secondary effluent in municipal wastewater treatment plant; dissolved organic nitrogen (DON); disinfection by-products; FTIR; 3DEEM

收稿日期: 2012-11-22; 修订日期: 2013-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208448); 省部共建黄河中下游数字地理技术教育部重点实验室开放基金项目(CTYR2011006); 信阳师范学院青年骨干教师资助计划项目(120511); 三峡库区生态环境教育部重点实验室访问学者基金项目

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

城市污水处理厂进水中的氮主要包括 NH_4^+ -N、颗粒性有机氮(particulate organic nitrogen, PON)、胶体性有机氮(colloidal organic nitrogen, CON)和DON,氮在污水处理工艺转移途径见图1^[1]。在污水处理中大部分无机氮通过硝化-反硝化作用可以被

去除,PON和CON则通过固液分离加以去除;相比之下,DON在污水处理中却很难被去除^[1]。因此,DON是出水总氮中一个重要组成部分。据报道,城市污水处理厂出水中DON约占总氮的40%~85%^[2,3]。

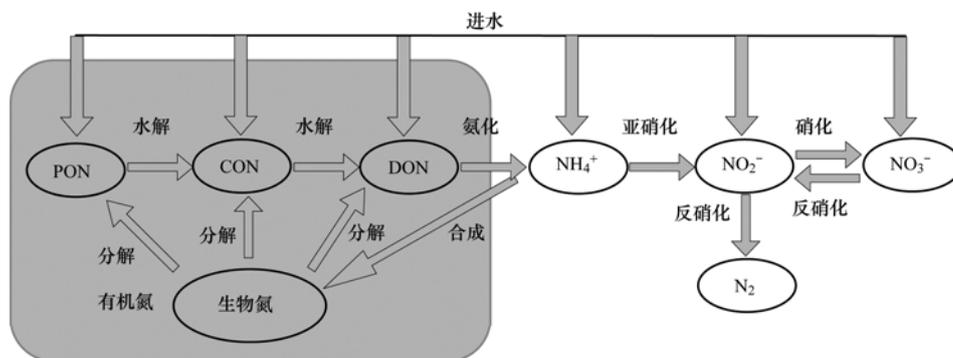


图1 氮在活性污泥处理工艺中的可能转移途径^[1]

Fig. 1 Diagram showing possible N transformation pathways in activated sludge bioreactors

研究发现,城市污水处理厂出水DON中有多种的含氮有机化合物,如尿素、氨基酸、低分子量胺和螯合剂^[4]。但是,出水DON中已经确定的含氮化合物的数量还不到总数量的10%^[4]。城市污水处理厂的出水普遍采用加氯消毒的方式,氯在消毒过程会与有机物发生加成或取代作用等而生成对人体有危害的卤代和非卤代物质,即DBPs^[5]。污水中DON类化合物在氯化消毒过程中,其母体部分碳链和官能团结构被加成、氧化、取代和重构,形成含硝基($-\text{NO}_2$)、腈基($-\text{C}\equiv\text{N}$)、酰胺基($-\text{CO}-\text{NH}_2$)和亚硝胺($-\text{N}=\text{N}=\text{O}$)的卤代和非卤代化合物,即含氮消毒副产物(nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs),与之相应的N-DBPs分别包括卤化硝基甲烷(HNMs)、卤化乙腈(HANs)、卤代乙酰胺(HAcAms)和非卤代的亚硝胺类(Nitrosamines)^[6-8]。同时,城市污水处理厂二级出水经消毒处理后如排入河流或湖泊,可能直接或间接地作为下游饮用水源。Lee等^[9]对美国28家饮用水厂中常规工艺对DON处理结果进行了统计,结果表明DON的去除率仅20%左右。因此,城市污水处理厂二级出水中DON及N-DBPs的研究是十分必要的。

本实验以城市污水处理厂二级出水为研究对象,在调查污水中DON、DOC和 NH_4^+ -N等浓度水平的基础上,对相关含氮氯化消毒副产物的生成潜能进行了评价,同时结合分子量切割、傅里叶红外光谱(FTIR)和三维荧光光谱分析手段,对氯化反应前

后水中DON组成和化学结构特征进行了分析,初步探明了污水中N-DBPs的生成特征,以为城市污水处理厂中DON及N-DBPs的控制研究提供依据和参考。

1 材料与方法

1.1 研究对象

研究对象为某城市污水处理厂(其处理工艺主要包括格栅、初次沉池、氧化沟、二次沉池)的二级出水,取样后立即用 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜过滤去除其中的悬浮物,然后放入冰箱 4°C 保存。

1.2 测定方法

pH和溶解氧:便携式溶解氧测定仪(pH/DO HQ40,美国Hach);溶解性有机物(DOC):燃烧法^[10],TOC仪(TOC-L,日本岛津); NH_4^+ -N:水杨酸-次氯酸盐光度法^[10]; NO_2^- -N:*N*-(1-萘基)-乙二胺光度法^[10]; NO_3^- -N:紫外分光光度法^[10]; TN(总氮):过硫酸钾消解-紫外分光光度法^[10]; DON由公式(1)计算:

$$\text{DON} = \text{TN} - (\text{NH}_4^+\text{-N}) - (\text{NO}_3^-\text{-N}) - (\text{NO}_2^-\text{-N}) \quad (1)$$

DBPs的标准品(EPA551B,购自Sigma公司)包括三氯乙腈(TCAN)、二氯乙腈(DCAN)、二氯丙酮(1,1-DCP)、三氯硝基甲烷(TCNM)、一氯一溴乙腈(BCAN)、三氯丙酮(1,1,1-TCP)、二溴乙腈(DBAN),以甲基叔丁基醚(MTBE)作为溶剂(购自J. T. Baker),加 $1\ \mu\text{L}$ 间溴氟苯贮备液作为内标物

(1 000 mg·L⁻¹). 测定方法采用修改后的 EPA551.1 方法,进样口 200℃,检测器 290℃. 升温程序为 35℃ 保持 10 min,然后以 10℃·min⁻¹升温至 145℃,保持 2 min,再以 20℃·min⁻¹升温至 260℃,保持 5 min. 采用 GC-ECD 分析(岛津-GC2010),毛细管柱为 Rtx-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm).

