# 臭氧/上向流 BAC 工艺去除二氯乙腈前驱物的优化

鲍 娟<sup>1</sup>, 汪华耀<sup>1</sup>, 王 帅<sup>2</sup>, 刘海燕<sup>1</sup>, 张绪婷<sup>1</sup>, 李士其<sup>1</sup>, 林 涛<sup>2</sup> (1.南京水务集团有限公司, 江苏 南京 210002; 2.河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 为了获得以长江水为水源的上向流生物活性炭滤池工艺去除含氮消毒副产物——二氯乙腈(DCAN)前驱物的最佳运行参数,采用 Central Composite Design 响应面法对炭池膨胀率、臭氧投加量以及反冲洗周期3个因素进行优化并得到回归模型。在膨胀率为27%、臭氧投加量为1.52 mg/L以及反冲洗周期为9.5 d的条件下,臭氧/上向流生物活性炭工艺对DCAN前驱物的去除率可达64.4%。同时,借助三维荧光光谱分析发现,该工艺能够很好地去除芳香族蛋白质和类溶解性微生物产物,而这两类有机化合物是DCAN的主要前驱物。此外,通过生物群落分析发现,Alphaproteobacteria、Bacilli和 Betaproteobacteria 为优化后生物活性炭上的优势菌属。

关键词: 臭氧/上向流生物活性炭滤池; 二氯乙腈; 响应面法; 三维荧光光谱分析; 生物群落

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2018)03-0030-07

# Optimization of Precursor Removal of Dichloroacetonitrile (DCAN) in a Ozonation and Up-flow BAC Filter

BAO Juan<sup>1</sup>, WANG Hua-yao<sup>1</sup>, WANG Shuai<sup>2</sup>, LIU Hai-yan<sup>1</sup>, ZHANG Xu-ting<sup>1</sup>, LI Shi-qi<sup>1</sup>, LIN Tao<sup>2</sup>

(1. Nanjing Water Group Co. Ltd., Nanjing 210002, China; 2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The parameters of the up-flow biological activated carbon filter (UBACF) were optimized on the precursors of nitrogen disinfection by-products—dichloroacetonitrile (DCAN) in terms of the Yangtze River raw water. The experiments were performed using a Central Composite Design (CCD) with the response surface methodology (RSM). The results showed that the removal efficiencies of formation potentials (FP) of DCAN increased to 64.4% with the optimized ozone dosage, expansion rate of BAC and backwashing cycle, being scheduled to 27%, 1.52 mg/L and 9.5 d, respectively. Meanwhile, excitation and emission matrix fluorescence spectra analysis demonstrated that the aromatic protein and soluble microbial products, main precursors of DCAN, were removed effectively by O<sub>3</sub> – UBACF. Furthermore, *Alphaproteobacteria*, *Bacilli* and *Betaproteobacteria* were found to be the dominant species on the optimized biological activated carbon through the bacterial community analysis.

**Key words:** O<sub>3</sub>/up-flow biological activated carbon filter; dichloroacetonitrile; response surface methodology; three-dimensional fluorescence spectra measurement; bacterial community

溶解性有机氮类化合物(DON)是饮用水中天然有机物(NOM)的重要组成部分,这类化合物是含氮消毒副产物(N-DBPs)的主要前驱物[1]。相比于三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等常规消毒副产物,卤乙腈(HANs)作为新兴的含氮消毒副产物,因具有较高的细胞毒性和遗传毒性而越来越受到研究者的关注[2]。卤乙腈主要包括四种:二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、溴代氯乙腈(BCAN)以及二溴乙腈(DBAN)。由于长江水源水中溴化物浓度较低(<10 μg/L),导致溴代含氮消毒副产物浓度低于检出限。同时,三氯乙腈的浓度也低于检测范围。因此笔者主要针对二氯乙腈开展研究[3~5]。

