

杨宁, 许咏穗, 侯英娜, 等. 水厂臭氧-生物活性炭工艺对短链 PFCs 及 DOM 去除特性的中试[J]. 净水技术, 2024, 43(5): 80–91, 142.

YANG N, XU Y S, HOU Y N, et al. Pilot test of O<sub>3</sub>-BAC process for characteristics of short-chain PFCs and DOM removal in WTP [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5): 80–91, 142.

## 水厂臭氧-生物活性炭工艺对短链 PFCs 及 DOM 去除特性的中试

杨 宁<sup>1</sup>, 许咏穗<sup>1</sup>, 侯英娜<sup>2</sup>, 黄国庆<sup>2</sup>, 费霞丽<sup>2</sup>, 邓慧萍<sup>1,\*</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 厦门市政水务集团有限公司, 福建厦门 361000)

**摘要** 全氟化合物(PFCs)在水环境中广泛分布并存在潜在毒性, 活性炭吸附是目前被认为从饮用水中去除PFCs的有效技术之一。然而, 关于臭氧-生物活性炭(O<sub>3</sub>-BAC)在实际水体中对短链PFCs去除特性的研究较少, 因此在目前地表水环境中短链PFCs的污染水平不断升高的背景下, 亟需评估该工艺的应用效果。文中以水厂砂滤产水为水源, 研究了3种短链PFCs(PFBA、PFPeA、PFHxA)和溶解性有机物(DOM)在连续运行90 d的O<sub>3</sub>-BAC中试装置中的去除效果, 同时探讨了关停臭氧和臭氧的投加量对短链PFCs和DOM去除效果的影响。结果表明, 随着运行时间的延长, 3种短链PFCs在O<sub>3</sub>-BAC中试中的去除率显著下降并且出现了PFCs穿透和解吸附现象, 去除率下降程度为: PFBA>PFPeA>PFHxA, 而DOM相关的DOC、UV<sub>254</sub>和Φ<sub>(T,n)</sub>指标的去除率下降程度则相对缓慢。臭氧的投加能够氧化DOM从而改善短链PFCs在炭滤中的吸附去除, 关停臭氧后流入炭滤的DOM会抢占已吸附短链PFCs的吸附位点, 使PFCs解吸附提前发生。过高的臭氧投加量又会使更具竞争性的低分子量有机物增多, 从而削弱炭滤对短链PFCs的去除能力。

**关键词** 臭氧-生物活性炭 全氟化合物 溶解性有机物 中试 三维荧光光谱

**中图分类号:** TU991    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1009-0177(2024)05-0080-13

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.05.009

## Pilot Test of O<sub>3</sub>-BAC Process for Characteristics of Short-Chain PFCs and DOM Removal in WTP

YANG Ning<sup>1</sup>, XU Yongsui<sup>1</sup>, HOU Yingna<sup>2</sup>, HUANG Guoqing<sup>2</sup>, FEI Xiali<sup>2</sup>, DENG Huiping<sup>1,\*</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Xiamen Municipal Water Group Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

**Abstract** Perfluorinated compounds (PFCs) are widely distributed and potentially toxic in the aqueous environment, and activated carbon adsorption is currently considered one of the effective technologies for PFCs removal in drinking water. However, there are fewer studies on the removal characteristics of ozone-bioactivated carbon (O<sub>3</sub>-BAC) for short-chain PFCs in real water bodies, and therefore there is an urgent need to assess the effectiveness of the application of this process in the context of the current increasing pollution levels of short-chain PFCs in surface water environments. In this study, the removal of three short-chain PFCs (PFBA, PFPeA, PFHxA) and dissolved organic matter (DOM) was investigated in an O<sub>3</sub>-BAC pilot plant that was operated continuously for 90 days using sand filtration effluent from a water treatment plant as the water source, and the effects of ozone shutdown and ozone dosage on the removal of short-chain PFCs and DOM were also investigated. The results showed that the removal rates of the three short-chain PFCs in the O<sub>3</sub>-BAC pilot plant decreased significantly with the increase of operation time and the phenomenon of penetration and desorption of PFCs appeared, and the degree of the removal rates decreased as follows: PFBA>PFPeA>PFHxA, while the removal rates of DOC, UV<sub>254</sub> and Φ<sub>(T,n)</sub> indices related to DOM decreased relatively slowly. Ozone dosing could oxidize DOM to improve the

[收稿日期] 2023-12-15

[基金项目] 上海市“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目(20DZ1204102)

[作者简介] 杨宁(1998—),男,硕士,研究方向为饮用水深度处理技术,E-mail:yangning0564@foxmail.com。

[通信作者] 邓慧萍(1964—),女,教授,研究方向为高级氧化水处理技术,E-mail:denghuiping@tongji.edu.cn。

adsorption and removal of short-chain PFCs in the charcoal filter, and DOM flowing into the charcoal filter after the ozone was turned off would seize the adsorption sites of adsorbed short-chain PFCs, causing the desorption of PFCs to occur prematurely. Excessive ozone dosage could in turn increase the more competitive low molecular weight organics, thus weakening the removal capacity of carbon filtration for short-chain PFCs.

**Keywords** ozone-bioactivated carbon (O<sub>3</sub>-BAC) perfluorinated compounds (PFCs) dissolved organic matter (DOM) pilot test triple-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM)

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类人工合成的含氟化学品,包括全氟烷基磺酸化合物(PFSAs)和全氟烷基羧酸化合物(PFCAs)<sup>[1]</sup>,其特点在于烷基链上的每个氢原子都被氟原子所取代<sup>[2]</sup>。由于PFCs中碳氟键(C-F)是高键能(约110 kcal/mol),使得PFCs具有很高的化学稳定性<sup>[3]</sup>,部分PFCs除了含有疏水性的全氟尾部,还含有亲水性的官能团头部,使得它们具有与传统碳氢化合物不同的两亲性<sup>[2]</sup>和高水溶性<sup>[3]</sup>。

近年来,随着对PFCs的深入研究,人们发现PFCs除了具有优异的化学性能外,还具有难降解<sup>[4]</sup>、长距离迁移<sup>[5]</sup>、生物累积等特点<sup>[6]</sup>,甚至表现出多种毒性作用<sup>[7]</sup>。鉴于长链(碳链长度>7)PFCs相关的环境危害,长链PFCs的生产和消费逐渐向短链PFCs转变,我国地表水PFCs的污染物组成也逐渐从长链PFCs[如全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)]向短链PFCs[如全氟丁酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)和全氟戊酸(PFPeA)]转变<sup>[8]</sup>。虽然短链PFCs的生物累积性较低,但在自然降解过程中,它们比长链同系物更具持久性和流动性<sup>[9]</sup>,且目前发现它们有可能累积在不同于PFOA或PFOS的组织中<sup>[10]</sup>。考虑到短链PFCs这些潜在风险,短链PFCs的去除技术可能在未来占据主导地位,亟需开发高效的去除技术<sup>[11]</sup>。对16个城市37个采用常规处理工艺水厂的研究<sup>[12]</sup>发现,PFCs的平均去除率仅为14.4%。甚至研究<sup>[13]</sup>报告称,传统的混凝、沉淀、砂滤和氯化在去除PFCs方面无效,这可能导致出厂水中PFCs浓度过高。确实存在一些从污染水中去除PFCs的技术,如紫外高级氧化<sup>[14]</sup>、反渗透和纳滤<sup>[15]</sup>等。然而,这些方法中许多是成本昂贵的,它们不仅需要特定的仪器而且耗能巨大。吸附是一种具有低成本效益去除PFCs的有效技术<sup>[16]</sup>。臭氧-生物活性炭(O<sub>3</sub>-BAC)正是利用了活性炭吸附技术的一种深度处理工艺,研究<sup>[17]</sup>表明,O<sub>3</sub>-BAC在去除PFCs方面优于单独的

颗粒活性炭(GAC)工艺,因此研究臭氧在O<sub>3</sub>-BAC中的作用对评估该工艺去除短链PFCs的效果十分必要。

溶解性有机物(DOM)作为天然水源的重要组成部分<sup>[18]</sup>,不同来源的DOM浓度和组成差异很大,这在水处理过程中更加复杂<sup>[19]</sup>。DOM浓度还与很多微污染物都存在相关性,并且还充当着消毒副产物的前体物,对人类的健康产生威胁<sup>[20]</sup>。O<sub>3</sub>-BAC工艺能够针对常规处理后的水进一步去除DOM,有效地控制了饮用水的嗅味<sup>[21]</sup>、微污染物<sup>[22]</sup>和消毒副产物前体物<sup>[23]</sup>等,是我国目前采用最多的深度处理工艺。研究<sup>[24-26]</sup>报道了在含有DOM的实际水体中进行PFCs的吸附试验时,活性炭吸附能力大幅下降。但通过H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的预处理后,发现活性炭的吸附性能显著回升,表明了DOM可能是PFCs吸附的主要竞争来源<sup>[27]</sup>。因此,DOM既是O<sub>3</sub>-BAC主要去除的对象,也是影响该工艺去除PFCs的一个重要因素。