1.3 相对分子质量分布

取一定量的二级出水,先通过 0.45 μm 膜过滤去除其中的悬浮物,以氮气作为驱动力,分别依次通过截留不同相对分子质量(20 000、6 000)的滤膜,并测定滤液的 DON 浓度,按照公式(2)~(4)计算不同相对分子质量的 DON 占总 DON 的质量分数. 超滤器采用美国 Millipore 公司生产的 8400 型超滤器,过滤水样时,采用磁力搅拌器进行搅拌,搅拌速度为 100 r·min⁻¹,以防止浓差极化,过滤水样 300 mL,每次 60% 水样通过超滤膜.

$$\frac{\text{有机物}(M_r < 6\,000)}{\text{总有机物}} = \frac{c_{6\,000\text{ Permeate}}}{c_{\text{raw}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\frac{\text{有机物}(M_r\ 6\,000 \sim 20\,000)}{\text{总有机物}} = \frac{c_{20\,000\text{ Permeate}} - c_{6\,000\text{ Permeate}}}{c_{\text{raw}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\frac{\text{有机物}(M_r > 20\,000)}{\text{总有机物}} = \frac{c_{\text{raw}} - c_{20\,000\text{ Permeate}}}{c_{\text{raw}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, c_{raw} :二级出水水样中 DON 浓度; $c_{6\,000\text{ Permeate}}$:通过相对分子质量 6 000 滤膜的滤液中 DON 浓度; $c_{20\,000\text{ Permeate}}$:通过相对分子质量 20 000 滤膜的滤液中 DON 浓度.

1.4 氯化消毒副产物生成潜能测定^[11,12]

取 500 mL 通过 0.45 μm 膜过滤的二级出水,加入磷酸盐缓冲溶液调节 pH = 7.0,然后加入一定量的次氯酸钠溶液(有效氯的投加量计算见文献[12]),加盖后放入生化培养箱在 25℃ 避光反应 24 h,反应完后投加一定的抗坏血酸消除水中的余氯(抗坏血酸的量是水中余氯量的 2~3 倍,以量浓度计). 取 20 mL 水样于 50 mL 试管中,加入 8 g 无水硫酸钠,置于振荡器上振荡 1 min,使得无水硫酸钠充分溶解,再加入 2 mL MTBE 并振荡 3 min,静置 20 min,用移液管吸取 1 mL 上层萃取液,置于 1.5 mL 进样瓶中,待测定.

1.5 红外光谱

取 150 mL 左右消毒前后水样先放入冰箱

(-18℃)冷冻成冰块,再取出放入真空冷冻干燥机(-58℃)冷冻干燥. 将 1 mg 冷冻干燥后的样品和 200 mg KBr 混合,磨细并混合均匀,在 20~30 MPa 压力下压成薄片并维持 1 min,用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific)在 4 000~400 cm⁻¹进行扫描,测定并记录其光谱.

1.6 三维荧光光谱

三维荧光光谱测定使用荧光光谱分析仪(F-4600 型,Hitachi),配 1 cm 石英液池. 光源选用 150 W 氙弧灯;PMT 电压为 700 V;信噪比 > 110;带通:激发波长 $E_x = 5\text{ nm}$,发射波长 $E_m = 5\text{ nm}$;扫描速度为 1 200 nm·min⁻¹;扫描波长范围分别为 E_x 280~500 nm, E_m 200~500 nm,以 Milli-Q 水为空白,使用软件 Origin 7.5(OriginLab 公司,美国)绘制三维荧光光谱图.

2 结果与讨论

2.1 城市污水厂二级出水特征及 DON 相对分子质量变化

城市污水厂二级出水中主要有机物和无机物的浓度如表 1 所示. DON 和 DOC 质量浓度分别为 2.47 mg·L⁻¹、14.45 mg·L⁻¹, $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 为 5.85 mg·mg⁻¹;NH₄⁺-N 质量浓度为 5.42 mg·L⁻¹;UV₂₅₄ 为 15.88 m⁻¹;SUVA 为 1.09 L·(m·mg)⁻¹. 与氯反应前后 DON 相对分子质量分布如图 2 所示,反应前,小相对分子质量($M_r < 6\,000$)DON 占较高比例约为 70%(质量分数,下同),大相对分子质量($M_r > 20\,000$)DON 所占为 21%,中等相对分子质量($M_r\ 6\,000 \sim 20\,000$)DON 所占的比例为 9%;反应后小相对分子质量($M_r < 6\,000$)DON 占 78%,大相对分子质量($M_r > 20\,000$)的 DON 所占比例为 14%和中等相对分子质量($M_r\ 6\,000 \sim 20\,000$)DON 占 8%. 对比氯反应前后 DON 相对分子质量分布可知,反应后有部分大相对分子质量 DON 转化为小相对分子质量 DON.