随着《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的实施, 检测指标从 35 项增加到 106 项, 使得常规 的水处理工艺(混凝/沉淀/过滤/消毒)已越来越不 能满足人们对水质的要求,特别是对于特殊的天然 有机化合物和小分子质量的溶解性有机物,如消毒 副产物的前驱物更是难以得到去除[6-8]。在这一背 景下,为进一步提高供水水质和保证供水安全,部分 水厂采用以臭氧/生物活性炭(O<sub>3</sub>/BAC)为主的深 度处理工艺。目前,生物活性炭滤池多用于常规处 理的砂滤之后,采用下向流操作方式。但是这种下 向流的生物活性炭工艺存在诸多缺陷。研究表 明[9,10],下向流生物活性炭工艺由于进水方式的原 因,导致滤池有较大的水头损失,造成工艺处理效能 的下降。同时,随着从炭池上层到底层水中的有机 物被大大降解,导致整个炭床的微生物分布不均,由 此造成活性炭利用效率下降。为了进一步提高活性 炭滤池净化效率,对滤池进行改造而形成了上向流 生物活性炭滤池(UBACF)。在一定的上升流速作 用下,活性炭层处于膨胀流化状态,活性炭颗粒上生 物膜(包括粘附的杂质)的生长和脱落保持动态平 衡,生物膜得以不断地更新,从而减少了水头损失, 改善了传质条件以及微生物分布的不均匀性,保持 较高的生物活性。但是,臭氧/上向流生物活性炭滤 池(O<sub>3</sub>/UBACF)的工艺参数对其处理效能影响较 大。例如,将臭氧投加量从 1.0 mg/L 提高到 1.5 mg/L 时, 二氯乙酰胺前驱物的去除率增加了 26%[11]。另有研究发现,随着上向流生物活性炭床 的膨胀率从21%增加到27%,三卤甲烷(THMs)前 驱物的去除率提高了14%,但当膨胀率继续增加到

33%时,其前驱物去除率却降低了 21% [10]。此外,研究者还发现炭池反冲洗周期对去除三氯甲烷的影响也较大,经优化后该工艺对三氯甲烷前驱物的去除率可提高到 76% [12]。因此,对 UBACF 工艺参数进行优化有助于控制炭池出水消毒副产物前驱物的浓度,从而减少后续消毒副产物的产生量。然而,目前大部分研究集中在 UBACF 对常规消毒副产物(如 THMs 和 HAAs)的去除上,而对 DCAN 前驱物的控制及其净化机理的研究较为缺乏。长江是我国许多城市的重要水源地,然而,有关 O<sub>3</sub>/UBACF 工艺去除长江源水中含氮消毒副产物前驱物的研究较为缺乏。

响应面法(RSM)是一种结合了数学和统计技术,用于开发、改进和优化工艺,评估各种工艺参数相对重要性的方法<sup>[13]</sup>。响应面法因具有使用简便、试验数量少、精度高和预测性能好等优点而被广泛用于预测各种工艺的最优化条件<sup>[14]</sup>。因此,本次研究主要利用响应面技术来优化 O<sub>3</sub>/UBACF 工艺对DCAN 前驱物的去除效能。同时,借助三维荧光和高通量分析方法,进一步剖析该工艺优化前后DCAN 主要前驱物及炭上微生物的变化,为水厂工艺改进提供技术支持。

#### 1 试验装置与方法

# 1.1 试验装置

本研究是在 L 水厂进行的。L 水厂占地面积约为 24.7 hm²,生产规模为 20×10<sup>4</sup> m³/d,以长江为水源,采用臭氧/上向流生物活性炭深度处理工艺,深度处理水量为 6×10<sup>4</sup> m³/d。中试装置见图 1。

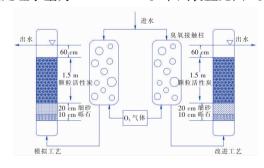


图 1 中试装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of pilot-scale equipment