在本研究中,选择了一座以江河水为水源的南方自来水厂的砂滤产水为研究对象,在中试规模下研究了短链PFCs和DOM在O<sub>3</sub>-BAC中的去除特性,并探究了关停臭氧和臭氧投加量对PFCs和DOM在炭滤中去除的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器:超高效液相色谱仪(Agilent 1290,美国Agilent),三重四级杆串联质谱仪(QTRAP 6500+,美国Sciex),配有电喷雾离子源(ESI),Eclipse plus C18色谱柱(4.6 mm×50 mm,填料粒径为3.5 μm,美国Agilent),Oasis<sup>®</sup> WAX固相萃取柱(6 cc,500 mg,美国Waters),固相萃取装置(北京艾杰尔科技有限公司),氮吹仪(MultivapTM 118,美国Organomation Associates),超纯水机(MilliQ,美国Millipore),甲醇[高效液相色谱(HPLC)级,德国Merck],乙腈(HPLC级,美国TEDIA),氨水(HPLC

级,上海阿拉丁),乙酸铵(HPLC 级,上海阿拉丁)。

试剂:11 种 PFCs 标准品均购自加拿大 Wellington, 分别为 PFBA、PFPeA、全氟己酸 (perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸 (perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、PFOA、全氟壬酸 (perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟十一烷酸 (perfluoroundecanoic acid, PFUnA)、全氟十二烷酸 (perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三烷酸 (perfluorotridecanoic acid, PFTriA)、PFBS、PFOS。

表 1 试验期间的滤后水质

Tab. 1 Filtered Water Quality of Sand Filtration during Test Period

项目	浑浊度/NTU	pH 值	温度/℃	COD <sub>Mn</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	UV <sub>254</sub> /(cm <sup>-1</sup> )	溶解氧/(mg·L <sup>-1</sup> )
范围	0.105~0.254	6.98~7.39	22.9~32.9	0.92~1.90	0.025~0.037	7.15~9.05
均值	0.175	7.18	28.6	1.22	0.030	7.81

水样预处理的主要操作为:使用 0.45 μm 孔径的醋酸纤维素膜过滤 500 mL 水样,然后通过 Oasis<sup>®</sup> WAX 固体萃取柱进行富集。具体富集操作步骤如下:用 4 mL 甲醇、4 mL 1% (体积分数) 氨水-甲醇溶液、4 mL 去离子水依次将小柱活化平衡。在小柱充分活化后,手动固相萃取上样,控制流速为 2 滴/s。上样完成后用 50% (体积分数) 甲醇/水溶液淋洗。待小柱吹干后用 4 mL 的 1% (体积分数) 氨水-甲醇、4 mL 甲醇洗脱,用 15 mL 聚丙烯(PP) 离心管盛装洗脱液。洗脱液在温和的氮气流下吹至尽干后,用 50% 甲醇水溶解残渣,定容至 1 mL。

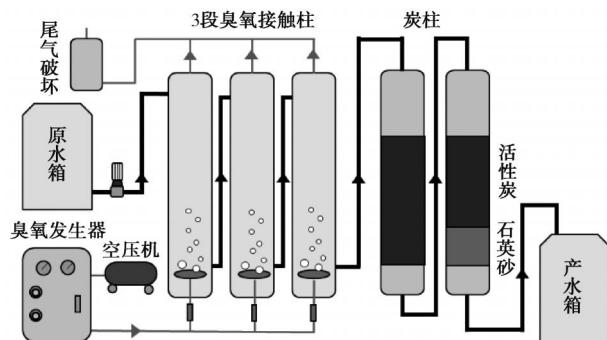
### 1.3 中试装置

本试验中试装置如图 1 所示,原水接自砂滤产水汇水井中,经过全自动水泵输送约 60 m 至厂房内 O<sub>3</sub>-BAC 中试装置的原水箱中。臭氧接触柱由 3 个高为 1.7 m、内径为 0.26 m 的不锈钢柱构成,水流方向为下向流,水力停留时间为 18 min。臭氧由臭氧发生器产生,型号为青岛国林 CF-G-3-10 g,使用空气源,臭氧最大产量为 5 g/h。臭氧发生器运行时干燥空气进气压力为 0.95 MPa,产气流量为 1.75 L/min,电压为 220 V,臭氧产量根据伏安法确定。臭氧气体通过钛金属曝气盘按照 3 : 1 : 1 的投加比鼓泡进入 3 个接触柱,并通过与水流对流的方式来提高臭氧利用率。活性炭柱由两个高为 1.7 m、内径为 0.26 m 的不锈钢柱串联构成,两个活性炭柱共填充了 2 m 高的活性炭和 0.5 m 高的石英砂。活性炭为粒径 1.5 mm 的新柱状炭,均匀系数为 1.64,石

### 1.2 水样采集与预处理

水样来源于 O<sub>3</sub>-BAC 中试装置的各采样点处,中试装置进水接自砂滤产水,2023 年 4 月—7 月试验期间砂滤产水的常规指标如表 1 所示。采样点位置包括砂滤产水、臭氧产水、炭滤产水,每个采样点取水时先放水数分钟,以排出管道残留水保证水样的准确性。水样采集时使用 1 L 棕色的高密度聚乙烯(HDPE) 广口圆瓶,并在 4 ℃ 避光保存直至分析。

英砂  $d_{10} = 0.9 \text{ mm}$ ,  $K_{80} < 1.4$ 。炭柱整体滤速为 10 m/h,空床接触时间为 12 min。O<sub>3</sub>-BAC 中试装置运行产水能力为 530 L/h。

图 1 O<sub>3</sub>-BAC 中试装置Fig. 1 Pilot Plant Unit of O<sub>3</sub>-BAC

### 1.4 检测方法与分析方法

采用超高效液相色谱(1290 Infinity II)与三重四级杆串联质谱仪(Agilent 6410B)进行检测,具体参数如下。(1)液相色谱条件:流动相 A 为 20 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B 为甲醇。(2)柱温:40 ℃。(3)进样体积:10 μL。(4)流速:0.3 mL/min。流动相梯度洗脱程序如表 2 所示。

其他指标的检测方法如表 3 所示。三维荧光光谱(3D-EEM)数据根据 Zeppl 等<sup>[28]</sup>的研究方法消除样品的拉曼散射和瑞利散射,以每组超纯水  $E_x$  为 350 nm 和  $E_m$  为 370~430 nm 的拉曼谱进行水样拉曼归一化<sup>[29]</sup>。使用 Matlab 进行 3D-EEM 数据进行处理,使用 Origin 2023 软件进行数据作图。

表 2 液相色谱条件

Tab. 2 Conditions of Liquid Chromatography

时间/min	A	B
0	90%	10%
0.50	90%	10%
2.00	70%	30%
14.00	5%	95%
14.50	0	100%
15.00	60%	40%
16.00	90%	10%

## 1.5 质量控制与保证

为减少背景值样品采集过程中严格避免含氟材料的使用,采样时戴手套。同时,设立运输空白和流程空白,试验中使用的容器均用纯水、甲醇进行清洗。为降低超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)仪器的背景污染,导致仪器的检测限较高,采用聚醚醚酮(PEEK)管路来替换原来的特氟龙管路。使用外标校准方法进行定量分析。PFCs回收率为71.5%~114.2%,符合美国国家环境保护局(EPA)标准( $100\% \pm 40\%$ ),其标准偏差均 $\leq 15\%$ ,符合水样

表 3 其他指标检测方法

Tab. 3 Test Methods for Other Indices

序号	检测指标	单位	检测方法	参考标准
1	浑浊度	NTU	浊度仪	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4—2023)
2	COD <sub>Mn</sub>	mg/L	酸性高锰酸钾滴定法	《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7—2023)
3	溶解氧	mg/L	溶解氧仪	/
4	UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	紫外分光光度法	/
5	DOC	mg/L	TOC 仪	《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7—2023)
6	3D-EEM	/	三维荧光光谱仪	/
7	碘吸附值	mg/g	分光光度法	《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—2023)
8	亚甲蓝吸附值	mg/g	分光光度法	《煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲蓝吸附值的测定》(GB/T 7702.6—2008)
9	生物量	nmol P/g	脂磷法	/