研究表明,SUVA 值与水体中芳香族有机物和不饱和性有机物具有很强的相关性,SUVA 是评价水中有机物性质的重要指标^[13]. 一般情况下,SUVA 值较高[>4 L·(m·mg)⁻¹]时,代表更多的疏水性化合物和水样中的大相对分子质量物质,更容易通过混凝工艺去除^[14]. 城市污水厂二级出水中 SUVA 值较低约为 1.09 L·(m·mg)⁻¹,表示所含 DON 的疏水性不高,且大相对分子质量 DON($M_r > 20\,000$)所占比例为 21%左右.

表 1 二级出水的水质特征

Table 1 Characteristics of the secondary effluent

DON/mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /m ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	<i>m</i> (DOC)/ <i>m</i> (DON) /mg·mg ⁻¹	SUVA /L·(m·mg) ⁻¹
2.47	14.45	15.88	5.42	5.85	1.09

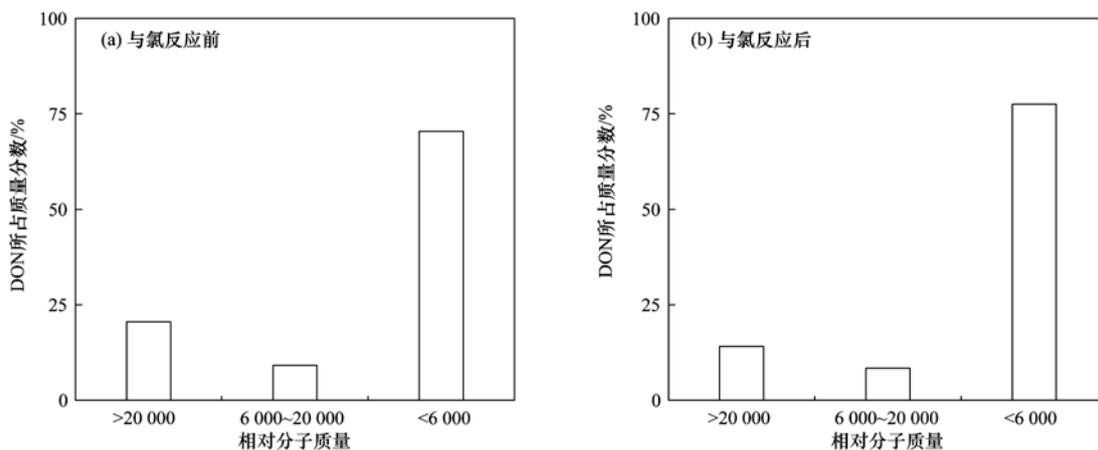


图 2 与氯反应前后 DON 相对分子质量分布

Fig. 2 Molecular weight fractionation of DON before and after the reaction with chlorine

研究发现, $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 可作为水中天然有机物(NOM)来源的指标, $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 较低可能表明 NOM 来源于藻类或细菌产生的有机物,较高的 $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 代表植物和土壤对 NOM 的贡献更大^[15-17]. 城市污水厂二级出水中 $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 较低,仅为 $5.85 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$,可推测出水 DON 主要来源于污水生物处理过程中的微生物代谢产物(soluble microbial products, SMPs)^[17]. SMPs 是指微生物在降解污染物(有机物、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等)的同时,通过细胞裂解、细胞膜扩散、合成代谢损失等方式向周围环境中释放出的溶解性物质^[19]. 因为 SMPs 含有大量的含氮化合物,如蛋白质、氨基酸、多糖、核酸等^[20],Nam 等^[21]认为 DON 可作为 SMPs 的测试替代指标.

2.2 氯化消毒副产物生成潜能

考察城市污水厂二级出水加氯 24 h 后 DPBs 生成潜能,图 3 为采用修改后的 EPA551.1 方法测定 DPBs 的气相色谱图,不同 DPBs 的保留时间和浓度见表 2. 从中可知,三氯乙腈(TCAN)质量浓度为 $0.217 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、二氯乙腈(DCAN)质量浓度为 $3.827 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、二氯丙酮(1,1-DCP)质量浓度为 $2.437 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、三氯硝基甲烷(TCNM)质量浓度为 $1.058 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、一氯一溴乙腈(BCAN)质量浓度为 $6.887 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、三氯丙酮(1,1,1-TCP)质量浓度为 $1.931 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和二溴乙腈(DBAN)质量浓度为 $3.657 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 消毒副产物生成量最大为一氯一溴乙腈(BCAN),生成量最小为三氯乙腈(TCAN).

表 2 消毒副产物保留时间和浓度

Table 2 Retention time and concentration of the disinfection by-products

项目	TCAN	DCAN	1,1-DCP	TCNM	BCAN	1,1,1-TCP	DBAN
保留时间/min	5.346	6.090	6.945	9.555	10.385	12.598	14.324
质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.217	3.827	2.437	1.058	6.887	1.931	3.657

2.3 FTIR 光谱分析

各类有机物具有特定的官能团,特定的官能团具有特定的红外吸收带,这些吸收带称为特征吸收带,参考国内外文献[22~25],常见官能团的特征吸收带见表 3. 如图 4 所示,与氯反应前,二级出水水样的红外光谱出现 6 个主要吸收区域, $3500 \sim$

3400 cm^{-1} 是羧基、醇类及酚类上的 O—H 伸缩振动吸收峰, $2260 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 是脂肪腈 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰, $1700 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 是酰胺基、共轭酮、羧基或醌 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $1500 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 是芳香环上 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动吸收峰, $1150 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 是 C—O 伸缩振动吸收峰和 $850 \sim 800$