该装置由两个平行的装置构成,分别用于模拟 L水厂现有实际炭滤池运行工艺(O<sub>3</sub>/SP)以及改进 优化炭滤池工艺(O<sub>3</sub>/IP)。在这两个试验装置中, 沉淀池出水通过离心泵的提升作用以6 m/h 的流速 进入臭氧接触柱,臭氧接触柱直径为12 cm、有效水 深为2 m,水力停留时间为20 min。臭氧发生器所 产生的臭氧以气泡的形式通过多孔钛板从臭氧接触 柱底部进入。活性炭滤柱由有机玻璃材料制成,其 直径和高度分别为25 cm和3 m。在滤柱底部分别 填有 10 cm 砾石和 20 cm 细砂作为承托层。承托层 上填有 1.5 m 的 20 × 50 目原煤压块破碎活性炭,其 相关参数如下:有效粒径  $d_{10}$ 为 0.65 mm,  $d_{60}/d_{10} \leq$ 2.1,填装密度为400 g/L,比表面积为950 m<sup>2</sup>/g,碘 吸附值为950 mg/g,亚甲基蓝吸附值为194 mg/g。 在 O<sub>3</sub>/SP 系统中, 臭氧投加量为 1.0 mg/L, 滤速约 为10 m/h,可维持22%的膨胀率,其水力停留时间 为12.8 min;采用单气冲洗方式,气冲时间为5 min, 冲洗强度约为 18 L/(m²·s),冲洗周期为 7 d。在 O<sub>3</sub>/IP 系统中进行臭氧投加量、反冲洗周期及膨胀 率等因素的优化试验。

#### 1.2 分析方法

# 1.2.1 常规指标的分析方法

采集完水样后调整 pH 值为 2 并冷藏保存,检测前先经过  $0.45~\mu m$  的超滤膜过滤。 $COD_{Mn}$  及氨氮采用 GB/T 5750.7—2006 中的方法进行测定; DOC 采用岛津 TOC  $-V_{CPH}$  仪进行分析;  $UV_{254}$  使用紫外分光光度计进行分析。

#### 1.2.2 二氯乙腈前驱物的分析方法

二氯乙腈前驱物的测定主要根据美国环保局 (USEPA)524.2 的方法[15],利用气相色谱仪进行测 定。水样经 0.45 μm 的超滤膜过滤后按照 Krasner 等人[16]的方法投加次氯酸钠溶液,将待测水样缓慢 充满至瓶口后立即用聚四氟乙烯螺旋盖密封,充分 混合后于黑暗、(25 ±2) ℃下放置 24 h。24 h 后滴 加 0.5 mL 的 10% 亚硫酸钠溶液终止反应。氯化的 目的是使水样中的前驱物能够最大化地转化成 DCAN。上机前对水样进行液液萃取,将 100 mL 水 样倒入预先清洗的 150 mL 锥形瓶中,然后在水样中 缓慢加入适量无水硫酸钠,不断振荡使无水硫酸钠 与水样混合,这样可使萃取剂将二氯乙腈更好地萃 取出来。接着在均匀混合后的水样中加入10 mL 甲 基叔丁基醚,添加后的水样先迅速摇动混匀 1 min, 再放入摇床中进行封口摇晃,实现萃取过程。5 min 后将样品取出,在室温下平稳静置 5 min,方便萃取 液与剩余水样的分层。使用分液漏斗分离出萃取 液,并送至氮气吹脱蒸发仪中,在37℃下将萃取液 吹脱,期间不断混匀萃取液并与容器壁接触,以避免容器上残留萃取液造成误差。最后当萃取液被吹脱至1 mL 后取出,送去上机检测。二氯乙腈标样购买于美国 Alfa Aesar 公司,将其溶解于甲基叔丁基醚中,稀释浓度分别为5、20、50、100、200 和400 μg/L,与待测水样一同上机检测。

采用安捷伦 7890B 型气相色谱与微型电子捕获检测器结合进行检测  $^{[17]}$ 。采用微型取样器抽取  $^{2}$   $\mu$ L 样品进样,样品中的二氯乙腈由  $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{$ 

#### 1.2.3 三维荧光光谱分析方法

三维荧光光谱采用荧光分光光度计进行分析,激发波长和发射波长均从 200 nm 增加至 600 nm,间隔为 10 nm。激发和发射单色器的狭缝宽度为 5 nm,扫描速度设定为 12 000 nm/min。根据 Chen 等人 [18] 的相关研究,三维荧光光谱图分为五个部分 ( I ~ V ),即:芳香族蛋白质(以酪氨酸为代表, $\lambda_{Ex}$  < 250 nm, $\lambda_{Em}$  < 330 nm)、芳香族蛋白质(以色氨酸为代表, $\lambda_{Ex}$  < 250 nm, $\lambda_{Em}$  > 380 nm)、类 富里酸 ( $\lambda_{Ex}$  < 250 nm, $\lambda_{Em}$  > 380 nm)、类 配, 250 nm, $\lambda_{Em}$  > 380 nm)、类 8 元, 250 nm, $\lambda_{Em}$  < 380 nm)、类 8 元, 250 nm, $\lambda_{Em}$  < 380 nm)。

