

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.013

基于3DEEM-FRI的溶解性有机氮混凝机制研究

刘冰¹, 陈燕敏¹, 卢鑫¹, 韩帅军¹, 时凯歌¹, 古励²

(1. 郑州师范学院 化学化工学院, 河南 郑州 450044; 2. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044)

摘要: 考察了硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁对溶解性有机氮(DON)的去除效果,分析DON分级组分和极性之间的关系,并利用三维荧光光谱(3DEEM)和荧光区域积分法(FRI)分析DON组分和转化特征。结果表明,硫酸铝(27 mg/L)、氯化羟铝(40 mg/L)和氯化铁(70 mg/L)对DON的平均去除率分别为25.7%、45.3%和48.6%。当阳离子型聚丙烯酰胺投加量为0~4 mg/L时,铝盐对DON的去除率呈先增加后降低的趋势,氯化铁对DON的去除率逐渐下降。当pH为4~10时,硫酸铝和氯化铁对DON的去除率变化幅度较大(分别为17.6%和27.1%),氯化羟铝对DON的去除率变化幅度最小($\leq 3.2\%$)。经砂滤处理后,DON混凝去除率均有一定增加。氯化羟铝和氯化铁对DON的去除量与DON初始浓度具有一定的相关性(R^2 分别为0.64和0.57)。氯化铁对溶解性有机碳(DOC)和正磷酸盐的去除率最高,分别约为42%和96%。采用氯化羟铝和氯化铁进行混凝可将浊度降低到0.1 NTU以下,经硫酸铝混凝后浊度为 (0.8 ± 0.3) NTU。水样中 $<0.45 \mu\text{m}$ 的DON平均浓度为 (1.88 ± 0.12) mg/L, $<3 \text{ ku}$ 的DON平均浓度为 (0.89 ± 0.09) mg/L,小分子质量DON($<3 \text{ ku}$)约占总DON的47.3%。 $<0.45 \mu\text{m}$ 、 $<0.1 \mu\text{m}$ 、 $<10 \text{ ku}$ 和 $<3 \text{ ku}$ 水样中区域I和区域II的FRI分别占28%和30%,区域IV和区域V的FRI所占比例均为12%。经过混凝后,0.1~0.45 μm 和10 ku~0.1 μm 水样中DON去除率均大于80%,3~10 ku和 $<3 \text{ ku}$ 水样中DON去除率均低于20%;相对于亲水性DON,疏水性DON去除率更高; $<0.45 \mu\text{m}$ 、 $<0.1 \mu\text{m}$ 、 $<10 \text{ ku}$ 和 $<3 \text{ ku}$ 水样中区域I和区域II的FRI去除率均小于15%,表明二级出水中酪氨酸类和色氨酸类有机物是强化混凝、提高DON去除率的关键组分。

关键词: 二级出水; 溶解性有机氮; 混凝; 三维荧光光谱; 荧光区域积分法

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0085-08

Coagulation Mechanism of Dissolved Organic Nitrogen Based on 3DEEM-FRI

LIU Bing¹, CHEN Yan-min¹, LU Xin¹, HAN Shuai-jun¹, SHI Kai-ge¹, GU Li²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The removal characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) by aluminum sulfate, aluminum chlorohydrate, and ferric chloride were examined. The relationship between the DON components and polarity was analyzed. The DON components and transformation characteristics were

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208448); 河南省高等学校重点科研项目(24B610016); 河南省科技厅科技攻关项目(222102910508)