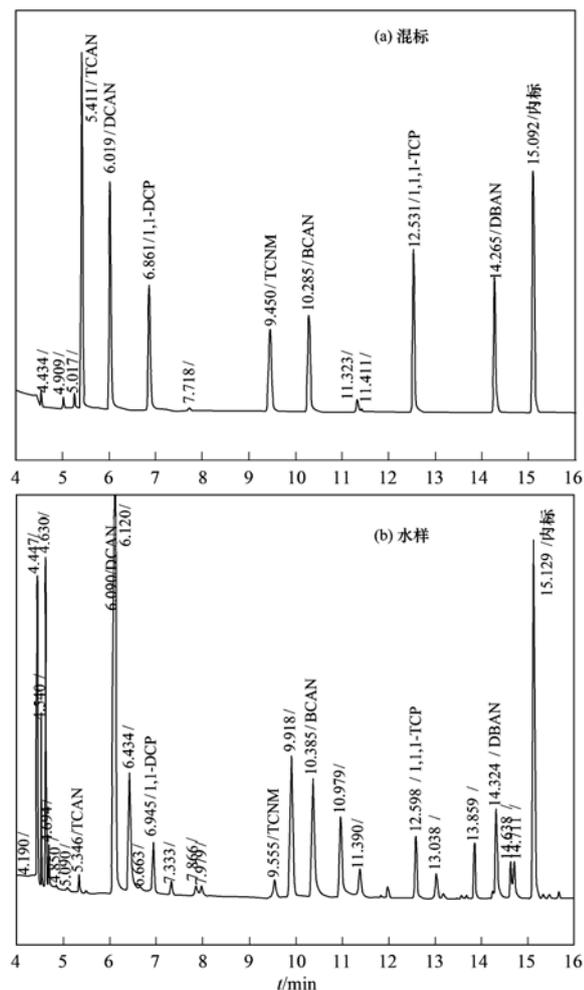


图3 消毒副产物的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of the disinfection by-products

cm^{-1} 是 C—Cl 伸缩振动吸收峰. 与氯反应后, 水样的红外光谱出现 8 个主要吸收区域, 与反应前相比, 除了在 $3\,500 \sim 3\,400$ 、 $2\,260 \sim 2\,200$ 、 $1\,700 \sim 1\,640$ 、 $1\,500 \sim 1\,450$ 、 $1\,150 \sim 1\,100$ 和 $850 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的区域有吸收峰外, 又分别在 $1\,380 \sim 1\,350 \text{ cm}^{-1}$ (—NO₂ 伸缩振动吸收峰, 对应硝基化合物) 和 $600 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ (C—Br 伸缩振动吸收峰) 增加了两个吸收区域.

表3 常见官能团的红外吸收带

Table 3 General assignments of the FTIR spectra

波长/ cm^{-1}	官能团
$3\,500 \sim 3\,400$	羧基、醇类及酚类上的 O—H 伸缩振动
$2\,260 \sim 2\,200$	脂肪腈 C≡N 伸缩振动
$1\,700 \sim 1\,640$	酰胺基、共轭酮、羧基或酮 C=O 伸缩振动
$1\,500 \sim 1\,450$	芳香环 C=C 骨架伸缩振动
$1\,380 \sim 1\,350$	—NO ₂ 伸缩振动
$1\,150 \sim 1\,100$	C—O 伸缩振动
$850 \sim 800$	C—Cl 伸缩振动
$600 \sim 550$	C—Br 伸缩振动

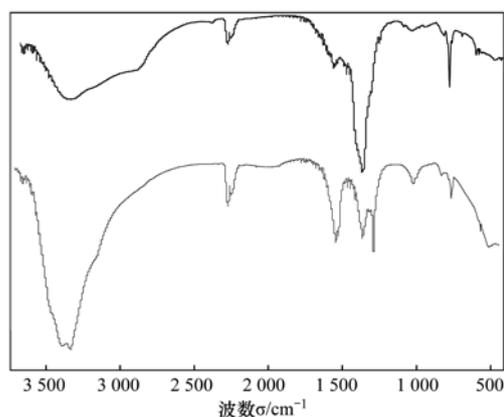


图4 与氯反应前后水样的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of different water samples before and after the reaction with chlorine

有机物和氯反应主要有两种类型: 取代反应和氧化碳键反应^[26,27]. 对比与氯反应前后的 FTIR 光谱图可知, 与氯反应后 $2\,260 \sim 2\,200 \text{ cm}^{-1}$ 吸收区域没有发生变化, 这说明城市污水处理厂二级出水中含有脂肪腈类有机物, 其与氯发生取代反应生成三氯乙腈、二氯乙腈、一氯一溴乙腈和二溴乙腈等 N-DBPs. 与氯化反应后, $1\,700 \sim 1\,640 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,150 \sim 1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 吸收区域显著增加, 而 $1\,500 \sim 1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 吸收区域显著减少, 这主要是发生氧化碳键反应, 使得一部份苯环作为氯化反应的活性官能团, 从而使得 C=C 显著减少, 生成 C=O 和 C—O. 这说明二级出水的氯化过程中两种反应类型都有发生. $1\,380 \sim 1\,350 \text{ cm}^{-1}$ 和 $600 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ 是氯化反应后增加的两个吸收区域, 主要由于产生 —NO₂ 和 C—Br 官能团, 相应生成硝基化合物 (如三氯硝基甲烷) 和溴代化合物 (如一氯一溴乙腈、二溴乙腈) 等 N-DPBs.