中PFCs定量分析的要求,并在空白样品中未检测到PFCs污染。

## 2 结果和讨论

## 2.1 运行期间PFCs及DOM去除效果变化的研究

## 2.1.1 PFCs去除效果的变化

本试验中试装置自装炭后连续运行了90 d,并在

第60 d进行了一次反冲洗,运行期间O<sub>3</sub>-BAC产水浑浊度一直低于进水。分别在0、30、60、90 d 4个时间点检测了砂滤产水中可能存在的11种PFCs浓度,检测结果如表4所示。结果显示,共有7种PFCs被检测出,其中PFBS、PFHpA、PFOS、PFDoA的浓度接近检出限,检出浓度较高的为PFBA、PFPeA和PFHxA。

表 4 不同时期砂滤产水中PFCs的浓度

Tab. 4 Concentration of PFCs in Sand Filtration Outflow at Different Time

PFCs 种类	检出限值	运行时间/d			
		0	30	60	90
PFBA/(ng·L <sup>-1</sup> )	3.00	518.13	69.00	279.85	37.67
PFPeA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	51.31	39.03	69.14	30.25
PFBS/(ng·L <sup>-1</sup> )	1.00	1.95	1.85	1.34	1.91
PFHxA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	39.10	124.74	854.65	419.77
PFHpA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	3.08	ND	ND	ND
PFOA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	ND	ND	ND	ND
PFOS/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	ND	2.44	ND	2.00
PFNA/(ng·L <sup>-1</sup> )	1.00	ND	ND	ND	ND
PFUnA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	ND	ND	ND	ND
PFDoA/(ng·L <sup>-1</sup> )	1.00	1.09	ND	ND	ND
PFTDA/(ng·L <sup>-1</sup> )	2.00	ND	ND	ND	ND

注:ND表示低于检出限,未检出。

针对检测出的 3 种短链 PFCs, 分别在 4 个时期对砂滤、臭氧和炭滤单元的产水进行了检测, 结果如图 2 所示。运行时间为 0 时的砂滤产水中主要为 PFBA(质量浓度为 518.13 ng/L), 占 PFCs 总质量浓度(608.54 ng/L)的 85.14%; 第 30 d 时, PFCs 总质量浓度降低至 262.01 ng/L, 为 4 次砂滤产水检测中的最低值; 第 60 d 时, PFCs 总浓度大幅增加, 主要 PFCs 种类为 PFHxA(854.65 ng/L), PFCs 总质量浓度也达到了 1.20 μg/L; 第 90 d 时, 主要 PFCs 种类为 PFHxA(419.77 ng/L), 占 PFCs 总质量浓度(518.13 ng/L)的 81.02%。因此, 在试验期间, PFBA 和 PFHxA 浓度值在 4 次砂滤产水检测中波动较大, 而 PFPeA 的浓度较低且相对稳定。

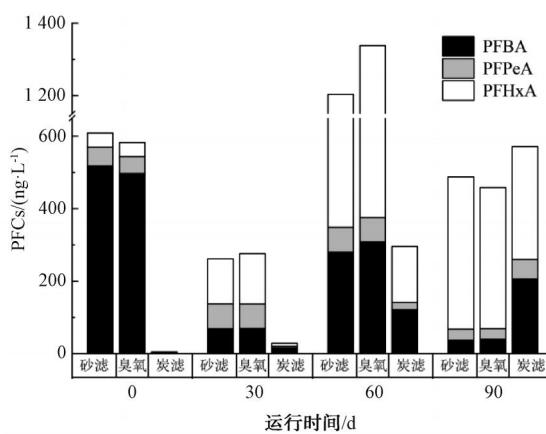


图 2 不同时期各工艺单元产水的 PFCs 的浓度

Fig. 2 Concentration of PFCs in Treated Water of Each Process Unit at Different Time Periods

图 3 显示了不同时期臭氧和炭滤单元对 3 种短链 PFCs 的去除效果, 臭氧单元在 4 个时间点对总 PFCs 都没有明显的去除效果, 且 PFBA 和 PFHxA 在臭氧化过程中出现了浓度升高的情况。这是由于氟作为电负性最强的元素可以抵抗氧化从而保留电子<sup>[30]</sup>, 并且吸电子基团(例如 -Cl、-NO<sub>2</sub>、-COOH)会降低了它们与臭氧的反应性<sup>[31]</sup>, 因此, PFCs 不会轻易被臭氧降解。此外, 如果臭氧化过程能够氧化原水中存在的多氟前体, 则最终产水中 PFCs 可能会增加<sup>[13]</sup>, 研究报道降解 6 : 2 氟调磺酸(6 : 2 FtS)和 6 : 2 多氟烷基磷酸二酯(6 : 2 diPAP)的过程中主要生成了 PFBA、PFPeA 和 PFHxA<sup>[32]</sup>, 进一步解释了臭氧化过程导致短链 PFCs 增加的现象。

炭滤单元去除 3 种短链 PFCs 的效率随时间的

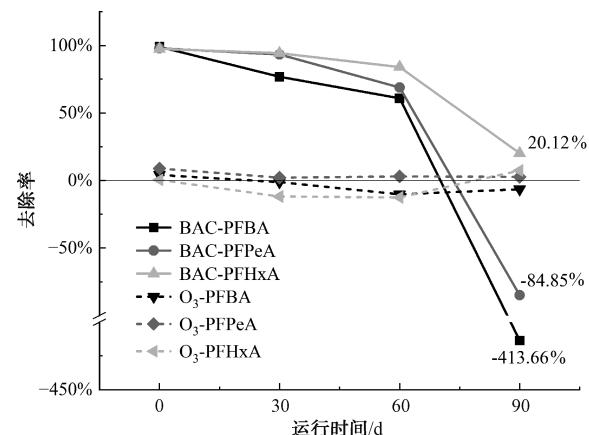


图 3 不同时期臭氧和炭滤单元对 PFCs 的去除率

Fig. 3 Removal of PFCs by Ozone and Activated Carbon Filtration Units at Different Time Periods

增加而降低。在运行时间为 0 时, 炭滤单元对 3 种短链 PFCs 的去除率均接近 100%, 在 30、60 d 时炭滤单元的去除率依然保持 50% 以上。当第 90 d 时, 炭滤的去除率显著下降, PFHxA 的去除率仅为 20.12%, PFPeA 和 PFBA 甚至出现了去除率为负, 分别为 -84.85% 和 -413.66%。去除率下降的明显程度依次为 PFBA(C4)>PFPeA(C5)>PFHxA(C6)。这是由于 PFCs 的疏水性随着 C-F 链长的增加而增加, 而活性炭表面一般是非极性的, 导致了 C-F 链越长的 PFCs 的平衡吸附能力越强<sup>[1]</sup>。虽然本中试研究的 3 种 PFCs 均为短链 PFCs, 但不难看出去除 PFCs 的难易程度依然与碳链长度密切相关。本试验中 3 种短链 PFCs 的官能团皆为羧基, 对比具有磺酸基官能团的 PFCs 更难被活性炭上吸附<sup>[33]</sup>, 以上两个不利因素表明这 3 种短链 PFCs 是最难被活性炭吸附的 3 种。PFCs 稳定性强, 吸附在活性炭上的 PFCs 并不能用传统的生物和氧化方法分解<sup>[1]</sup>, 因此, 活性炭吸附 PFCs 会逐渐趋向饱和, 最终出现穿透甚至解吸附现象, 导致炭滤产水后的 PFCs 浓度的上升。

#### 2.1.2 运行期间 DOM 指标去除效果的变化

传统的饮用水处理方法(例如混凝-絮凝、沉淀、过滤和消毒)面对 DOM 表现不佳, 因此深度处理对 DOM 的去除效果影响最终出厂水水质。本研究选用 DOC、UV<sub>254</sub> 和 3D-EEM 作为衡量 DOM 浓度的指标。为了进一步对 3D-EEM 进行分析, 利用荧光区域积分(FRI)方法将  $E_x$  和  $E_m$  波长形成的二维荧光区域进行了 5 个区域的划分, 代表不同类型的有机物(表 5)。