#### 1.2.4 微生物种群分析方法

微生物种群分析主要借助高通量分析技术,取  $10 \sim 20$  g 生物活性炭并于 4  $^{\circ}$  下保存,具体分析方法参照前人研究 $^{[19]}$ 。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 响应面设计

为了研究上向流生物活性炭滤池去除 DCAN 前驱物的最优化运行参数,借助响应面分析方法对该工艺膨胀率、臭氧投加量及反冲洗周期进行优化,其响应值为 DCAN 前驱物去除率。这三个参数对去除 DCAN 前驱物的影响较大,并且是相互独立的变量。响应面采用 Design - Expert 软件进行 Central Composite Design(CCD)设计,其水平编码如表 1 所示。为确定模型的适用性,使用 Design - Expert 8.0.6软件对回归方程进行方差分析,结果显示模型

的 F 值为 339. 41, P < 0. 000 1, 表明二次模型的适应性极显著, 说明这种方法是可靠的。失拟值为 0. 005( < 0. 05, 显著), 说明该模型拟合度较好, 能较好地反映试验结果 [14]。决定系数  $R^2$  为 0. 996 7, 校正决定系数  $R^2$  为 0. 993 8, 说明试验值和预测值之间具有较高的相关性, 这也意味着回归模型能够很好地提供独立变量(因素)和响应值(去除率)间的关系。变异系数为 4. 74%、标准偏差为 1. 62, 说明模型稳定性好, 适于进行试验分析。综上所述,该模型可用来分析和预测上向流生物活性炭工艺去除 DCAN 前驱物的最佳运行条件。

#### 表1 因素及水平

Tab. 1 Factors and levels of CCD

因 素	各水平编码取值					
以 系 [	-2	- 1	0	+ 1	+2	
膨胀率/%	21	24	27	30	33	
臭氧投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	
反冲洗周期/d	5	7	9	11	13	

# 2.2 双因子交互效应的响应面分析

根据回归方程绘制各参数对 DCAN 前驱物去除率影响的响应曲面,其中曲面坡度可反映交互效应的强弱,曲面坡度陡表示两因素交互作用显著,曲面坡度缓则表示交互作用不显著<sup>[13]</sup>。在臭氧投加量及反冲洗周期分别保持 1.52 mg/L 和 9.5 d 不变时,随着炭池膨胀率从 27%增加至 30%, DCAN 前驱物的去除率却从 64.4%减少至 33.9%(见图 2)。这是因为上向流生物活性炭滤池的膨胀率和上升流速具有较高的正相关性( $R^2 = 0.9967$ )<sup>[20]</sup>,随着膨胀率的增加,上升水流对生物膜的剪切力增大,这必然会影响微生物的附着,使其随着水流流出活性炭滤池,从而导致 DCAN 前驱物去除率的下降。

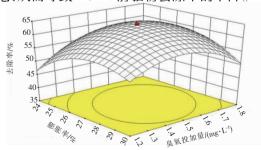
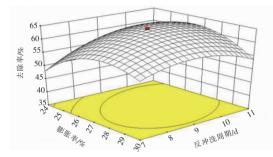


图 2 炭池膨胀率和臭氧投加量对 DCAN 前驱物去除率 的交互影响

Fig. 2 Effects of expansion rate and ozone dosage on removal efficiency of DCAN formation potential

此外,DCAN 前驱物的去除率在膨胀率和臭氧 投加量分别为 27% 和 1.52 mg/L 时达到较高值。 在保持这两个参数不变的情况下,反冲洗周期从7 d 延长至 9.5 d 时,DCAN 前驱物的去除率明显增加, 然而继续延长反冲洗周期,其去除率却持续下降 (见图 3)。这是因为较短的反冲洗周期必然增加冲 洗频率,过长的周期则会增加活性炭上生物膜的老 化程度,削弱该工艺对有机物的生物降解能力<sup>[21]</sup>。



