

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估	李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征	张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)
常州市大气 PM _{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析	顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源	尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析	王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征	徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征	史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM ₁₀ 浓度时序数据预测	王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算	黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响	李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价	芦会杰 (3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征	张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周姗, 张伟 (3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征	聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)
漓江地表水体有机碳来源	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响	吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例	徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例	张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析	李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义	刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系	陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例	鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制	李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响	张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析	向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析	宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性	王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征	张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析	张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析	孟婷, 杨宏 (3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理	韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果	王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水	刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响	于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王骁静 (3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性	周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)
模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性	康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程	王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动	张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径	完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)
不同 TOC/NH ₄ ⁺ -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响	王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响	谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响	刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)
不同施肥方式下紫色土 N ₂ O 与 NO _x 的排放特征	胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响	张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响	张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征	徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响	郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应	魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素	张彦军 (3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义	王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd ²⁺ 活性	张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响	汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响	杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价	刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)
《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)	

新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制

李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘旻*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 最近, 13 种新型极性卤代苯酚类消毒副产物在氯化消毒后的饮用水中被发现, 它们按结构被分成 4 组, 分别是二卤-4-羟基苯甲醛、二卤-4-羟基苯甲酸、二卤水杨酸和三卤苯酚。为研究它们在氯化消毒过程中的降解机制, 选取了其中的 4 种全溴代种类, 即 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸以及 2,4,6-三溴苯酚, 利用 UPLC/ESI-tqMS 中的前体离子扫描, 多反应监测和子离子扫描, 鉴定了这几种消毒副产物在氯化消毒过程中的中间产物以及终产物, 并根据这些中间产物和终产物与消毒时间的关系推测了其降解路径。结果表明, 除了 3,5-二溴水杨酸相对较稳定外, 其余 3 种消毒副产物在氯化消毒过程中不稳定, 通过取代、水解以及氧化等过程最终降解为卤乙酸等脂肪族小分子消毒副产物。在降解过程中有许多中间产物被检测并鉴定出来, 其中包含一组具有五元环结构的新型消毒副产物(三卤代-羟基环戊烯二酮)。

关键词: 消毒副产物; 苯酚类消毒副产物; 氯化消毒; 降解机制

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3273-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201612221

New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination

LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, ZHOU Qing, WANG Ying, PAN Yang*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Recently, 13 new phenolic halogenated disinfection by-products (DBPs) have been reported in chlorinated drinking water and have been classified into four groups: dihalo-4-hydroxybenzaldehydes, dihalo-4-hydroxybenzoic acid, dihalo-salicylic acids, and trihalo-phenols. In this work, the four fully brominated species (3,5-dibromo-4-hydroxybenzoic acid, 3,5-dibromosalicylic acid, 2,4,6-tribromophenol, and 3,5-dibromo-4-hydroxybenzaldehyde) were selected as representatives, and the decomposition mechanism of these new DBPs during chlorination was studied with the aid of ultra performance liquid chromatography/electrospray ionization triple-quadrupole mass spectrometry (precursor ion scan, multiple reaction monitoring, and product ion scan). Except for 3,5-dibromosalicylic acid, the new DBPs were not stable and could be finally decomposed to haloacetic acids through multistep substitution, hydrolysis, and oxidation. Various decomposition intermediate DBPs were detected, including a new group of halogenated DBPs with cyclic structures (trihalo-hydroxyl-cyclopentene-diones).

Key words: disinfection by-products; phenolic disinfection by-products; chlorination; decomposition mechanism

从 20 世纪 70 年代开始, 研究人员发现饮用水在经过氯消毒之后往往会生成一些对人体健康产生危害的副产物, 比如三卤甲烷 (THMs)、卤代乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs) 等, 因此消毒副产物的生成和控制一直以来都是饮用水领域的关注焦点^[1]。自从三卤甲烷第一次在饮用水中被发现以来, 已经有大量的研究致力于探究卤代消毒副产物的生成机制。Rook^[2]首先提出了三卤甲烷由饮用水消毒过程中氯和天然有机物反应产生的猜想。然而, 天然有机物的结构过于复杂以至于大多数研究者使用模型化合物来揭示能够生成三卤甲烷的结构或者官能团^[3,4]。Reckhow 等^[5]研究发现许多芳香族和脂肪族模型化合物在氯化消毒后都能产生氯仿、三氯乙酸以及二氯乙酸。因此, 他们开创性地提出了三卤甲烷和卤乙酸生成机制的广义模型:

氯和天然有机物的氧化反应导致诸如 β -二酮类基团的产生; β -二酮类基团上的活性碳被氯取代; 水解然后形成酮类中间产物, 其中羰基一边是二氯甲基, 另一边是 R 基团; 如果 R 基团是 OH 或者 OR, 它将会水解产生二氯乙酸; 否则, 它会继续被氯化生成可水解的二氯甲基类物质。关于溴代苯酚类消毒副产物氯化生成机制的研究还很少, 虽然一般认为饮用水消毒过程中, 游离卤素原子会攻击天然有机大分子中的苯酚基团而生成卤代消毒副产物, 但卤素在整个氧化过程中是如何转移、

收稿日期: 2016-12-26; 修订日期: 2017-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51438008, 51408296); 江苏省自然科学基金项目 (BK20140607)

作者简介: 李欢 (1991 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为饮用水新型消毒副产物的检测鉴定、生成降解机制和控制技术, E-mail: lihuan5103@126.com

* 通信作者, E-mail: panyang@nju.edu.cn

如何与碳结合尚不明瞭。

溴离子在世界各地的饮用水水源中广泛存在,平均浓度大约为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在饮用水消毒过程中,溴离子都能够被氯、氯胺等消毒剂氧化生成溴酸,进而与水源水中的天然有机物反应生成溴代消毒副产物^[6~10]。有研究表明,溴代消毒副产物比它的氯代同系物具有更强的细胞毒性和遗传毒性^[11~13]。在沙门氏菌和仓鼠卵巢细胞毒性测试中,溴乙酸的毒性分别是氯乙酸的 18.4 倍和 89.8 倍;在仓鼠卵巢细胞遗传毒性测试中,溴乙酸的毒性是氯乙酸的 23.6 倍^[14,15];此外,溴代消毒副产物也更容易引起染色体畸变^[16]。上述这些毒性数据反映出溴代消毒副产物研究的重要性。

气相色谱/质谱联用是检测消毒副产物的常规方法。然而,该方法只适用于检测非极性、疏水性和挥发性物质^[17],并不适用于检测极性、亲水性和非挥发性物质。而在饮用水消毒过程中产生的溴代消毒副产物,除溴代 THMs 外大部分都是极性甚至强极性物质,所以气相色谱/质谱并不适合检测此类物质^[18,19]。近年来,Zhang 等^[20]开发了基于超高效液相色谱/电喷雾电离三重四级杆质谱(UPLC/ESI-tqMS)的前体离子扫描(PIS)方法,并应用于快速选择性地检测饮用水中的极性溴代消毒副产物,通过设定 PIS m/z 79/81,几乎所有的极性溴代消毒副产物都可以被检测到。在此基础上,Pan 等^[21]应用这种方法在饮用水中检测并鉴定出了 13 种新型卤代苯酚类消毒副产物,并把它们分成 4 组,分别为:二卤-4-羟基苯甲醛、二卤-4-羟基苯甲酸、二卤水杨酸和三卤苯酚。有研究显示,这些新型卤代苯酚类消毒副产物在氯化消毒中不稳定,在氯过量的情况下容易进一步降解最终生成 HAAs^[22]。然而,目前关于它们的具体氯化降解机制的相关研究还很少。

本文主要针对这 4 组新型卤代苯酚类消毒副产物,探究它们在氯化消毒过程中降解机制,并且检测鉴定了它们在氯化消毒过程中产生的中间产物,根据实验得到的信息来推测它们的氯化降解机制。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:美国 Waters 公司 Acquity UPLC/Xevo ESI-tqMS;德国 IKA 公司 RV8 旋转蒸发仪;美国 Harvard 公司 Pump 11 Elite 微量进样泵;美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Barnstead Micropure 超纯水机、pH 计以及磁力搅拌器。

实验试剂:实验所用的卤代有机物纯度均为色谱纯或优级纯,包括 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛(Alfa Aesar)、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸(fluorochem)、3,5-二溴水杨酸(J&K Scientific, Ltd.)、2,4,6-三溴苯酚(Sigma-aldrich)、2-溴丙烯酸(J&K Scientific Ltd)、溴顺丁烯二酸(Sigma-aldrich)、二溴乙酸(AccuStandard)、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯水杨酸(Enamine);次氯酸钠(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)、亚硫酸钠(Sigma-aldrich)、浓硫酸(南京化学试剂有限公司)、硫酸钠(Sigma-aldrich)、甲基叔丁基醚(Sigma-aldrich)、乙腈(Sigma-aldrich)、甲醇(Sigma-aldrich)。