2.4 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱技术近年来广泛用于水体中 DOM 的研究^[28,29]. 已有文献报道, 三维荧光光谱特征峰的强度、位置的变化与水体中有机物种类结构的变化具有一定关系^[30-32]. 图 5 为二级出水与氯反应前后的三维荧光图谱, 从图 5 和表 4 可以看出, 均有 3 个非常明显的荧光特征峰, 峰 A 中心位置 (E_x/E_m) 为 $275 \text{ nm}/(325 \sim 335) \text{ nm}$; 峰 B 中心位置 (E_x/E_m) 为 $(230 \sim 235) \text{ nm}/(335 \sim 345) \text{ nm}$; 峰 C 中心位置 (E_x/E_m) 为 $245 \text{ nm}/(420 \sim 435) \text{ nm}$. 峰 A 主要为溶解性微生物分解副产物蛋白质类物质, 如色氨酸类蛋白质; 峰 B 为芳香族类蛋白质, 主要为可生物降解的 BOD₅ 物质; 峰 C 为富里酸类物

质^[33,34]. 从图 5 和表 4 可以看出,在与氯反应后,荧光峰的强度有不同程度的降低,位置发生了一定的偏移. 峰 A 与峰 B 的强度比值略微增加,峰 A 与峰 C 的强度比值和峰 B 与峰 C 的强度比值都明显增强,这说明在氯的作用下水中有机物的种类结构已发生了明显改变. 峰 A 和峰 B 的峰值位置在与氯反

应后发生蓝移,荧光峰的蓝移是 π 电子系统的变化如芳香环的减少引起的^[35],这可能在氯化反应过程中芳香族蛋白质和微生物代谢产物等物质中所含的芳香环被氧化,生成较小的碎片. 峰 C 的峰值位置在与氯反应后发生红移,这可能与二级出水中富里酸类物质含有的芳香环较少有关^[36].

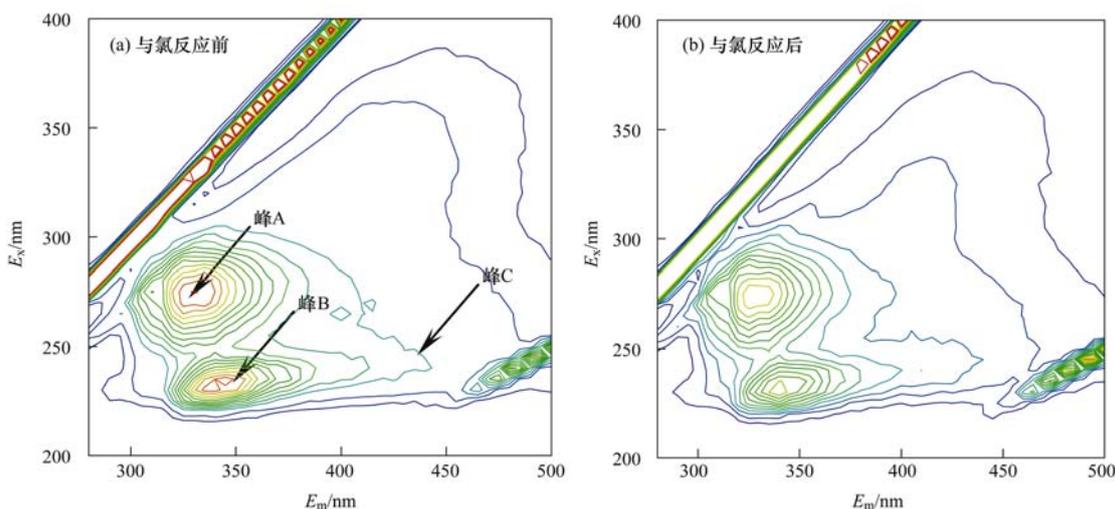


图 5 与氯反应前后水样的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of different water samples before and after the reaction with chlorines

表 4 不同样品的三维荧光图谱参数

Table 4 Fluorescence spectral parameters of different samples

样品	峰 A		峰 B		峰 C		A/B	A/C	B/C
	E_x/E_m	强度	E_x/E_m	强度	E_x/E_m	强度			
反应前	275/335	2467	235/345	2346	245/420	802	1.05	3.08	2.93
反应后	275/325	2378	230/335	2202	245/435	653	1.08	3.64	3.37

峰 A 和峰 B 都位于同微生物副产物相关的区域^[33,34]. 同时,荧光指数是指 $E_m = 450$ 荧光强度与 $E_m = 500$ 荧光强度的比值 ($E_x = 370$),它也能够指示水体中有机物是内源性的(细菌、藻类所产生的有机物)还是外源性的(地表径流和土壤渗滤出的有机物)^[37]. 内源有机物的荧光指数较高(约为 1.9),而外源有机物的荧光指数较低(约为 1.4)^[38,39]. 经过计算,城市污水厂二级出水的荧光指数为 2.09,从数值上判断出水中 DON 主要来自污水生物处理工艺中的微生物代谢产物(SMPs). 这进一步证实了二级出水中较高浓度的 DON 主要来源于活性污泥法处理工艺中微生物代谢产生大量的富含氮有机物. 研究表明,腐殖质、芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物都是氯消毒副产物的主要前体物^[40],因此城市污水厂二级出水中较高浓度 DON 与消毒副产物具有一定的相关性.