通信作者: 刘冰 E-mail: liubing_982002@163.com

investigated through excitation-emission matrix spectroscopy (3DEEM) and fluorescence regional integration (FRI). Aluminum sulfate (27 mg/L), aluminum chlorohydrate (40 mg/L) and ferric chloride (70 mg/L) demonstrated the average removal efficiencies of 25.7%, 45.3% and 48.6% respectively for DON. When the dosage of cationic-type polyacrylamide ranged from 0 to 4 mg/L, the DON removal efficiency of aluminum salt initially increased and then decreased, while the DON removal efficiency of ferric chloride decreased gradually. When pH was within the range of 4 to 10, it significantly influenced the DON removal efficiency by aluminum sulfate and ferric chloride (with the removal efficiencies varying by 17.6% and 27.1% respectively), and the DON removal efficiency of aluminum chlorohydrate showed the smallest change ($\leq 3.2\%$). After undergoing sand filtration treatment, the coagulation removal efficiency of DON rose to a certain degree. The removal of DON by aluminum chlorohydrate and ferric chloride showed certain correlation with the initial concentration of DON (R^2 was 0.64 and 0.57, respectively). Ferric chloride achieved the highest removal efficiencies for dissolved organic carbon (DOC) and orthophosphate, approximately 42% and 96% respectively. The turbidity could be reduced to less than 0.1 NTU through coagulation with aluminum chloride and ferric chloride, and to (0.8 ± 0.3) NTU by means of coagulation with aluminum sulfate. The average concentration of DON with particle size less than $0.45 \mu\text{m}$ was (1.88 ± 0.12) mg/L, the average concentration of DON with molecular weight less than 3 ku was (0.89 ± 0.09) mg/L, and the low molecular weight of DON (< 3 ku) accounted for 47.3% of the total DON. In the water samples with DON particle size less than $0.45 \mu\text{m}$, DON particle size less than $0.1 \mu\text{m}$, DON molecular weight less than 10 ku and DON molecular weight less than 3 ku, the FRI of region I and region II accounted for 28% and 30% respectively, while that of region IV and region V accounted for 12%. After coagulation, the DON removal efficiency in water samples within the range of $0.1\text{--}0.45 \mu\text{m}$ and 10 ku– $0.1 \mu\text{m}$ exceeded 80%, while the DON removal efficiency in water samples within the range of 3–10 ku and less than 3 ku was less than 20%. The removal efficiency of hydrophobic DON was higher compared to that of hydrophilic DON. The removal efficiencies of FRI in water samples with particle sizes less than $0.45 \mu\text{m}$ and $0.1 \mu\text{m}$, and molecular weight less than 10 ku and 3 ku were all less than 15%, suggesting that tyrosine and tryptophan organics in the effluent from the secondary treatment process were the key components for enhancing coagulation and increasing the DON removal efficiency.

Key words: effluent from the secondary treatment process; dissolved organic nitrogen; coagulation; excitation-emission matrix spectroscopy; fluorescence regional integration

城市污水处理厂排放的二级出水是营养污染物(氮和磷等)的主要来源,会对受纳水体造成不利影响,需要实施严格的污染物排放标准。由于污水厂通过硝化和反硝化作用去除大部分无机氮,导致溶解性有机氮(DON)占出水TN的80%以上^[1]。二级出水中DON对受纳水体有多种不利影响,如水体富营养化、形成含氮消毒副产物(N-DBPs)等;有多种方法可以去除二级出水中的DON,如颗粒活性炭吸附、反渗透、土壤含水层处理和强化混凝等^[2-3]。混凝(如铝和铁盐混凝剂)去除二级出水中的DON,主要依靠电中和、络合或吸附等机制^[4]。其中,铁盐

在去除天然有机物(NOM)方面优于明矾,这可能是由于其具有更好的电中和能力,从而可形成更大的絮体。

通过考察二级出水中DON组分来分析各组分在混凝过程中的变化是重要研究内容之一。分子质量和极性是DON的两个重要特性,对强化混凝去除DON的效率有显著影响^[5]。有研究表明^[1,4,6],小分子DON通常由尿素、氨基酸、胺(二甲胺)、螯合剂(EDTA)、肽和各种人工合成含氮化合物(杀虫剂和药物)组成,大分子DON主要由蛋白质、黄腐酸和腐殖酸组成。小分子DON是二级出水中N-亚硝基二

甲胺(NDMA)的主要前体物,并被藻类所利用^[4,6]。一般情况下,混凝更容易去除大分子质量NOM(包含DON)。另外,对DON的特征研究还包括亲水/疏水和电荷密度等性质。由于疏水性DON通常被活性污泥吸附去除,导致亲水性DON在处理后的出水中占主导。亲水性DON通常由蛋白质和氨基酸组成,具有生物可利用性并能刺激藻类生长;疏水性DON由腐殖质组成,由于其大小和结构而难以被生物降解,部分疏水性DON还导致N-DBPs生成潜势的增长^[1,6]。

笔者考察了硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁对DON的去除特征,分析DON组分和极性之间的关系,并利用三维荧光光谱(3DEEM)和荧光区域积分法(FRI)分析DON组分及其转化特征,旨在为混凝去除DON及其相关机制的理解提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究对象

样品采集于北方某城市污水处理厂二沉池出水,该污水厂处理水量为 4×10^4 m³/d,主要工艺包括格栅、初沉池、卡鲁塞尔氧化沟、二沉池。氧化沟生物处理工艺的硝化-反硝化过程可最大限度地去除TN和无机氮,出水中DON浓度为1.41~2.47 mg/L。现二级出水正被重新用于非饮用水再利用,因此需对出水中DON的去除进行研究,使其能够满足回用标准。

1.2 测定项目及方法

pH采用便携式溶解氧测定仪测定;浊度采用浊度仪测定;溶解性有机碳(DOC)采用TOC分析仪测定;正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定;氨氮采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定;NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定;NO₃⁻-N采用紫外分光光度法测定;溶解性总氮(TDN)采用过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定;DON为TDN与NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N的差值。

1.3 混凝实验

采用硫酸铝和氯化羟铝作为铝基混凝剂、氯化铁作为铁基混凝剂,聚丙烯酰胺(阳离子型,CPAM)作为助凝剂,采用0.1 mol/L的HCl和KOH溶液调节pH。取500 mL水样并置于混凝搅拌机上,投加一定量的混凝剂后,在180 r/min下搅拌2 min,接着在40 r/min下搅拌15 min,静置30 min,取上清液并用