1.2 模拟水样配制

为简化实验过程和排除其它有机物对实验结果的干扰,本研究选取了 13 种新型卤代苯酚类消毒副产物中的 4 种全溴代种类的标准品(即 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸、2,4,6-三溴苯酚)作为模型化合物来进行氯化消毒实验。为了考察这 4 种新型苯酚类消毒副产物在氯化消毒中所产生中间产物和最终产物的种类和浓度随时间的变化趋势,设计了 4 组实验(表 1)。每组实验配制了 6 个反应不同时间的水样,分别为 10 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h,水样配制过程如下:称取 5 mg 每组所对应的全溴代消毒副产物标准品,溶于 1 L 超纯水中,用 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Cl_2 计)的 NaOCl 消毒,并将 pH 调至 7.5。所有样品都在室温下($\sim 20^\circ\text{C}$)反应,反应结束后,余氯用 105% 的 Na_2SO_3 淬灭。

表 1 4 组批次实验设计序列

Table 1 Design parameters of four batch experiments

组别	1	2	3	4
模型化合物	3,5-二溴-4-羟基苯甲醛	3,5-二溴-4-羟基苯甲酸	3,5-二溴水杨酸	2,4,6-三溴苯酚
质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5	5	5	5
消毒剂 NaOCl(以 Cl_2 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4	4	4	4
消毒时间/min	10、30、180、360、720	10、30、180、360、720	10、30、180、360、720	10、30、180、360、720
水样个数/个	6	6	6	6

1.3 模拟水样预处理

模拟水样的预处理方法包括液液萃取和减压旋转蒸发浓缩. 主要过程如下: 在 1 L 水样加入一定量的浓硫酸将水样 pH 调至 0.5, 然后加入 100 g Na_2SO_4 使其饱和. 待 Na_2SO_4 完全溶解, 将水样转移至分液漏斗并加入 100 mL 甲基叔丁基醚进行液液萃取, 萃取结束后将上层有机相转移到减压旋转蒸发仪中, 在 27℃ 下浓缩至 0.5 mL. 浓缩后的溶液再加入 10 mL 乙腈旋转蒸发至 0.5 mL. 在进行分析之前, 将样品用超纯水稀释至 1 mL, 并使用孔径为 0.45 μm 的 PTFE 膜过滤后储存在棕色液相小瓶中.

1.4 超高效液相色谱/电喷雾电离三重四极杆质谱分析

处理之后的样品首先使用 ESI-tqMS 分析, 利用 PIS 方法检测样品中的极性溴代消毒副产物. 为了提高仪器对这些消毒副产物检测的灵敏度, 相关质谱参数均进行了优化, 优化后的参数如下: 离子源模式, ESI 负离子; 毛细管电压, 2.8 kV; 锥孔电压, 30 V; 碰撞能, 30 eV; 源温度, 110℃; 锥孔气流速, 50 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 脱溶剂温度, 350℃; 脱溶剂气流速, 650 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 碰撞气(Ar)流速, 0.25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 质谱分辨率, 15.