表 5 荧光区域划分  
Tab. 5 Breakdown of Fluorescent Regions

区域	$E_x/E_m$	代表的物质类型
I	(220~250 nm)/(280~330 nm)	酪氨酸类蛋白物质
II	(220~250 nm)/(330~380 nm)	色氨酸类蛋白物质
III	(220~250 nm)/(380~500 nm)	富里酸类物质
IV	(250~280 nm)/(280~380 nm)	溶解性微生物代谢产物
V	(250~400 nm)/(380~500 nm)	腐植酸类物质

采用 FRI 法计算特定荧光区域的荧光体积 ( $\Phi_i$ ) 并进行标准化 ( $\Phi_{i,n}$ ) 用来反映具有特定结构的有机物的相对含量, 相关计算方程如式(1)~式(3)。

$$\Phi_{i,n} = F_i \Phi_i = F_i \iint I(\lambda_{ex} \lambda_{em}) d\lambda_{ex} \lambda_{em} \quad (1)$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n} \quad (2)$$

$$P_{i,n} = \frac{\Phi_{i,n}}{\Phi_{T,n}} \times 100\% \quad (3)$$

其中:  $\Phi_{i,n}$  —— 荧光区域  $i$  的积分标准体积,  $\text{nm}^2$ ;  
 $\Phi_i$  —— 荧光区域  $i$  的积分体积,  $\text{nm}^2$ ;  
 $\lambda_{ex}$  —— 激发波长,  $\text{nm}$ ;  
 $\lambda_{em}$  —— 发射波长,  $\text{nm}$ ;  
 $I(\lambda_{ex} \lambda_{em})$  —— 激发-发射波长对应的荧光强度;  
 $\Phi_{T,n}$  —— 总的荧光区域积分标准体积,  $\text{nm}^2$ ;  
 $P_{i,n}$  —— 某一荧光区域  $i$  的积分标准体积占总积分标准体积的比例;  
 $F_i$  —— 倍增系数, 等于某一荧光区域  $i$  的积分面积占总的荧光区域积分面积比例的倒数。

表 6 为不同时期各工艺单元产水的 DOC、 $UV_{254}$  以及  $\Phi_{(T,n)}$ , 砂滤产水的 3 个指标相互之间存在正相关性, DOC 平均质量浓度为  $1.243 \text{ mg/L}$ ,  $UV_{254}$  为  $0.032 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Phi_{(T,n)}$  为  $1447.148.45 \text{ nm}^2$ 。图 4 为不同时期臭氧和炭滤单元对 DOM 相关指标的去除率情况, 可观察到臭氧单元对  $UV_{254}$  和  $\Phi_{(T,n)}$  有显著的去除效果, 尤其针对 3D-EEM 表征的有机污染物,  $\Phi_{(T,n)}$  的去除率一直保持在 40% 以上。不同时期臭氧去除 DOC、 $UV_{254}$  和  $\Phi_{(T,n)}$  的效果主要受到砂滤产水水质的波动影响, 平均去除率分别为 8.79%、31.01% 和 59.55%。图 4 显示出炭滤单元对 DOC、 $UV_{254}$  以及  $\Phi_{(T,n)}$  的去除率均为 30% 以上, 去除效果

表 6 不同时期各工艺单元产水 DOM 相关指标值

Tab. 6 Value of DOM-Related Indices for Water Treated by Each Process Unit at Different Times

运行时间/d	单元	DOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>	$\Phi_{(T,n)}/(\text{nm}^2)$
0	砂滤	1.28	0.030	285 857.42
	臭氧	1.20	0.019	116 543.99
	炭滤	0.56	0.005	43 231.33
	砂滤	1.10	0.029	237 411.34
	臭氧	1.03	0.019	74 556.83
	炭滤	0.51	0.013	32 781.04
30	砂滤	1.26	0.032	288 318.57
	臭氧	1.06	0.022	100 052.65
	炭滤	0.67	0.015	54 519.58
	砂滤	1.33	0.037	294 806.57
	臭氧	1.23	0.029	161 874.47
	炭滤	0.80	0.017	80 076.92
60	砂滤	1.26	0.032	288 318.57
	臭氧	1.06	0.022	100 052.65
	炭滤	0.67	0.015	54 519.58
	砂滤	1.33	0.037	294 806.57
	臭氧	1.23	0.029	161 874.47
	炭滤	0.80	0.017	80 076.92
90	砂滤	1.33	0.037	294 806.57
	臭氧	1.23	0.029	161 874.47
	炭滤	0.80	0.017	80 076.92
	砂滤	1.33	0.037	294 806.57
	臭氧	1.23	0.029	161 874.47
	炭滤	0.80	0.017	80 076.92

显著, 去除率在运行时间为 0 时最高, 分别达到 53.48%、73.68% 和 62.90%。随着运行时间的增加, 3 个指标的去除率呈下降趋势。炭滤单元对 DOC、 $UV_{254}$ 、 $\Phi_{(T,n)}$  的去除率分别在第 90、30、60 d 时达到最低值 35.48%、31.82%、35.58%。其中  $UV_{254}$  和  $\Phi_{(T,n)}$  的去除率分别在 60 d 和 90 d 上升, 这是由于活性炭表面生物膜的不断增殖, 使得生物降解作用提高, 从而削弱了吸附作用下降带来的负面影响。相对于 3 种短链 PFCs 在运行期间去除率的下降趋势, DOM 相关指标去除率变化则更加平缓。

图 5 为不同时期各工艺单元产水区域积分标准

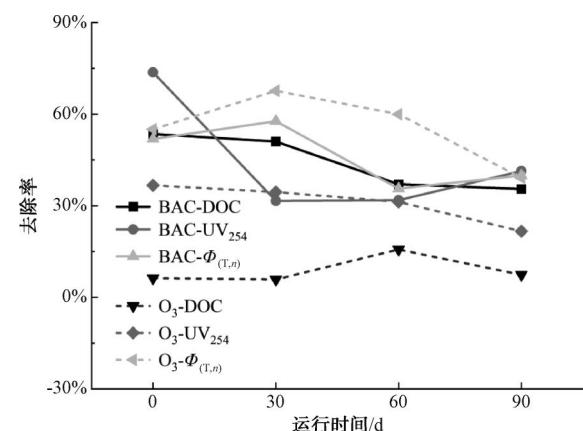


图 4 不同时期臭氧和炭滤单元对 DOM 相关指标的去除率  
Fig. 4 Removal Rate of DOM-Related Indices by Ozone and Activated Carbon Filtration Units at Different Time Periods

体积和各荧光区域积分标准体积占比情况。由图 5(a)、图 5(b)可知,砂滤产水中的色氨酸类蛋白物质占比最大,占比最小的是溶解性微生物代谢产物。按照 4 个时期占比平均值大小依次为腐植酸类物质(30.36%)、富里酸类物质(29.70%)、色氨酸类蛋白物质(23.34%)、酪氨酸类蛋白物质(8.96%)和溶解性微生物代谢产物(7.62%),其中腐植酸类物质、富里酸类物质和色氨酸类蛋白物质为砂滤产水中最主要的 DOM 组分,占到了整体的 83.40%。腐

植酸类物质主要来源于水生物及藻类残骸在厌氧条件下经过微生物和化学分解作用,蛋白类物质及富里酸物质主要来源于工业和生活污染。这些 DOM 不仅会在消毒中产生消毒副产物,还会增加配水管网滋生微生物和加速管道老化的风险。图 5(a)显示了经过臭氧和炭滤处理后显著削减了这些 DOM 含量,说明了 O<sub>3</sub>-BAC 工艺在控制消毒副产物和管网二次污染风险的有效性。