0.45 μm滤膜过滤后,测定相关指标。

砂滤柱采用高为300 mm、直径为15 mm的PVC柱,由下到上分别装填细石英砂(100 mm)、细砂(30 mm)和无烟煤(20 mm),滤速为6~8 m/h。

1.4 DON组分和极性测定

取300 mL水样,采用0.45 μm、0.1 μm、10 ku和3 ku的滤膜过滤,0.45和0.1 μm滤膜过滤采用真空泵完成,10 ku和3 ku滤膜过滤采用超滤器(以N₂作为驱动力,搅拌速度为100 r/min)完成。

进行极性DON提取时,首先利用20 mL甲醇、30 mL超纯水对ENVI-18固相萃取柱(6 mL, 1 g)进行预处理;接着取1 L不同分子质量的水样以2 mL/min的速度通过固相萃取柱,其中能够通过固相萃取柱的为亲水性DON,截留在固相萃取柱上的为疏水性DON;然后采用N₂干燥固相萃取柱10 min,用30 mL甲醇以1 mL/min的速度洗脱,洗脱液用真空干燥箱在40 °C下蒸发,最后用30 mL超纯水溶解测定疏水性DON。

1.5 3DEEM和FRI分析

采用荧光光谱仪分析3DEEM,并配备1 cm石英液池。光源选用150 W 氙弧灯;光电倍增管(PMT)电压为700 V;信噪比>110;激发波长λ_{Ex}=5 nm,发射波长λ_{Em}=5 nm;扫描速度为1 200 nm/min;扫描波长范围分别为λ_{Ex}=280~500 nm, λ_{Em}=200~500 nm;以Milli-Q水为空白;使用Matlab软件绘制三维荧光光谱图,使用FRI对3DEEM光谱进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂种类的影响

在硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁混凝实验中,二级出水DON初始浓度为(1.88±0.63) mg/L, pH约为7.6±0.3。结果表明,随着硫酸铝和氯化羟铝投加量的增加,DON去除率呈现先增加后下降的趋势,当硫酸铝和氯化羟铝投加量分别为27和40 mg/L时,相应的DON去除率分别为25.7%和45.3%。氯化羟铝的DON平均去除率比硫酸铝高,这可能是由于氯化羟铝具有更高的电中和能力。铝基混凝剂的水解产物包括3种铝形态,即Ala、Alb和Alc,分别对应于单体形态、中等聚合物和大聚合物^[5]。Alb表面含有较多的正电荷,DON本身具有负电性,Alb能够快速产生电中和作用从而提高混凝去除效果。

Ala可发生水解吸附沉淀作用,与有机物反应时间较长,增大投加量才能达到一定效果。Alc表面虽然具有一定的正电荷,但大部分并不活跃,其电中和能力弱于Alb,混凝时多以网捕卷扫和吸附架桥作用为主。与硫酸铝(含有更多Ala)相比,氯化羟铝中Alb含量较高,从而可以更好地去除N-DBPs前体物(DON)。当硫酸铝和氯化羟铝投加量过多时,絮体由于带有过多的正电荷而互相排斥,使脱稳的胶体再次稳定。当氯化铁投加量从10 mg/L增加到150 mg/L时,DON去除率也逐渐增大(由18.2%增至63.9%),且投加量在70~150 mg/L时,DON去除率的增加量相对较小,由48.6%增至63.9%。另外,氯化铁对DON的去除率比硫酸铝和氯化羟铝的高,这与先前报道一致^[5]。如果氯化铁投加量过高则需要更多的碱度来平衡,所以将硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁投加量分别确定为27、40和70 mg/L。

混凝前后无机氮(NH_4^+-N 和 NO_x^--N)的平均浓度没有显著差异($p>0.05$),而TDN平均浓度的变化表现出显著差异($p<0.05$),这主要是因为DON混凝去除导致的显著性差异。

2.2 助凝剂和pH的作用

CPAM对DON去除率的影响如图1所示。可以看出,在硫酸铝和氯化羟铝投加量分别为27和40 mg/L条件下,当CPAM浓度的0~1 mg/L时,DON去除率呈上升趋势,分别从25.4%和38.3%升高到34.3%和45.1%;当CPAM浓度为1~4 mg/L时,DON去除率呈下降趋势,分别下降到27.4%和40.3%。在氯化铁投加量为70 mg/L的条件下,DON去除率逐渐下降。分析原因为:①CPAM具有电中和及吸附架桥作用,其可中和带负电荷、极性较强的DON,其链状分子作为DON和氢氧化铝表面之间的桥梁,通过吸附架桥作用导致絮凝物的快速沉淀,使得CPAM可强化混凝去除DON。据报道^[7],由于CPAM化学结构中含有机氮,当CPAM浓度大于1 mg/L时,导致铝盐对DON的去除率反而下降。②由于氯化铁水解可形成具有较长链式结构的多羟基络合物,如 $\text{Fe}_2(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 等,使其能够快速中和有机物表面的负电荷,从而将较小的有机颗粒凝聚成大颗粒^[8]。另外,氯化铁的水解产物对蛋白质和多糖(DON主要成分)具有较强的吸附力,从而提高氯化铁对DON的去除率^[5,8]。与铝盐相比, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶

度积常数(1.1×10^{-38})小于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的(1.6×10^{-33}),从而使铁盐具有更强的水解、聚合及沉淀能力^[8]。从原子结构看, Fe^{3+} 的变形性和极化能力较强,因可与配体发生较强的相互极化作用而产生牢固的结。另外,CPAM包含的有机氮也可导致DON去除率下降。

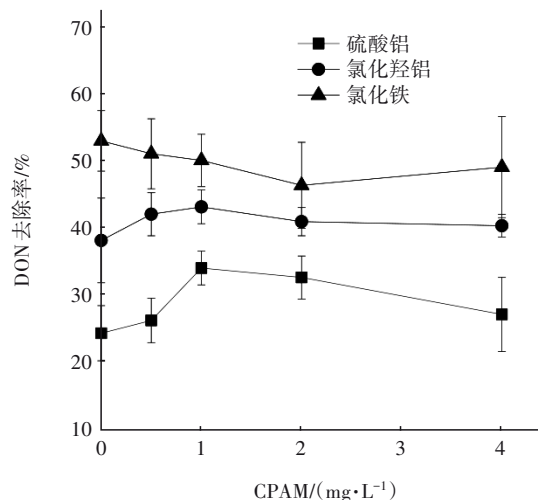


图1 CPAM对DON去除率的影响

Fig.1 Effect of CPAM on DON removal

pH对DON去除率的影响如图2所示。可知,在硫酸铝和氯化铁混凝过程中,pH对DON去除率具有一定的影响,DON去除率的变化幅度分别为17.6%和27.1%。当pH为4~10时,硫酸铝对DON的去除率呈现先增加后下降的趋势,这是因为当pH较小时,聚集的 Al^{3+} 易与 H^+ 形成络合物,另外 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解后主要以 Al^{3+} 存在,由于 Al^{3+} 没有吸附架桥作用,导致DON去除率较低。当pH较大时, Al^{3+} 易与 OH^- 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等物质,使得聚集的 Al^{3+} 不易与水中有机物结合,导致硫酸铝混凝反应不容易进行,从而降低了硫酸铝混凝效率。当硫酸铝投量为27 mg/L时,混凝的最佳pH为5~7。氯化铁对DON的去除率呈下降趋势,当pH为4~6时,DON去除率的下降幅度较小;当pH为7~10时,DON去除率下降显著。分析原因,当pH<7时,氯化铁可产生更多的 Fe^{3+} ,促进了 Fe^{3+} 的水解,使其在水中能够形成更多、更大的多核羟基络合产物 $[\text{Fe}_2(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}]$,有利于去除有机物。另外,当pH较低时,有机物质子化程度的增加也有利于DON的去除。当pH继续升高且超过一定值时, Fe^{3+} 会水解产生沉淀,此时无法起到去除水中DON的作用,导致DON去除率明显下降^[8]。在pH为4~10范围内,氯化羟铝对DON

的去除率变化幅度较小($\leq 3.2\%$),这主要是由于氯化羟铝的高电荷和稳定的多核水解物质 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 和 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ 等]导致其去除 DON 的能力对 pH 的依赖性较小;另外, pH 对聚合铝水解形态分布的影响较大,当 pH 为 6 左右时,Alb 占主导地位, DON 主要通过电中和作用被去除,Alc 在 pH 为 8 时占优势, DON 主要通过吸附作用被去除,使得 pH 为 6 和 8 时 DON 去除率略高^[9]。