3 结论

(1) 城市污水厂二级出水中 DON 浓度为 $2.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 为 $5.85 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$, 较低 $m(\text{DOC})/m(\text{DON})$ 比值推测出水中 DON 可能来源于污水生物处理工艺内微生物的代谢产物. 二级出水与氯反应后,小相对分子质量 ($M_r < 6000$) DON 所占比例由 70% 提高到 78%,而大相对分子质量 ($M_r > 20000$) DON 所占比例由 21% 降到 14%,中等相对分子质量 ($M_r 6000 \sim 20000$) DON 所占比例较小而基本不变. 对比氯反应前后 DON 相对分子质量分布可知,反应后有部分大相对分子质量 DON 转化为小相对分子质量 DON.

(2) 考察 DPBs 生成潜能可知,三氯乙腈(TCAN)、二氯乙腈(DCAN)、二氯丙酮(1,1-DCP)、三氯硝基甲烷(TCNM)、一氯一溴乙腈(BCAN)、三氯丙酮(1,1,1-TCP)和二溴乙腈

(DBAN)等DPBs中,一氯一溴乙腈(BCAN)质量浓度最大为 $6.887 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,三氯乙腈(TCAN)质量浓度最小仅为 $0.217 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)与氯反应前,二级出水水样的红外光谱有6个主要吸收区域分别在 $3500 \sim 3400$ 、 $2260 \sim 2200$ 、 $1700 \sim 1640$ 、 $1500 \sim 1450$ 、 $1150 \sim 1100$ 和 $850 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$;与氯反应后,除原来的吸收区域外,又分别在 $1380 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 和 $600 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ 增加了两个吸收区域,相应产生含有一 NO_2 和C—Br的硝基化合物和溴代化合物。

(4)通过三维荧光光谱证实,与氯反应前后城市污水厂二级出水中有机物的变化与3个主要特征峰有关,它们分别代表色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质和富里酸类等物质。城市污水厂二级出水的荧光指数为2.09,从数值上进一步证实了出水中较高浓度的DON来源于活性污泥法处理工艺中微生物产生的大量富含氮有机物。

参考文献:

- [1] Mekinia J, Stensel H D, Czerwionka K, *et al.* Nitrogen transformations and mass balances in anaerobic/anoxic/aerobic batch experiments with full-scale biomasses from BNR activated sludge systems[J]. *Water Science and Technology*, 2009, **60**(9): 2463-2470.
- [2] Pagilla K R, Urgun-Demirtas M, Ramani R. Low effluent nutrient technologies for wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(3): 165-172.
- [3] Pehlivanoglu E, Sedlak D L. Bioavailability of wastewater-derived organic nitrogen to the alga *Selenastrum capricornutum* [J]. *Water Research*, 2004, **38**(14-15): 3189-3196.
- [4] Pehlivanoglu-Mantas E, Sedlak D L. Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: concentrations, size distribution and NDMA formation potential [J]. *Water Research*, 2008, **42**(14): 3890-3898.
- [5] Hrudey S E. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me [J]. *Water Research*, 2009, **43**(8): 2057-2092.
- [6] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(10): 3908-3912.
- [7] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *N*-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(15): 5485-5490.
- [8] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P, *et al.* Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(1): 62-68.
- [9] Lee W, Westerhoff P, Esparza-Soto M. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in 28 U. S. Drinking water treatment plants [J]. *Journal AWWA*, 2006, **98**(10): 102-110.
- [10] 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.
- [11] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-A critical review and analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235-236**: 1-16.
- [12] Hu J, Song H, Addison J W, *et al.* Halonitromethane formation potentials in drinking waters [J]. *Water Research*, 2010, **44**(1): 105-114.
- [13] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(20): 4702-4708.
- [14] Edzwald J K, Van Benschoten J E. Aluminum coagulation of natural organic matter[A]. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment*[C]. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 341-359.
- [15] Thurman E M. *Organic geochemistry of natural waters* [M]. Netherlands: Springer, 1985.
- [16] Aiken G, Cotsaris E. Soil and hydrology: their effect on NOM [J]. *American Water Works Association Journal*, 1995, **87**(1): 36-45.
- [17] Westerhoff P, Mash H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies; a review [J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2002, **51**(8): 415-448.
- [18] Sattayatewa C, Pagilla K, Pitt P, *et al.* Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and bioavailability/biodegradability of effluent DON [J]. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4507-4516.
- [19] Chudoba J. Quantitative estimation in COD units of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms [J]. *Water Research*, 1985, **19**(1): 37-43.
- [20] Rittmann B E, Bae W, Namkung E, *et al.* A critical evaluation of microbial product formation in biological processes [J]. *Water Science and Technology*, 1987, **19**(3-4): 517-528.
- [21] Nam S N, Amy G. Differentiation of wastewater effluent organic matter (EfOM) from natural organic matter (NOM) using multiple analytical techniques [J]. *Water Science and Technology*, 2008, **57**(7): 1009-1015.
- [22] Kanokkantapong V, Marhaba T F, Panyapinyophol B, *et al.* FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(2): 188-196.
- [23] Marhaba T F, Managemechai A, Chaiwatpongsakorn C, *et al.* Trihalomethanes formation potential of shrimp farm effluents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(2): 151-163.
- [24] Kim H C, Yu M J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment process for selection of treatment