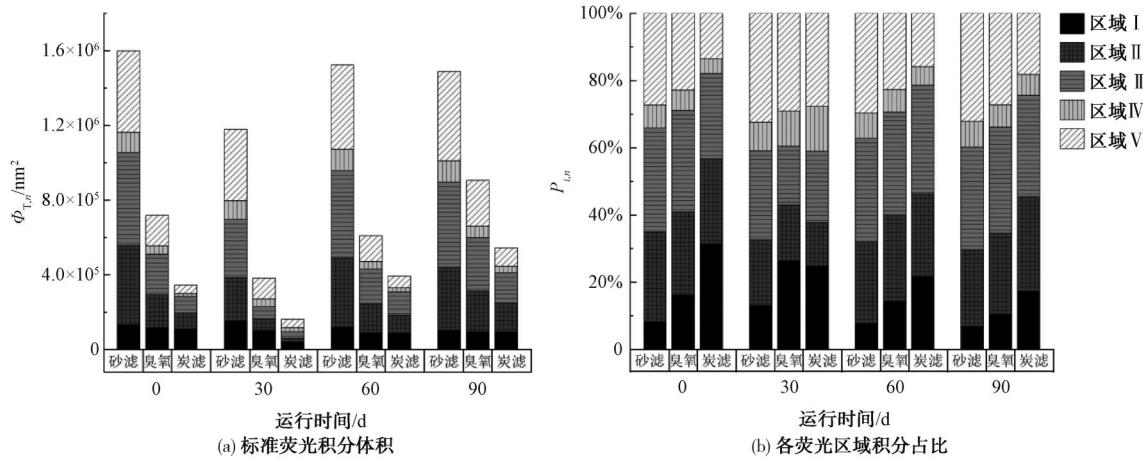


图 5 不同时期各工艺单元产水区域积分标准体积和各荧光区域积分标准体积占比

Fig. 5 Integral Standard Volume of Water Production Area of Each Process Unit and Integral Standard Volume of Each Fluorescence Area in Different Time Periods

图 6 为不同时期臭氧和炭滤单元对不同分区 DOM 去除率的情况。图 6(a)显示了在不同时期臭氧对腐植酸类平均去除率最高(62.80%),这是腐植酸类物质的高芳香性,赋予了高的给电子能力,因此具有更多的臭氧反应位点<sup>[34]</sup>。结合图 6(a)、图 6

(b)可知,臭氧和炭滤单元在不同时期对区域Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ 的 DOM 组分均有 30% 以上的去除率,臭氧对酪氨酸类蛋白的去除率除第 30 d 之外都为 30% 以下,炭滤对其的去除率甚至在 10% 以下。第 30 d 时臭氧和炭滤对酪氨酸类蛋白的去除率突然

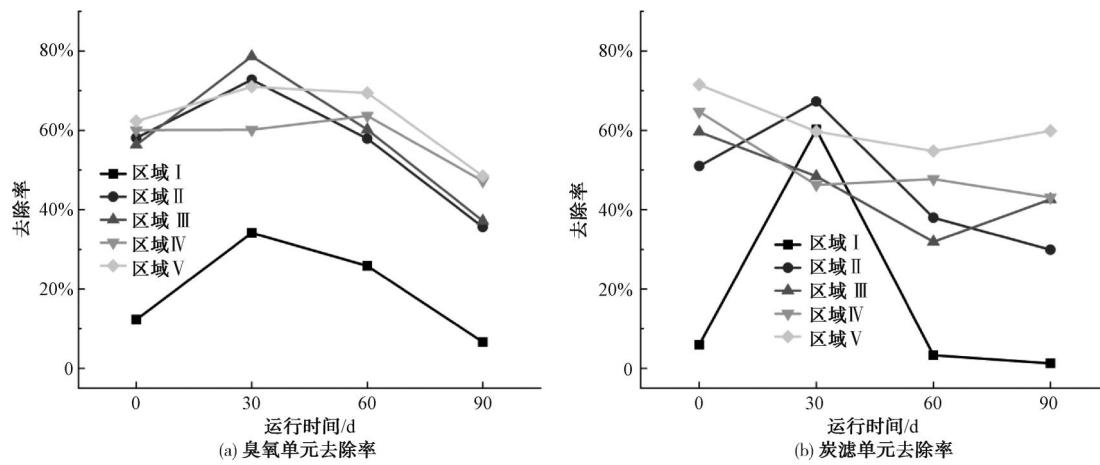


图 6 不同时期臭氧和炭滤单元对各分区 DOM 的去除率

Fig. 6 Removal of DOM by Ozone and Activated Carbon Filtration Units at Different Time Periods for Each Subzone

升高, 主要原因是 30 d 时的砂滤产水 DOM 组成相较于其他时期显著不同, 即如图 5 所示的色氨酸类蛋白和富里酸类物质明显减少, 增强了处理单元对酪氨酸类蛋白的去除能力。尤其在炭滤处理过程中, 酪氨酸类蛋白的去除率提升十分明显, 表明色氨酸类蛋白和富里酸类蛋白在活性炭吸附过程中的竞争性大于酪氨酸类蛋白物质, 研究<sup>[35]</sup>发现色氨酸类与碳材料的  $\pi-\pi$  作用要远高于酪氨酸类, 使其能在有限的接触时间内被活性炭优先吸附去除。随着运行时间的增加, 炭滤去除不同区域 DOM 效率呈下降趋势, 其中富里酸类物质、溶解性微生物代谢产物以及腐植酸类物质的去除率在后期都呈现上升趋势或是保持稳定, 体现了生物膜的形成带来的影响, 表明这 3 类物质相对酪氨酸类蛋白物质和色氨酸类蛋白物质有更好的可生物降解性。

### 2.1.3 运行期间活性炭性能的变化

试验期间在 60 d 时检测了炭层上部(10 cm 深)、炭层中部(1 m 深)和炭层下部(1.9 m 深)的碘吸附

值、亚甲蓝吸附值和生物量, 结果如图 7 所示。碘值和亚甲蓝值可表征活性炭大于 1.0 nm 微孔和中孔的发达程度, 分别用来衡量活性炭对小分子杂质和较大有色胶状颗粒的吸附能力<sup>[36]</sup>。在图 7(a)中, 经过 60 d 的运行, 碘吸附值由新炭的 982 mg/g 降低至炭层上中下部的平均值 895 mg/g, 下降率为 8.86%; 亚甲蓝吸附值由新炭 185 mg/g 降低至炭层上中下部的平均值 175 mg/g, 下降率为 5.40%, 表明 60 d 中柱状活性炭 1.0 nm 微孔吸附能力的下降程度大于中孔。相较于 60 d 内 3 种短链 PFCs 和 DOM 去除率的降低程度, 碘吸附值与亚甲蓝吸附值下降程度要小很多, 说明活性炭的吸附去除效果并不是与这两个指标呈完全正比的。在图 7(b)中, 活性炭表面的生物量分别达到了 123 nmol P/g(炭层上部)、77 nmol P/g(炭层中部)和 13 nmol P/g(炭层下部), 证实了 60 d 运行后有生物作用参与到污染物的去除, 而炭层上部更高的生物量主要是由于上部水拥有更高的溶解氧和营养物质, 更有利于生物膜的生成。

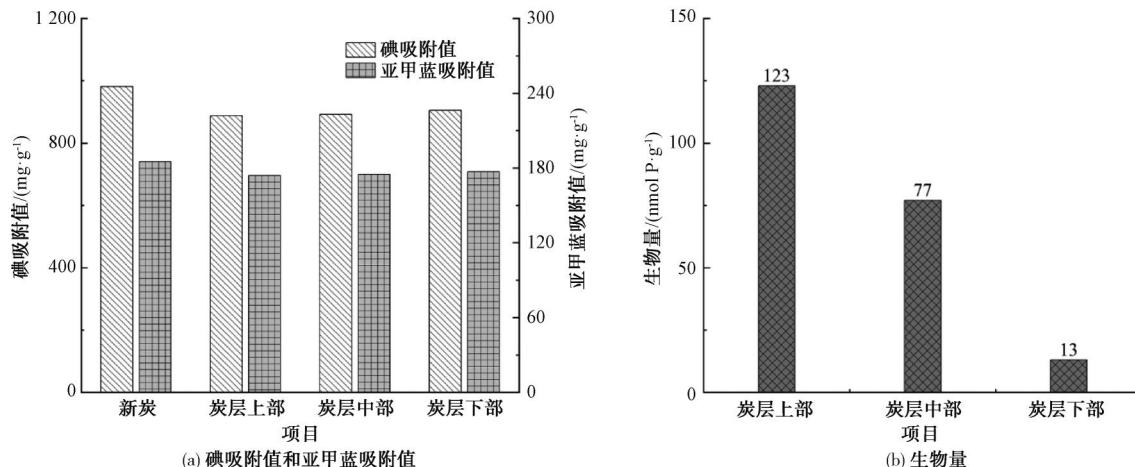


图 7 新炭和 60 d 时各层炭的碘吸附值、亚甲蓝吸附值和生物量

Fig. 7 Iodine Adsorption Values, Methylene Blue Adsorption Values and Biomass of New Carbon and Carbon Layers at 60 d