# 图 3 炭池膨胀率和反冲洗周期对 DCAN 前驱物去除率 的交互影响

Fig. 3 Effects of expansion rate and backwashing cycle on removal efficiency of DCAN formation potential

在保持反冲洗周期 (9.5 d) 和炭池膨胀率 (27%) 这两个参数不变的情况下, DCAN 前驱物的 去除率先从 35.2%  $(O_3$  投量 = 1.2 mg/L) 增加至 64.4% (臭氧投量 = 1.52 mg/L), 再减少至 36.6%  $(O_3$  投量 = 1.8 mg/L), 如图 4 所示。这是因为臭氧能够将水中的大分子有机物氧化成小分子有机物,有助于生物降解去除,而部分小分子有机物又是 DCAN 的主要前驱物 [22]。

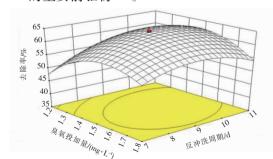


图 4 臭氧投加量和反冲洗周期对 DCAN 前驱物去除率 的交互影响

Fig. 4 Effects of ozone dosage and backwashing cycle on removal efficiency of DCAN formation potential

#### 2.3 最佳运行参数的预测和验证

根据回归方程预测的最佳运行参数如下:膨胀率为27%、臭氧投加量为1.52 mg/L、反冲洗周期为

9.5 d,此时 DCAN 前驱物的最大去除率为 64.4%。按照这三个参数进行 3 组平行试验,得到 DCAN 前驱物的平均去除率为 64.3%,与预测值接近,说明拟合度较好,该模型可以用来指导臭氧/上向流生物活性炭工艺对 DCAN 前驱物的控制研究。在以上优化参数下臭氧/上向流生物活性炭工艺对 DON、DOC、COD<sub>Mn</sub>、NH<sub>3</sub> - N、UV<sub>254</sub> 的去除率分别为65.3%、70.6%、77.2%、81.7%、84.2%,相比于优化前(分别为 37.6%、54.2%、56.8%、72.4%、65.9%)都有较大幅度的提升。因此,该优化参数能够很好地提升臭氧/上向流生物活性炭工艺对有机物特别是含氮消毒副产物前驱物的去除效能,为水厂进行优化运行提供了理论支持。

#### 2.4 三维荧光光谱分析

为了分析优化后的臭氧/上向流生物活性炭工 艺对 DCAN 前驱物的作用机理,对优化前后的两组 工艺( $O_3$ /SP和  $O_3$ /IP 系统)出水进行了三维荧光光 谱(EEM)分析,结果如图 5 所示。

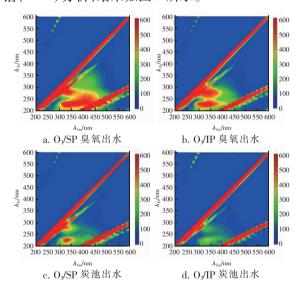


图 5 中试出水三维荧光光谱

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of pilot plant effluent

对各三维荧光区域的积分结果见表 2。根据图 5 及表 2 可知,三维荧光光谱图主要有两个峰:芳香族蛋白质(I和II)和类可溶性微生物产物(IV)。在  $O_3/SP$  系统中,这两种有机物的区域积分值分别从臭氧接触池出水的  $16.56 \times 10^4$  和  $6.52 \times 10^4$  AU·nm² 降低至活性炭滤池出水的  $4.95 \times 10^4$  和  $2.39 \times 10^4$  AU·nm²。在  $O_3/IP$  系统中这两类有机物有

类似的变化规律,但其区域积分值较 O₃/SP 系统要低,这说明优化后的臭氧/上向流生物活性炭滤池工艺能够很好地去除芳香族蛋白质和类溶解性微生物产物这两类有机化合物,而这两类化合物恰是DCAN 的主要前驱物<sup>[8]</sup>。因此,优化后的臭氧/上向流生物活性炭滤池工艺能够很好地控制 DCAN 前驱物的含量,保证出水水质的安全性。此外,类富里酸(Ⅲ)和类腐殖酸(Ⅴ)这两类有机物的区域积分值在这两个工艺系统中均相对较低,这说明常规工艺能够一定程度上去除富里酸和腐殖酸类有机物,这和前人的研究结果相一致<sup>[23]</sup>。