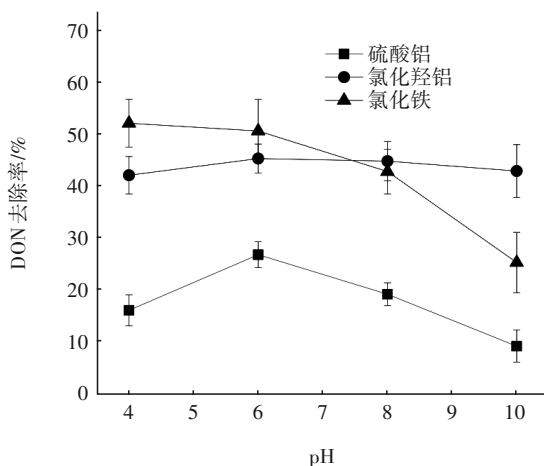


图2 pH对DON去除率的影响

Fig.2 Effect of pH on DON removal

2.3 初始DON浓度和砂滤的作用

砂滤对DON去除率的影响实验表明,二级出水经过砂滤处理后,对DON的去除率均有一定增加。砂滤前硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁对DON的去除率分别为 $(25.9 \pm 5.1)\%$ 、 $(43.8 \pm 4.7)\%$ 和 $(49.1 \pm 2.6)\%$;砂滤后对DON的去除率分别为 $(33.4 \pm 3.5)\%$ 、 $(47.2 \pm 4.3)\%$ 和 $(53.5 \pm 3.7)\%$ 。砂滤提高了DON的混凝去除率,这可能与水中悬浮固体(SS)浓度下降有关,因为SS可与混凝剂发生电中和反应,降低了絮凝物吸附溶解性有机物的能力,导致DON去除率下降。因此,在城市污水处理厂二级出水回用工艺中,混凝工艺可以置于砂滤后端。

初始浓度对DON去除效果的影响如图3所示。实验期间,二级出水DON浓度为 $1.41 \sim 2.41 \text{ mg/L}$,平均值为 $(1.84 \pm 0.34) \text{ mg/L}$ 。从图3可以看出,硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁混凝去除DON的量随着DON初始浓度的升高而增加,相关系数 R^2 分别为0.16、0.64和0.57。可见,硫酸铝混凝实验中,DON去除量对DON初始浓度的依赖性较低。进行氯化羟铝或氯化铁混凝时,初始DON浓度与DON去除量之间具有更好的相关性,可以减少进水DON浓度

波动所导致的出水浓度变化。

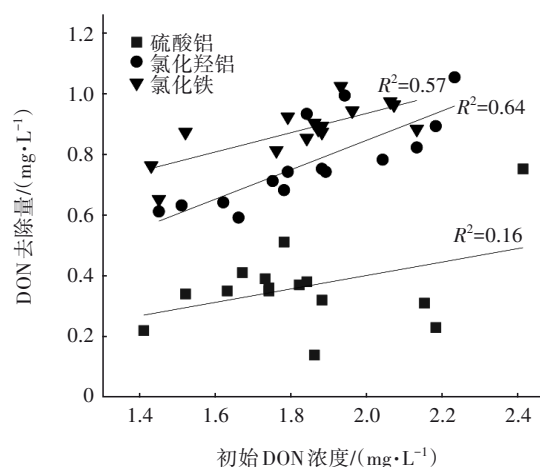


图3 初始浓度对DON去除率的影响

Fig.3 Effect of initial concentrations on DON removal

2.4 DOC、正磷酸盐和浊度的去除效果

污水处理厂二级出水中DOC平均浓度为 $(12.9 \pm 1.3) \text{ mg/L}$,平均去除率在 $(17.5 \pm 2.5)\%$ ~ $(41.6 \pm 4.7)\%$ 之间。氯化铁对DOC的去除率最高,约为42%。本研究中,二级出水的平均DOC/DON(质量比)为 7.1 ± 1.5 ,混凝处理后DOC/DON值增加,表明在混凝过程中DON去除率高于DOC,这可能与二级出水中DON的性质有关。二级出水中的有机物以芳香类蛋白质、溶解性微生物代谢产物(SMPs)为主(占65%),富里酸类和腐殖酸类有机物的含量较低。芳香类蛋白质和SMPs(富氮物质为DON主要部分)更容易与 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 发生络合反应,而且 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的水解产物可与SMPs、蛋白质类物质相结合^[10]。混凝去除DOC的机制与DON相似,因此确定去除DON的最佳混凝剂投加量也适用于去除DOC。

水样中正磷酸盐平均浓度为 $(1.1 \pm 0.3) \text{ mg/L}$,氯化铁对正磷酸盐的去除率(约96%)高于硫酸铝和氯化羟铝。氯化羟铝和硫酸铝对正磷酸盐的去除率分别为 $(86.4 \pm 5.5)\%$ 和 $(55.3 \pm 3.2)\%$ 。铝盐去除磷的反应机制包括化学沉淀和水解吸附,化学沉淀是指铝盐直接与污水中的磷结合生成Al-P沉淀,例如 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 等;水解吸附是指铝盐通过自身水解产生一系列多核配合物,利用它们较大的比表面积和较高的正电荷实现对磷的吸附与去除^[10-11]。有研究表明^[11],铝盐去除磷的机制与铝盐形态有关, PO_4^{3-} 的去除主要通过与Alb进行反应,而

与Ala和Alc关系不大。氯化铁对正磷酸盐的去除率为 $(95.6 \pm 1.4)\%$ 。在铁盐混凝剂进行除磷过程中,部分 Fe^{3+} 与水中的 PO_4^{3-} 反应生成 FePO_4 沉淀,另外还生成带有正电且具有较长线性结构的多核羟基配合物,这些配合物表面具有大量的空位可吸附 PO_4^{3-} 。当氯化铁浓度为70 mg/L时,正磷酸盐去除率较高,主要是因为 $\text{Fe}:\text{P}$ 和 $\text{Al}:\text{P}$ (物质的量之比)分别约为11.7:1和10.2:1(氯化羟铝为40 mg/L时),同时还可能与二级出水的组成以及无机沉淀物的特性、稳定性和生长动力学相关^[11]。