## 2.2 臭氧对 PFCs 及 DOM 去除效果的影响

### 2.2.1 臭氧关停前后的影响对比

$\text{O}_3$ -BAC 工艺中臭氧能够利用其强氧化能力提高水中污染物的可生化性, 从而更有利于后续生物活性炭的去除。但在活性炭由吸附作用转变为吸附与生物降解共同作用的过程中, 臭氧是否有利于后续活性炭对污染物的去除是值得探讨的。因此, 通过在不同时期关停臭氧 2 h 来研究臭氧对不同时期炭滤去除效果的影响。

图 8 为不同时期关停臭氧前后  $\text{O}_3$ -BAC 对 PFCs

的去除率情况。如图 8 所示, 只有运行时间为 0 时, 进水中的短链 PFCs 的去除率并未受到关停臭氧的影响, 这是因为新炭具有很强的吸附能力。在后续的运行中, 关停臭氧后, 炭滤对 3 种短链 PFCs 的去除效果都出现了不同程度的下降, 尤其在第 30 d 和第 60 d 时, 关停臭氧对 3 种短链 PFCs 的去除效果影响显著。主要原因是关停臭氧会导致流入活性炭的水体中含有更多的 DOM, 已有的研究<sup>[24,26,37-38]</sup>报道了在实际水体和混合体系中存在有机物和 PFCs 以及不同 PFCs 之间的竞争吸附, 这表明尽管臭氧

不能氧化 PFCs,但可以通过氧化降解水体中其他有机物来改善 PFCs 的吸附效果。如果这些有机物没有被臭氧氧化,它们就会参与竞争活性炭上的吸附位点。因此,在投加臭氧的炭滤中,可用于吸附 PFCs 的活性位点比未投加臭氧的炭滤中的活性位点更多<sup>[39]</sup>。在图 8 中,第 30 d 和第 60 d 时,关停臭氧不仅导致了 PFBA 去除率下降,甚至出现产水中 PFBA 浓度高于进水的解吸附现象,这表明了一旦失去臭氧的预氧化作用,大量的 DOM 还可能会抢占已吸附 PFCs 的吸附位点,从而加剧了 PFCs 穿透与解吸附的发生。

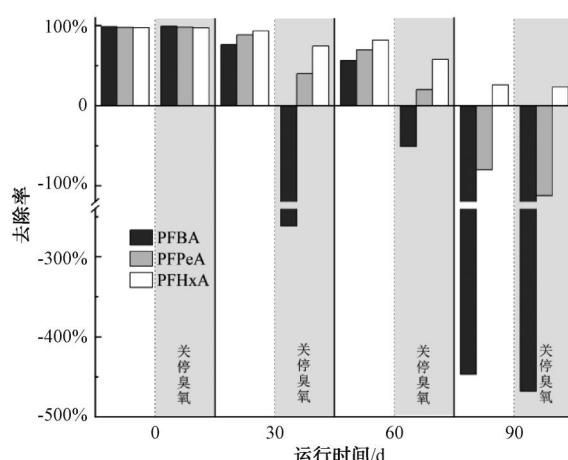


图 8 不同时期关停臭氧前后  $O_3$ -BAC 对 PFCs 的去除率

Fig. 8 Removal Rate of PFCs by  $O_3$ -BAC before and after Ozone Shutdown for Different Periods of Time

相比 PFCs,关停臭氧对 DOM 的去除效果影响则不明显。如图 9 所示,在运行时间为 0 时,关停臭氧反而有利于活性炭对 DOC、UV<sub>254</sub> 和  $\Phi_{(T,n)}$  的去

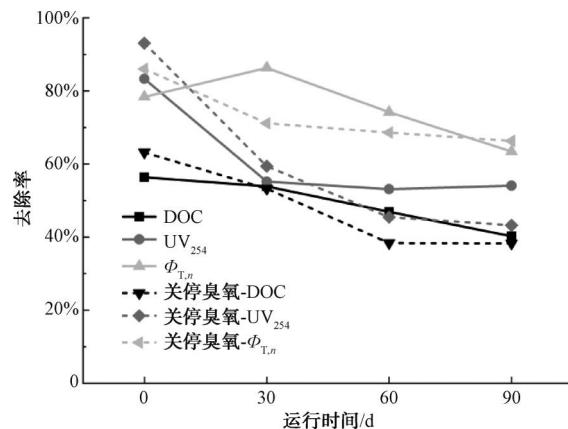


图 9 不同时期关停臭氧前后  $O_3$ -BAC 对 DOM 的去除率

Fig. 9 Removal of DOM by  $O_3$ -BAC before and after Ozone Shutdown for Different Periods of Time

除,主要是臭氧会导致 DOM 的芳香性、分子大小和疏水性降低,进而削弱了活性炭对 DOM 的吸附性能<sup>[34]</sup>。因此,运行时间为 0 时投加臭氧会使得部分 DOM 在炭滤中穿透导致炭滤对 DOM 的去除率降低。在 30、60、90 d 时,关停臭氧对 DOC、 $\Phi_{(T,n)}$  总去除率没有显著的影响,其中 60 d 和 90 d 两个时期关停臭氧前后总去除率的差别都在 10% 以内。第 30 d 时,有臭氧情况下的  $\Phi_{(T,n)}$  总去除率明显升高与 2.1.2 所述该时期水质的 3D-EEM 组分发生显著变化有关。在 60、90 d 时,关停臭氧后炭滤对 UV<sub>254</sub> 的去除率开始低于  $O_3$ -BAC 的总去除率,并且差别愈加明显,表明了 UV<sub>254</sub> 的去除在运行期间越到后期越依赖于臭氧氧化的作用。

## 2.2.2 臭氧投加量的影响

臭氧投加量的选择是  $O_3$ -BAC 工艺中至关重要的参数,本试验选择了在运行时间为 0、60 d 时来研究臭氧投加量对 PFCs 及 DOM 去除效果的影响。臭氧投加量设置为低(1.0 mg/L)、中(1.5 mg/L)和高(2.0 mg/L)3 种投加量水平。

图 10 为在 0、60 d 时不同臭氧投加量下  $O_3$ -BAC 对 PFCs 和 DOM 指标的去除情况。如图 10(a)所示,运行时间为 0 时主要的 PFCs 种类为 PFBA,在图 10(c)显示了此时臭氧投加量从 1 mg/L 增加到 2 mg/L 时,对 3 种短链 PFCs 的去除效率先增加后减少。如图 10(b)所示,第 60 d 主要的 PFCs 种类为碳链稍长的 PFHxA。在图 10(d)显示了此时随着臭氧投加量的增加,臭氧仅对 PFHxA 的去除率有明显增加。表明臭氧对短链 PFCs 的去除情况受到水体 PFCs 组成的影响。而对 DOM 的去除中,如图 10(e)、图 10(f)所示,臭氧对 DOC、UV<sub>254</sub> 和  $\Phi_{(T,n)}$  的去除率在两个时期基本随着臭氧投加量的增加而提高。

$O_3$ -BAC 总去除率如图 10(c)、图 10(e)所示,运行时间为 0 时由于活性炭较强的吸附作用,臭氧投加量的增加并没有影响整体工艺对 PFCs 的去除效果,但整体工艺对 DOC、UV<sub>254</sub> 和  $\Phi_{(T,n)}$  去除率呈下降趋势,主要原因与 2.1.2 节所述一致。这点启示了水厂在实际运行管理时可将前期视为臭氧投加量调试的窗口期,因为此时新炭较强的吸附能力能够充分保证水质的稳定。第 60 d 时,臭氧投加量对总去除率的影响则出现了截然不同的情况。首先随