- process focused on DBPs control[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4779-4789.
- [25] Barber L B, Leenheer J A, Noyes T I, *et al.* Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(24): 4805-4816.
- [26] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. *Water Research*, 2004, **38**(6): 1502-1513.
- [27] Chang C Y, Hsieh Y H, Lin Y M, *et al.* The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(5): 1153-1158.
- [28] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [29] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 863-881.
- [30] Liu B, Gu L, Yu X, *et al.* Dissolved organic nitrogen (DON) in a full-scale drinking water treatment plant[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2012, **61**(1): 41-49.
- [31] Gu L, Liu B, Yu X. Dissolved organic nitrogen (DON) in the processes of polluted source water treatment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(27-28): 3098-3101.
- [32] Liu B, Gu L, Yu X, *et al.* Dissolved organic nitrogen (DON) profile during backwashing cycle of drinking water biofiltration [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **414**: 508-514.
- [33] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 255-271.
- [34] Aryal R, Lebegue J, Vigneswaran S, *et al.* Identification and characterisation of biofilm formed on membrane bio-reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **67**(1): 86-94.
- [35] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [36] Korshin G V, Kumke M U, Li C W, *et al.* Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(8): 1207-1212.
- [37] Senesi N, Miano T, Provenzano M R, *et al.* Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy [J]. *Soil Science*, 1991, **152**(4): 259-271.
- [38] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [39] Kim H C, Yu M J, Han I. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(7): 1226-1239.
- [40] 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.