在混凝/过滤前后的所有水样中,混凝前平均浊度为 (7.7 ± 3.2) NTU,采用氯化羟铝和氯化铁混凝后浊度降低到0.1 NTU以下,采用硫酸铝混凝后浊度为 (0.8 ± 0.3) NTU。

2.5 DON组分和极性分析

混凝对不同分子质量DON去除率的变化如图4所示。

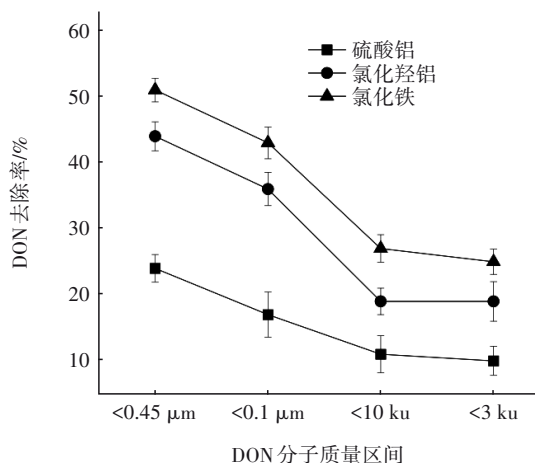


图4 混凝对不同分子质量DON去除率的变化

Fig.4 Change in removal efficiency of DON with different molecular weights by coagulation

经检测,水样中<0.45 μm的DON平均浓度为 (1.88 ± 0.12) mg/L,<3 ku的DON平均浓度为 (0.89 ± 0.09) mg/L,小分子DON(<3 ku)约占总DON的47.3%,表明小分子DON是主要部分,该结果与其他研究一致^[6]。混凝后,经计算0.1~0.45 μm和10 ku~0.1 μm的DON去除率均大于80%,3~10 ku和<3 ku的DON去除率低于20%,这表明大分子DON可以通过混凝被有效去除,难去除的DON由小分子DON组成。硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁的混凝结果表明,<0.45 μm和<0.1 μm的DON平均去除率分别为24%、44%、51%和17%、36%、43%;<10 ku

和<3 ku的DON平均去除率分别为11%、19%、27%和10%、19%、25%。混凝实验表明,过滤前、后,<3 ku的DON去除量并未表现出显著差异($p > 0.05$),这表明即使在没有大分子DON时小分子DON也不能被充分去除。

不同组分极性和非极性DON分布如图5所示。可以看出,在<0.45 μm、<0.1 μm、<10 ku和<3 ku的DON中,亲水性DON为主要组成部分,分别占90%、93%、95%和95%,这表明二级出水中DON具有较强的极性。在所有DON分级组分中,与亲水性DON相比,混凝对疏水性DON的去除率更高,对亲水性DON的去除效果不佳,这与之前的研究相一致^[12]。为分析DON极性和组分之间的关系,对每个分级组分中亲水性和疏水性DON混凝前后数据进行单尾 t 检验。<0.45 μm、<0.1 μm和<10 ku组分中亲水性DON去除率都具有显著性差异($p < 0.05$),<3 ku组分中亲水性DON去除率差异不显著($p > 0.05$)。所有组分中疏水性DON去除率都具有显著性差异($p < 0.05$),进一步表明<3 ku组分中亲水性DON是提高DON混凝去除的关键。另外,对分级组分(<0.45 μm和<0.1 μm、<0.1 μm和<10 ku、<10 ku和<3 ku)中亲水性和疏水性DON浓度进行双尾 t 检验,结果表明<10 ku和<3 ku中亲水性和疏水性组分之间差异不显著($p > 0.05$),这说明小分子亲水性DON化合物性质与大分子的不同。