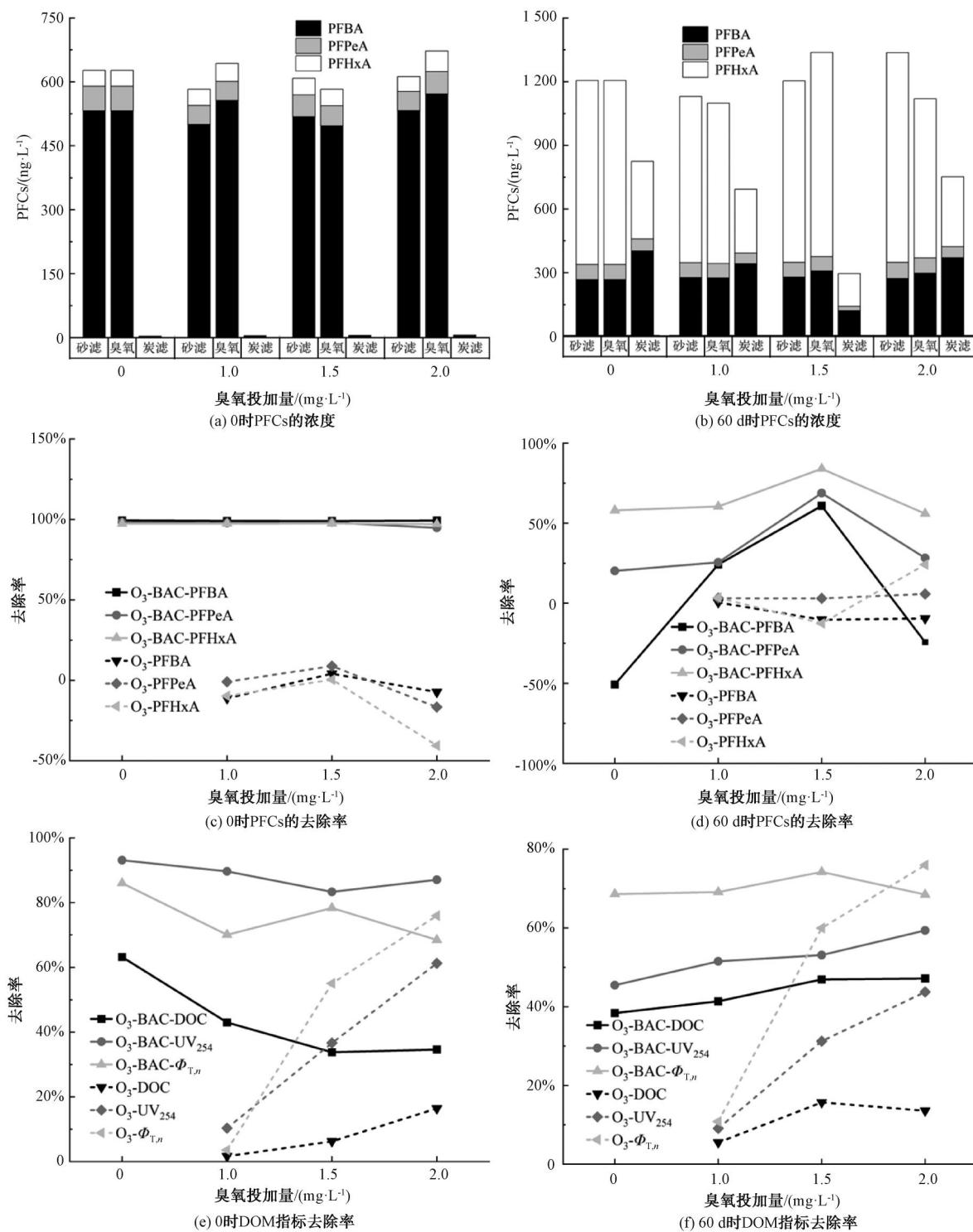


图 10 第 0、60 d 时不同臭氧投加量下 O<sub>3</sub>-BAC 对 PFCs 和 DOM 的去除

Fig. 10 Removal Rate of PFCs and DOM in Treated Water under Different Ozone Dosages at 0, 60 d

着臭氧投加量的增加,O<sub>3</sub>-BAC 对 DOC、UV<sub>254</sub> 的总去除率呈上升趋势。而对  $\Phi_{(T,n)}$  则保持在 70% 左右的高去除率,这表明不同臭氧投加量下,O<sub>3</sub>-BAC 在该时期都能对 DOM 有一个稳定高效的去除效果。

相比 DOM 指标,在 60 d, 随着臭氧投加量提高,O<sub>3</sub>-BAC 对 3 种短链 PFCs 的总去除率则呈现出了先升高后降低的情况。上升的原因如前述一致,主要是臭氧的氧化减少了 DOM 参与和 PFCs 在活

性炭上的竞争吸附,导致 PFCs 总去除率下降的原因则更复杂。如图 10(f)所示,不同臭氧投加量下,臭氧对 DOC 的去除率变化不大且都低于 20%,说明臭氧并未显著有效地将大部分 DOC 彻底矿化,而只是改变了它们的芳香性、相对分子质量和疏水性等性质。由于小分子有机物(相对分子质量<1 kDa)的竞争性远远大于大分子有机物(相对分子质量>30 kDa),与 PFCs 分子大小相当的有机物更会显著降低 PFCs 的吸附效果,并对竞争性吸附做出主要贡献<sup>[40-41]</sup>。此外,Chen 等<sup>[25]</sup>在模拟原水预氯化进行活性炭吸附 PFCs 的试验中,也发现了相似的现象,即预氯化后增加的小相对分子质量天然有机物会与 PFCs 竞争吸附位点并且加剧了孔隙堵塞,从而显著削弱了活性炭对 PFCs 的吸附效果。基于以上研究结论,可以解释本试验中较高的臭氧投加量可能产生了更多不利于 PFCs 吸附的小相对分子质量有机物,而鉴于活性炭在 PFCs 去除中的关键作用,控制小相对分子质量有机物的产生是至关重要的。

### 3 结论

(1) 中试运行的 90 d 里,随着运行时间的增加,3 种短链 PFCs 在 O<sub>3</sub>-BAC 中的去除率显著下降并且出现了 PFCs 穿透与解吸附现象,3 种短链 PFCs 的去除率的下降大小程度与 PFCs 的碳链长度呈负相关,依次为:PFBA>PFPeA>PFHxA。

(2) 相比短链 PFCs 去除率在运行期间的显著下降,DOM 相关指标[DOC、UV<sub>254</sub> 和  $\Phi_{(T,n)}$ ]的去除率以及活性炭性能指标的下降趋势并不明显,90 d 后 O<sub>3</sub>-BAC 依然能保持对 DOM 相关指标 40%以上的去除率,60 d 后活性炭碘值和亚甲蓝值平均下降率不超过 10%。

(3) 在运行时间为 0 时,关停臭氧对 O<sub>3</sub>-BAC 去除短链 PFCs 没有影响,但对 DOM 的去除有不利影响。在后续的运行中,关停臭氧对 DOC 和  $\Phi_{(T,n)}$  去除的不利影响逐渐降低,而对 UV<sub>254</sub> 去除的不利影响在不断增大。关停臭氧在后续运行中一直不利于短链 PFCs 的去除,因为臭氧的正常投加能够减少参与活性炭上吸附位点竞争的 DOM,改善了 PFCs 在活性炭中的吸附去除,DOM 在竞争中甚至可能抢占已吸附 PFCs 的吸附位点,导致 PFCs 解吸附提前发生。

(4) 在 0、60 d 时,针对 DOM 相关指标,随着臭氧投加量增加,臭氧单元的去除率在提高。在运行

时间为 0 时,臭氧投加量增加不利于后续活性炭对 DOM 的去除,60 d 时,活性炭吸附作用降低,增加臭氧投加量对 O<sub>3</sub>-BAC 去除 DOM 有促进作用。针对 PFCs 而言,发现 60 d 时,过高的臭氧投加量会氧化产生更多吸附竞争性强的小相对分子质量有机物,从而使 O<sub>3</sub>-BAC 对 3 种短链 PFCs 去除率下降。

(5) 在自来水厂实际生产中,增设臭氧单元能够提高炭滤对短链 PFCs 的吸附效果,但若要保持 O<sub>3</sub>-BAC 对短链 PFCs 持续有效的去除效果,最重要的是需要解吸附或降解活性炭已吸附的短链 PFCs,这表明需要进一步研究炭滤反冲洗和反冲洗废水回用带来的影响,以评估该工艺是否能够长期有效控制短链 PFCs。

### 参考文献

- [ 1 ] DU Z, DENG S, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 443–454. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.038.
- [ 2 ] FUJII S, POLPARASERT C, TANAKA S, et al. New pops in the water environment: Distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds-A review paper [ J ]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2007, 56(5): 313–326.
- [ 3 ] VECITIS C D, PARK H, CHENG J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) [ J ]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2009, 3(2): 129–151.
- [ 4 ] XIAO H, LÜ B, ZHAO G, et al. Hydrothermally enhanced electrochemical oxidation of high concentration refractory perfluorooctanoic acid [ J ]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(47): 13836–13841.
- [ 5 ] XING Y, LI Q, CHEN X, et al. Different transport behaviors and mechanisms of perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in saturated porous media [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 402: 123435. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123435.
- [ 6 ] MORTENSEN A S, LETCHER R J, CANGIALOSI M V, et al. Tissue bioaccumulation patterns, xenobiotic biotransformation and steroid hormone levels in atlantic salmon (salmo salar) fed a diet containing perfluoroactane sulfonic or perfluorooctane carboxylic acids [ J ]. Chemosphere, 2011, 83(8): 1035–1044.
- [ 7 ] ZHANG R, YAO Y, TU L, et al. Non-targeted metabolomics of multiple human cells revealing differential toxic effects of perfluorooctanoic acid [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 125017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.125017.
- [ 8 ] WANG F, ZHUANG Y, DONG B, et al. Review on per- and