#### 表 2 中试出水三维荧光区域积分

Tab. 2 Volume and percentage for excitation and emission matrix analysis of effluent

	项 目	I	II	Ш	IV	V	总和
a	数值/(10 <sup>4</sup> AU·nm <sup>2</sup> )	8.57	7.99	6.74	6. 52	4. 05	33.87
	比例/%	25.30	23.59	19.90	19.25	11.96	_
b	数值/(10 <sup>4</sup> AU·nm <sup>2</sup> )	6.87	6.49	2.85	10. 10	2.73	29.04
	比例/%	23.66	22.35	9.81	34.78	9.40	_
c	数值/(10 <sup>4</sup> AU·nm <sup>2</sup> )	2.73	2.22	1.86	2.39	1.48	10.68
	比例/%	25.56	20.79	17.42	22.38	13.85	_
d	数值/(10 <sup>4</sup> AU·nm <sup>2</sup> )	1.13	1.74	0.89	1.66	0.92	6.34
	比例/%	17.82	27.44	17.04	26. 18	14.52	_

#### 2.5 微生物种群分析

为了进一步分析优化前后上向流生物活性炭工 艺的微生物种群变化,对  $O_3$ /SP 和  $O_3$ /IP 系统中生 物活性炭按纲级别进行高通量分析,结果见图 6。

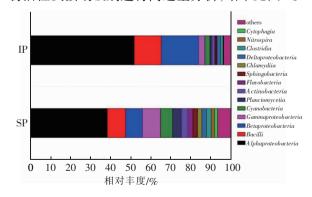


图 6 纲级别下优化前后活性炭上微生物种群的相对丰度

Fig. 6 Relative abundance of microbial population on activated carbon before and after optimization

在优化前后活性炭上微生物种群主要为

Alphaproteobacteria、Bacilli 和 Betaproteobacteria。在  $O_3$ /SP 系统中这三种微生物种群的相对丰度分别为 38.26%、9.15% 和 8.33%,而在  $O_3$ /IP 系统中其相 对丰度变为 51.65%、13.54% 和 18.64%。研究发现  $\mathbb{C}^{24}$ ,Betaproteobacteria 种群很容易随着上升水流流出活性炭滤池。优化后的工艺其反冲洗周期得以延长,相应冲洗频率减少,因此  $O_3$ /IP 系统中活性炭上 Betaproteobacteria 的相对丰度增加。此外,Alphaproteobacteria 和 Bacilli 这两种微生物种群的相对丰度在优化后都大幅增加,说明这两类微生物群落更偏于附着在活性炭上。

#### 3 结论

借助响应面模型分析法,以 DCAN 前驱物作为 去除目标,对臭氧/上向流生物活性炭滤池工艺进行 参数优化,其优化参数如下:膨胀率为 27%、臭氧投加量为 1.52 mg/L 以及反冲洗周期为 9.5 d。在该 参数下运行时上向流生物活性炭工艺对 DCAN 前驱物的去除率可达 64.4%,降低了后续加氯过程中产生消毒副产物的风险。同时,三维荧光光谱分析发现,上向流生物活性炭滤池工艺能够很好地去除 芳香族蛋白质和类溶解性微生物产物这两类有机化合物,而它们也是 DCAN 的主要前体物。此外,通过生物群落分析发现,Alphaproteobacteria、Bacilli 和 Betaproteobacteria 这三种群落为优化后生物活性炭上的优势菌属。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Chu W, Ding S, Bond T, et al. Zero valent iron produces dichloroacetamide from chloramphenicol antibiotics in the absence of chlorine and chloramines [ J ]. Water Res, 2016, 104:254 261.
- [2] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, et al. Haloace-tonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(2):645-651.
- [3] Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22 (10):666 –684.
- [4] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, et al. Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water [J]. Chemosphere, 2009, 77(10):1346-1351.
- [5] Lin T, Zhou D, Dong J, et al. Acute toxicity of dichloro-