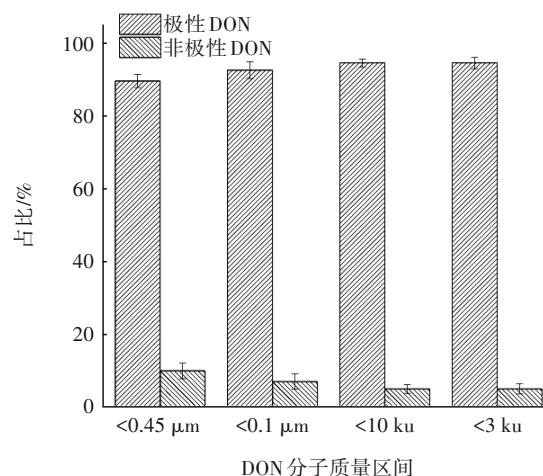


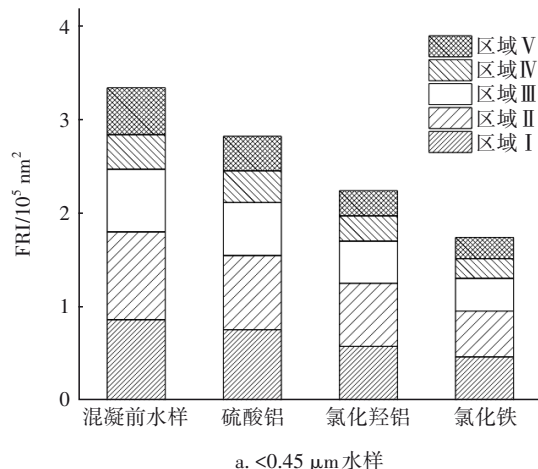
图5 不同分子质量DON极性分析

Fig.5 Polarity analysis of DON with different molecular weights

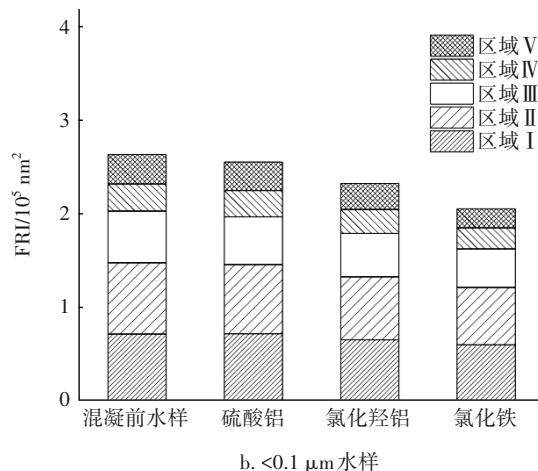
2.6 3DEEM和FRI分析

为更好地理解DON在混凝过程中的变化,利用3DEEM分析不同分级组分在混凝前后溶解性有机

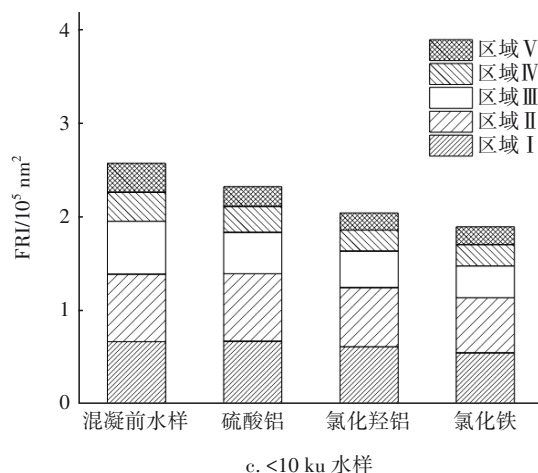
物的性质。3DEEM被划分为5个区域^[13],区域Ⅰ和区域Ⅱ代表芳香类蛋白质,如酪氨酸和色氨酸;区域Ⅲ代表黄腐酸类物质;区域Ⅳ代表溶解性微生物代谢产物(SMPs);区域Ⅴ代表腐殖酸类物质。采用FRI对5个不同荧光区域体积进行积分、归一,区域标准体积结果如图6所示。