- poly-fluoroalkyl substances' (PFASs') pollution characteristics and possible sources in surface water and precipitation of china [J]. Water, 2022, 14(5): 812. DOI: 10.3390/w14050812.
- [9] BLUM A, BALAN S A, SCHERINGER M, et al. The madrid statement on poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. Environmental health perspectives, 2015, 123(5): 107–111.
- [10] GHISI R, VAMERALI T, MANZETTI S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review [J]. Environmental Research, 2019, 169: 326–341. DOI: 10.1016/j.envres.2018.10.023.
- [11] ZAGGIA A, CONTE L, FALLETTI L, et al. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants[J]. Water Research, 2016, 91: 137–146. DOI: 10.1016/j.watres.2015.12.039.
- [12] 温馨, 吕佳, 王园媛, 等. 常规处理工艺对饮用水中全氟化合物的去除效果研究[J]. 环境卫生学杂志, 2022, 12(7): 526–532.
- WEN X, LÜ J, WANG Y Y, et al. Removal efficiency of perfluorinated compounds in drinking water by conventional treatment process[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2022, 12(7): 526–532.
- [13] RAHMAN M F, PELDSZUS S, ANDERSON W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review [J]. Water Research, 2014, 50: 318–340. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.045.
- [14] WANG X, CHEN Z, WANG Y, et al. A review on degradation of perfluorinated compounds based on ultraviolet advanced oxidation [J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118014. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118014.
- [15] LEE T, SPETH T F, NADAGOUDA M N. High-pressure membrane filtration processes for separation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134023. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134023.
- [16] YAO Y, VOLCHEK K, BROWN C E, et al. Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water[J]. Water Science and Technology, 2014, 70(12): 1983–1991.
- [17] CHEN R, LI G, HE Y, et al. Field study on the transportation characteristics of PFASS from water source to tap water [J]. Water Research, 2021, 198: 117162. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117162.
- [18] WENK J, AESCHBACHER M, SALHI E, et al. Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: Effects on its optical and antioxidant properties[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 11147–11156.
- [19] MAIZEL A C, REMUCAL C K. The effect of advanced secondary municipal wastewater treatment on the molecular composition of dissolved organic matter [J]. Water Research, 2017, 122: 42–52.
- [20] LI P, HUR J. Utilization of uv-vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(3): 131–154.
- [21] YANG K, YU J, GUO Q, et al. Treatment performance comparison between regular O<sub>3</sub>-BAC and O<sub>3</sub>-BAC with rear sand filtration: Verification in a full-scale study [J]. Environmental Sciences Europe, 2019, 31: 1–9. DOI: 10.1186/s12302-019-0229-6.
- [22] 兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 等. 臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5541–5549.
- LAN Y Q, LIU R, MA Z J, et al. Ozone-biological activated carbon for advanced removal of typical persistent organic pollutants from micro-polluted source water in the Yangtze Delta region[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5541–5549.
- [23] SHEN H, FAN H, WU N, et al. A comparison of removal efficiencies of conventional drinking water treatment and advanced treatment equipped with ozone-biological activated carbon process [J]. Environmental Technology, 2021, 42(26): 4079–4089.
- [24] KOTHAWALA D N, KÖHLER S J, ÖSTLUND A, et al. Influence of dissolved organic matter concentration and composition on the removal efficiency of perfluoroalkyl substances (PFASs) during drinking water treatment[J]. Water Research, 2017, 121: 320–328. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.047.
- [25] CHEN R, HUANG X, LI G, et al. Performance of in-service granular activated carbon for perfluoroalkyl substances removal under changing water quality conditions[J]. Science of the Total Environment, 2022, 848: 157723. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157723.
- [26] QI Y, CAO H, PAN W, et al. The role of dissolved organic matter during per- and polyfluorinated substance (PFAS) adsorption, degradation, and plant uptake: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129139. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129139.
- [27] ZHAO D, CHENG J, VECITIS C D, et al. Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(11): 2250–2257.
- [28] ZEPP R G, SHELDON W M, MORAN M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern us coastal waters: Correction method for eliminating rayleigh and raman scattering peaks in excitation-emission matrices[J]. Marine Chemistry, 2004, 89(1/2/3/4): 15–36. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.006.

(下转第 142 页)

- 霉素制药废水中 COD 的研究 [J]. 工业用水与废水, 2021, 52(1): 22–26.
- XIONG Q, JI D, LIU Y Y, et al. Study on optimization of electron beam irradiation for COD degradation from oxytetracycline production wastewater by response surface methodology [J]. Industrial Water & Wastewater, 2021, 52(1): 22–26.
- [21] 张智霖, 丁磊, 周强, 等. 响应曲面法优化木薯酒精污泥基活性炭制备及对没食子酸的吸附性能 [J]. 过程工程学报, 2021, 21(7): 794–806.
- ZHANG Z L, DING L, ZHOU Q, et al. Optimization of preparation of cassava alcohol sludge-based activated carbon by response surface methodology and its adsorption properties for gallic acid [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(7): 794–806.
- [22] KHALED Z B, MOHSEN S, KERRY M, et al. Enhanced arsenate removal by Fe-impregnated canola straw: Assessment of XANES solid-phase speciation, impacts of solution properties, sorption mechanisms, and evolutionary polynomial regression (EPR) models [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 6(27): 17748–17748.
- [23] JIYUN K, WOONG K, BYONG C B, et al. Recycling of cotton clothing into activated carbon fibers [J]. Carbon Letters, 2022, 32(5): 1315–1327.
- [24] 刘连鑫, 马彦彪, 刘哲, 等. 优化食用菌渣活性炭制备及其对亚甲基蓝去除特性 [J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 252–257.
- LIU L X, MA Y B, LIU Z, et al. Preparation optimization of edible fungus residue activated carbon for methylene blue wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 252–257.

(上接第 91 页)

- [29] LAWAETZ A J, STEDMON C A. Fluorescence intensity calibration using the raman scatter peak of water [J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(8): 936–940.
- [30] WANG G, JIA S, GAO H, et al. The action mechanisms and structures designs of f-containing functional materials for high performance oxygen electrocatalysis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 76: 377–397. DOI: 10.1016/j.jec.2022.09.038.
- [31] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I. oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443–1467.
- [32] GLOVER C M, QUIÑONES O, DICKENSON E R V. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems [J]. Water Research, 2018, 144: 454–461. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.018.
- [33] OCHOA-HERRERA V, SIERRA-ALVAREZ R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge [J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1588–1593.
- [34] GUILLOSSOU R, LE ROUX J, BROSILLON S, et al. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents [J]. Chemosphere, 2020, 245: 125530. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125530.
- [35] SALZMANN C G, WARD M A H, JACOBS R M J, et al. Interaction of tyrosine-, tryptophan-, and lysine-containing polypeptides with single-wall carbon nanotubes and its relevance for the rational design of dispersing agents [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(50): 18520–18524.
- [36] 陈如勇, 徐华明, 王益军, 等. 基于强化去除水厂嗅味物质的炭砂滤池升级改造 [J]. 净水技术, 2022, 41(s2): 13–22.
- CHEN R Y, XU H M, WANG Y J, et al. Upgrading of carbon-sand filter based on enhanced removal of odorous substances in WTP [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(s2): 13–22.
- [37] QIU Y, FUJII S, TANAKA S. Removal of perfluorochemicals from wastewater by granular activated carbon adsorption [J]. Environmental Engineering Research, 2007, 44: 185–193. DOI: 10.11532/proes1992.44.185.
- [38] YU J, LÜ L, LAN P, et al. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225/226: 99–106. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.073.
- [39] SUN Y, ANGELOTTI B, BROOKS M, et al. A pilot-scale investigation of disinfection by-product precursors and trace organic removal mechanisms in ozone-biologically activated carbon treatment for potable reuse [J]. Chemosphere, 2018, 210: 539–549. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.162.
- [40] YANG K H, LIN Y C, FANG M D, et al. Sorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto sediment in the presence of dissolved natural organics [J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(10): 1473–1478.
- [41] JEON J, KANNAN K, LIM B J, et al. Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(6): 1803–1810.