- acetonitrile (DCAN), a typical nitrogenous disinfection by-product (N-DBP), on zebrafish (Danio rerio) [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2016, 133;97 104.
- [6] Nishijima W, Speitel G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon [J]. Chemosphere, 2004, 56 (2): 113-119.
- [7] Simpson D R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification [J]. Water Res, 2008, 42 (12);2839-2848.
- [8] Chu W, Gao N, Yin D, et al. Trace determination of 13 haloacetamides in drinking water using liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization [J]. J Chromatogr A, 2012, 1235; 178 181.
- [9] 查人光,徐兵,朱海涛,等. 上向流 BAC 吸附池在净水生产中的应用[J]. 给水排水,2010,36(6):14-17.
- [10] Han L, Liu W, Chen M, et al. Comparison of NOM removal and microbial properties in up-flow/down-flow BAC filter [J]. Water Res, 2013, 47(14):4861-4868.
- [11] Chu W, Li C, Gao N, et al. Terminating pre-ozonation prior to biological activated carbon filtration results in increased formation of nitrogenous disinfection by-products upon subsequent chlorination [J]. Chemosphere, 2015, 121:33 38.
- [12] Liu B, Gu L, Yu X, et al. Dissolved organic nitrogen (DON) profile during backwashing cycle of drinking water biofiltration [J]. Sci Total Environ, 2012, 414;508 514.
- [13] 高雅,黄显怀,李卫华,等. Fe<sup>2+</sup>对 UASB 厌氧发酵效能的影响研究[J]. 中国给水排水,2017,33(11):59-63.
- [14] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology[J]. Chem Eng J, 2008, 137(3):462-470.
- [15] Eichelberger J W, Budde-Revision W L, Munch J W, et al. Method 524. 2 Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry [S]. Cincinnati, Ohio; US EPA, 1989.
- [16] Krasner S W, Sclimenti M J, Mitch W, et al. Using formation potential tests to elucidate the reactivity of DBP precursors with chlorine versus with chloramines [A].
  Water Quality Technology Conference and Exposition

- 2007 : Fast Tracks to Water Quality [ C ] . Charlotte : AWWA , 2007 .
- [17] Yu S L, Lin T, Chen W, et al. The toxicity of a new disinfection by-product, 2, 2-dichloroacetamide (DCA-cAm), on adult zebrafish (Danio rerio) and its occurrence in the chlorinated drinking water [J]. Chemosphere, 2015, 139(8):40-46.
- [18] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37:5701-5710.
- [19] Zhang M, Liu W, Nie X, et al. Molecular analysis of bacterial communities in biofilms of a drinking water clearwell [J]. Microbes Environ, 2012, 27 (4):443 –448.
- [20] 陈默,刘文君,谭古今,等. 上向流活性炭床膨胀率影响因素研究[J]. 给水排水,2013,39(3):115-120.
- [21] Cogan N G, Li J, Badireddy A R, et al. Optimal backwashing in dead-end bacterial microfiltration with irreversible attachment mediated by extracellular polymeric substances production [J]. J Membr Sci, 2016, 520:337 344.
- [22] Park M, Anumol T, Daniels K D, et al. Predicting trace organic compound attenuation by ozone oxidation: Development of indicator and surrogate models[J]. Water Res,

- 2017,119:21 32.
- [23] Yan M, Wang D, You S, et al. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant [J]. Water Res, 2006, 40(19):3621-3627.
- [24] Pinto A J, Xi C, Raskin L. Bacterial community structure in the drinking water microbiome is governed by filtration processes [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46 (16):8851-8859.



作者简介:鲍娟(1971 - ), 女, 江苏南京人, 本 科, 高级工程师, 总工办主任, 从事水 处理技术研究。

E-mail:136013187@ qq. com 收稿日期:2017-09-27

# 2018年《中国给水排水》杂志社主办的会议信息

- 1、第九届中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会(4月,雄安新区) 负责人:王领全 13752275003
- 2、第八届城市雨污水管理(海绵城市建设、水环境综合整治)国际研讨会(5月) 负责人:刘贵春 13752144199
- 3、第六届饮用水安全保障技术交流会(6月)负责人:彭秀华 13920835820
- 4、第一届城市供水管网漏损控制研讨会(6月) 负责人: 彭秀华 13920835820
- 5、第二届中国污水处理厂提标改造高级研讨会 负责人:王领全 13752275003
- 6、2018 年杂志社第十五届年会 负责人:丁彩娟 13502042821 有意合作的单位请与我们联系。

(本刊编辑部)