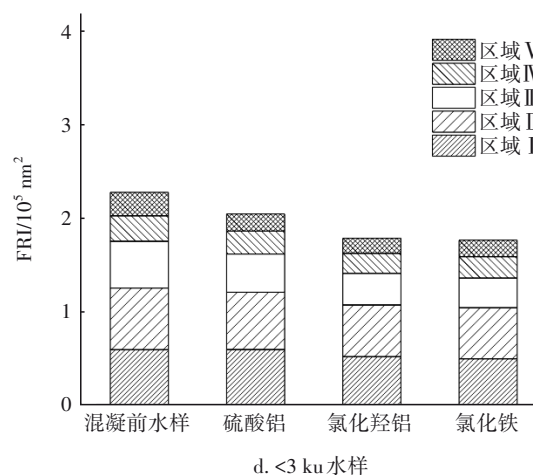
a. <0.45 μm 水样



b. <0.1 μm 水样



c. <10 ku 水样



d. <3 ku 水样

图6 不同样品混凝前后的FRI

Fig.6 FRI of different samples before and after coagulation

由图6可知,混凝前,<0.45 μm、<0.1 μm、<10 ku和<3 ku水样的区域Ⅰ和区域Ⅱ的FRI占主要地位,比例几乎没有变化(分别为28%和30%),这表明酪氨酸类和色氨酸类有机物在生物处理中占主要部分;同时,该4个水样中区域Ⅳ和区域Ⅴ的FRI所占比例均较低,仅为12%,表明SMPs和腐殖酸类物质在生物处理过程中容易被去除;另外,区域Ⅲ的FRI所占比例分别为20%、21%、22%和22%,表明黄腐酸类物质在不同分级组分中的比例保持不变。经硫酸铝、氯化羟铝和氯化铁混凝后,<0.45 μm、<0.1 μm、<10 ku和<3 ku水样中区域Ⅲ和区域Ⅴ的FRI下降相对较为明显。例如,<0.45 μm混凝后的水样中,氯化羟铝混凝后5个区域FRI的去除率分别为31%、29%、33%、30%和47%;氯化铁混凝后5个区域的去除率分别为44%、45%、47%、44%和54%。另外,<0.1 μm、<10 ku和<3 ku的混凝后水样中,采用氯化羟铝和氯化铁处理时,区域Ⅰ和区域Ⅱ的FRI去除率均小于15%。这表明与酪氨酸和色氨酸类蛋白质化合物相比,黄腐酸和腐殖酸类物质更容易被去除(区域Ⅲ和区域Ⅴ的FRI去除率高),二级出水中酪氨酸类和色氨酸类有机物是强化混凝、提高DON去除率的关键组分。

3 结论

① 投加CPAM可以提高硫酸铝和氯化羟铝对DON的去除率,随着CPAM投加量的增加氯化铁对DON的去除率逐渐下降。当pH为6时,硫酸铝和氯化羟铝对DON的去除率最高,氯化铁混凝对DON

的去除率则随pH的增加呈下降趋势。氯化羟铝和氯化铁对DON的去除量与DON初始浓度具有较好的相关性。氯化铁对DOC和正磷酸盐的去除率最高,分别约为42%和96%。氯化羟铝和氯化铁混凝后浊度降低到0.1 NTU以下。

② 二级出水中以小分子DON(<3 ku)为主,约为47.3%。混凝后,0.1~0.45 μm 和10 ku~0.1 μm 的DON去除率均大于80%,3~10 ku和<3 ku的DON去除率均低于20%。在分级组分(<0.45 μm 、<0.1 μm 、<10 ku、<3 ku)中,亲水性DON分别占总DON的90%、93%、95%和95%。

③ 混凝前,分级组分(<0.45 μm 、<0.1 μm 、<10 ku、<3 ku)中区域I和区域II的FRI占主导地位,区域IV和区域V的FRI占比均较低(均为12%),区域III的FRI所占比例分别为20%、21%、22%和22%。混凝后,区域III和区域V的FRI所占比例下降相对较多,区域I和区域II的FRI下降率均小于15%。

参考文献:

- [1] ZHENG F, WANG J, XIAO R, *et al.* Dissolved organic nitrogen in wastewater treatment processes: transformation, biosynthesis and ecological impacts[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273(15): 116436.
- [2] PETERSON E S, JOHNSON S, SHIOKARI S, *et al.* Impacts of carbon-based advanced treatment processes on disinfection byproduct formation and speciation for potable reuse[J]. *Water Research*, 2022, 220(15): 118643.
- [3] GHAROON N, PAGILLA K R. Critical review of effluent dissolved organic nitrogen removal by soil/aquifer-based treatment systems [J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 129406.
- [4] HU H D, XING X Y, WANG J F, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in reclaimed wastewater supplying urban rivers with a special focus on dissolved organic nitrogen: a seasonal study [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114959.
- [5] SILLANPA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, *et al.* Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 54-71.
- [6] HU H D, MA S J, ZHANG X X, *et al.* Characteristics of dissolved organic nitrogen in effluent from a biological nitrogen removal process using sludge alkaline fermentation liquid as an external carbon source [J]. *Water Research*, 2020, 176: 115741.
- [7] DING S K, CHU W H, BOND T, *et al.* Contribution of amide-based coagulant polyacrylamide as precursors of haloacetamides and other disinfection by-products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 356-363.
- [8] 张帆. 铁盐混凝剂处理污水关键技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2022.
ZHANG Fan. Research on Key Technologies for Treatment Sewage with Iron Salt Coagulants[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022 (in Chinese).
- [9] LIN J L, IKA A R. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: the impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134936.
- [10] OWODUNNI A A, ISMAIL S, KURNIAWAN S B, *et al.* A review on revolutionary technique for phosphate removal in wastewater using green coagulant[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103573.
- [11] PARK T, AMPUNAN V, LEE S, *et al.* Chemical behavior of different species of phosphorus in coagulation [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2264-2269.
- [12] LAPOINTE M, PAPINEAU I, PELDSZUS S, *et al.* Identifying the best coagulant for simultaneous water treatment objectives: interactions of mononuclear and polynuclear aluminum species with different natural organic matter fractions [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101829.
- [13] 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(28): 508-514.

作者简介:刘冰(1978-),男,河南许昌人,博士,副教授,主要研究方向为水体中含氮消毒副产物及前体物识别和控制。

E-mail:liubing_982002@163.com

收稿日期:2024-01-06

修回日期:2024-02-20

(编辑:任莹莹)