CONTENTS

Characteristics of Haze and Its Impact Factors in Four Megacities in China During 2006-2009	DAI Yong-li, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2925)
Characteristics of VOCs and Their Photochemical Reactivity in Autumn in Nanjing Northern Suburb	LI Yong-yu, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2933)
On-Line Measurement of Water-Soluble Composition of Particulate Matter in Beijing	CHENG Meng-tian, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2943)
Design and Evaluation of an Aerosol Nanoparticle Generation System	MAI Hua-jun, JIANG Jing-kun, HE Zheng-xu, <i>et al.</i> (2950)
Aerosol Size Distribution of Organic Carbon and Elemental Carbon on the Top of Coke Oven and in the Plant Area	LIU Xiao-feng, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (2955)
Effects of Diurnal Warming on Soil N ₂ O Emission in Soybean Field	HU Zheng-hua, ZHOU Ying-ping, CUI Hai-ling, <i>et al.</i> (2961)
N ₂ O Flux in Winter and Its Affecting Factors Under Different Land Use Patterns	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2968)
Prediction of Methane Emission of Paddy Field Based on the Support Vector Regression Model	CHEN Qiang, JIANG Wei-guo, CHEN Xi, <i>et al.</i> (2975)
Distributional Characteristics of Nutrients in the Sea-surface Microlayer and Subsurface Water of the Bohai and Yellow Sea in Summer	WANG Wen-tao, YANG Gui-peng, YU Juan, <i>et al.</i> (2983)
Effect of Nitrogen and Phosphorus Concentrations on the Adsorption of BDE28 and BDE47 by <i>Prorocentrum donghaiense</i> Dominant Population	WANG Fang, GE Wei, CHAI Chao, <i>et al.</i> (2992)
Hyperspectral Remote Sensing of Chlorophyll a Concentrations in the Lake Taihu, Based on Water Optical Classification	SUN De-yong, ZHOU Xiao-yu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (3002)
Bacterioplankton Index of Biotic Integrity (BP-IBI): An Approach for Assessing River Ecosystem Health in Dianchi Watershed	HUANG Yi, SHU Zhong-ya (3010)
Estimation of Urban Non-Point Source Pollution Loading and Its Factor Analysis in the Pearl River Delta	LIAO Yi-shan, ZHUO Mu-ning, LI Ding-qiang, <i>et al.</i> (3019)
Transported Fluxes of the Riverine Carbon and Seasonal Variation in Pearl River Basin	ZHANG Lian-kai, QIN Xiao-qun, YANG Hui, <i>et al.</i> (3025)
Characteristics of Nutrient Loss of Lanlingxi Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, XIAO Wen-fa, HUANG Zhi-lin, <i>et al.</i> (3035)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Release Under Inundation from Typical Grass Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Qiu-xia, ZHU Bo, HUA Ke-ke (3043)
Research on the Influence of Mixing Layer Depth on Algal Growth	CHEN Yang, YANG Zheng-jian, HUANG Yu-ling, <i>et al.</i> (3049)
Denitrification Study of <i>Elodea nuttallii</i> -Nitrogen Cycling Bacteria Restoration in Meiliang Bay, Taihu Lake	ZHAO Lin, LI Zheng-kui, ZHOU Tao, <i>et al.</i> (3057)
Influence of Combined Ecological Floating Bed on Nitrogen and Phosphorus Between Overlying Water and Sediment	ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin, WANG Hai-ping, <i>et al.</i> (3064)
Effects of Biochar Covering on the Release of Pollutants from Sediment	LI Yang, LI Feng-min, ZHANG Xiu-wen, <i>et al.</i> (3071)
Temporal-spatial Difference of Ecotoxicity and Heavy Metals Pollution in Shima Catchment, Dongguan	GAO Lei, CHEN Jian-yao, KE Zhi-ting, <i>et al.</i> (3079)
Evolution and Pollution of Heavy Metals in Core Sediments from Yamenqi Lake in Lianhuan Lake, China	XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying, GUAN Yung, <i>et al.</i> (3088)
Effect of Constructed Wetland on the Purification of Industrial Zone Rainfall Runoff Contaminated with Phenanthrene	JING Dan-dan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3095)
Removal and Accumulation of the Tetracycline Resistance Gene in Vertical Flow Constructed Wetland	ZHENG Jia-yu, LIU Lin, GAO Da-wen, <i>et al.</i> (3102)
Method for Optimal Sensor Placement in Water Distribution Systems with Nodal Demand Uncertainties	LIU Shu-ming, WU Xue, OUYANG Le-yan (3108)
Formation Process of Nitrogenous Disinfection Byproduct Trichloronitromethane in Drinking Water and Its Influencing Factors	DING Chun-sheng, ZOU Bang-wen, MIAO Jia, <i>et al.</i> (3113)
Removal of Estrogens in Laccase Catalyzed Oxidative Processes	XIA Qing, XIE Wei-ping, LIU Guo-qiang, <i>et al.</i> (3119)
Study on Electrochemical Degradation of Cefazidime by Carbon Nanotubes Electrode	ZHU Hong, HU Xiang, LI Jun-feng (3125)
Photochemical Reaction Types of the Azole Fungicide Fluconazole Under UV-vis Irradiation	GE Lin-ke, LI Kai, YANG Kai, <i>et al.</i> (3132)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Diuron by TiO ₂ and Simulated Sunlight	YANG Hai, ZENG Jian, LI Yuan, <i>et al.</i> (3137)
Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Hydroxyapatite	ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei (3143)
Ethanol-Induced Influence on the Structure and Arsenate Adsorption of Resin-based Nano-hydrated Ferric Oxide	WAN Qi, LI Xu-chun, PAN Bing-cai (3151)
Chlorination Characteristic and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater	LIU Bing, YU Xin, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (3156)
Start-up and Maintenance Method for Short-Cut Advanced Nitrogen Removal Process in a Pilot-Scale Reactor at Low Temperature	GU Sheng-bo, WANG Shu-ying, PENG Yong-zhen (3164)
Study on the Start-Up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process in Biological Activated Carbon Reactor	LAI Wei-yi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing (3171)
Excretion of Manure-Borne Steroid Hormones and Their Potential Risk in the Three Northeast Provinces of China	LIU Shu-fang, LI Yan-xia, ZHANG Xue-lian, <i>et al.</i> (3180)
Spatial Distribution and Composition of Perfluorinated Compounds in Soils Around the Huaihe River	MENG Jing, WANG Tie-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (3188)
Fluorine Speciation and Its Distribution Characteristics in Selected Agricultural Soils of North China Plain	YI Chun-yao, WANG Bing-guo, JIN Meng-gui (3195)
Effects of Long-Term Manure and Crop Residues Incorporation on Yield and Phosphorus Saturation in a Paddy Soil	YAN Xiao, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (3205)
Influence of Organochlorine Pesticides in Wastewater on the Soil Along the Channel	XU Liang, ZHANG Cai-xiang, LIU Min, <i>et al.</i> (3211)
Elution of Endosulfan from Contaminated Soil by Surfactants and Their Combination	XIONG Bai-lian, ZHENG Guo-can, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Different Aspects on Soil Microbial Biomass and Dissolved Organic Carbon of the Loess Hilly Area	ZHAO Tong, JIANG Yue-li, YAN Hao, <i>et al.</i> (3223)
Effects of Nitrogen Addition on Red Soil Microbes in the <i>Cinnamomum camphora</i> Plantation	YU Pei-yi, ZHU Fan, SU Shao-feng, <i>et al.</i> (3231)
Concentration, Profile Distribution and Source Identification of PCDD/Fs in Environmental Medium Around a HSWI	HUANG Wen, ZHANG Su-kun, DU Guo-yong, <i>et al.</i> (3238)
Assessment of Bioaccessibility of PAHs in Microbial Degradation Process Using Solid Phase Micro Extraction and Solid Phase Extraction	GUO Mei-xia, GONG Zong-qiang, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3244)
Biodegradation of Tetrahydrofuran by Combined Immobilized of <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4	SHAO Qian, YE Jie-xu, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3251)
Analysis on Microbial Community in Biofilm Coating onto Solid Carbon Source Using the PCR-DGGE Technique	XU Ying, QIU Tian-lei, HAN Mei-lin, <i>et al.</i> (3257)
Effect of Temperature on Activity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and Formation of Biogenic Secondary Iron Minerals	SONG Yong-wei, ZHAO Bo-wen, HUO Min-bo, <i>et al.</i> (3264)
Differences of Selenium Uptake Pattern of Pakchoi and the Possible Mechanism When Amended with Selenate and Selenite	GUO Lu, MAN Nan, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (3272)
Effect of Pretreatment on Storage and Biogas Production of Baling Wheat Straw	MA Hui-juan, CHEN Guang-yin, DU Jing, <i>et al.</i> (3280)
Toxicity of Nitrate-N to Freshwater Aquatic Life and Its Water Quality Criteria	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3286)
Analysis Performance of Biological Toxicity Testing MTOXPlate Using Microplate	LIN Yi-yun, ZHANG Guo-xia, HE Li-ping, <i>et al.</i> (3294)
Study of Combined Effects of DES and EV on the Proliferation of MCF-7 Cells by Two Experimental Designs	LIU Qian, LEI Bing-li, AN Jing, <i>et al.</i> (3303)
Status and Influencing Factors of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Pollution in the Coastal Areas in China	LIU Min-xia, YANG Yu-yi, LI Qing-xiao, <i>et al.</i> (3309)
Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Effluent of Sewage Treatment Plants	ZHENG Shao-kui, LI Xiao-feng (3316)
Research Progress on Biochar Carbon Sequestration Technology	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (3327)
Countermeasures for Strict Water Quality Management of Drinking Water Sources: Some Thoughts and Suggestions on Implementing Strict Water Resources Management	FU Guo-wei (3334)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年8月15日 34卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 8 Aug. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行