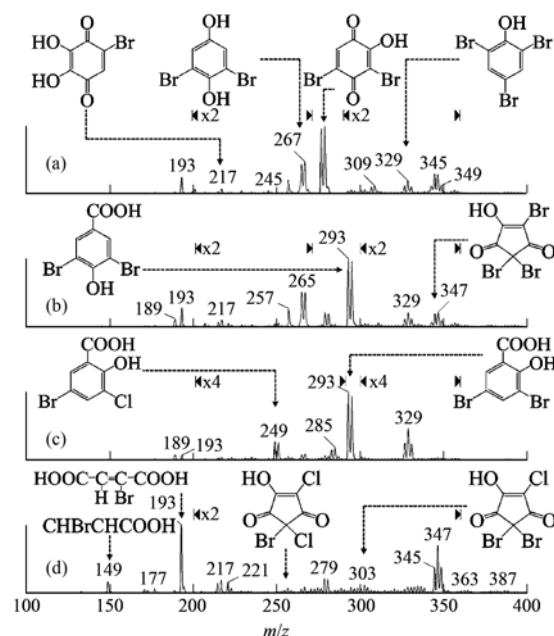
对于 PIS 方法检测到的极性溴代消毒副产物, 根据氯、溴原子的同位素丰度比可以判断该物质所含氯、溴原子的个数, 再通过子离子扫描谱图中母离子质量的丢失碎片信息可以推测其结构. 利用 UPLC 的多反应监测(MRM)功能来确定物质的保留时间, 对比标准品的保留时间, 利用标准加入法确定物质的结构和浓度. 其中 UPLC 使用美国 Waters 公司 Acquity HSS T3 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm), 流动相由甲醇和水组成, 流速为 0.40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 从开始到 8 min 甲醇和水的体积比从 5/95 升到 90/10, 然后在 0.1 min 内恢复到 5/95, 并保持恒定直到 11 min 结束.

2 结果与讨论

2.1 模拟水样中新型极性溴代消毒副产物的检测

根据 UPLC/ESI-tqMS PIS m/z 79/81, 可以检测到模拟水样中几乎所有的极性溴代消毒副产物, 图 1 是 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸、2,4,6-三溴苯酚经氯消毒 12 h 后的 PIS 79 谱图, 其中 m/z 149/151、193/195、215/217/219、249/251/253、293/295/297 和 327/

329/331/333 对应的溴代消毒副产物结构在本文和文献[19]中均得到了验证, 分别是 2-溴丙烯酸、溴顺丁烯二酸、二溴乙酸、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯水杨酸、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸和 2,4,6-三溴苯酚. 同时还检测到一些由于缺乏标准品未能验证的化合物, 分别为 m/z 217/219、265/267/269、279/281/283、295/297/299、257/259/261/263、301/303/305/307 和 345/347/349/351. 利用 UPLC/ESI-tqMS 中的 MRM 和子离子扫描所得到的碎片信息推测了它们的结构, 分别是 2-溴-5,6-二羟基苯醌、3,5-二溴苯醌、3,5-二溴-2-羟基苯醌、3,5-二溴-2,6-二羟基苯醌、4-溴-2,4-二氯羟基环戊烯二酮、4,4-二溴-2-二氯羟基环戊烯二酮和 2,4,4-三溴羟基环戊烯二酮.



(a) 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛 + 次氯酸钠, pH 7.5; (b) 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸 + 次氯酸钠, pH 7.5; (c) 3,5-二溴水杨酸 + 次氯酸钠, pH 7.5; (d) 2,4,6-三溴苯酚 + 次氯酸钠, pH 7.5

图 1 模拟水样消毒 12 h 后的 ESI-tqMS PIS 79 的谱图

Fig. 1 ESI-tqMS PIS spectra of m/z 79 of the 12 hour chlorinated simulated sample

2.2 部分中间产物的验证

2.2.1 离子簇 m/z 149/151 的确认

如图 1 所示, 在 PIS 79 谱图中离子簇 m/z 149/151 只有一个峰, 说明这个化合物只含有一个溴原子(不含氯原子). 图 2 显示了它在色谱中保留时间为 1 min 左右, 可以推断该化合物属于脂肪族^[22]. 而在子离子扫描图中, 可以看到为 m/z 44 的碎片丢失, 说明该化合物含有一个羧基; 该离子簇减去一个溴原子和一个羧基, m/z 还剩余 26 ($149 - 79 - 44$

$=26$), 又因为该化合物为脂肪族, 所以剩余部分应该是 $\text{CH}=\text{CH}$. 因此可以推断离子簇 m/z 149/151 为 2-溴丙烯酸, 为了确定它的结构, 购买了 2-溴丙烯酸的标准品, 由图 2 可见 2-溴丙烯酸标准品在 UPLC/ESI-tqMS MRM ($149 \rightarrow 79$, $151 \rightarrow 81$) 中的出峰时间为 0.80 min, 而样品中 m/z 149/151 的出峰时间为 1.34 min, 利用标准加入法向样品中加入 2-溴丙烯酸标准品, 观察到色谱图中没有出现新的峰并且原峰高明显增加, 因此可确定该化合物就是 2-溴丙烯酸. 同种物质在不同样品中保留时间有差异是由于样品基质的影响.

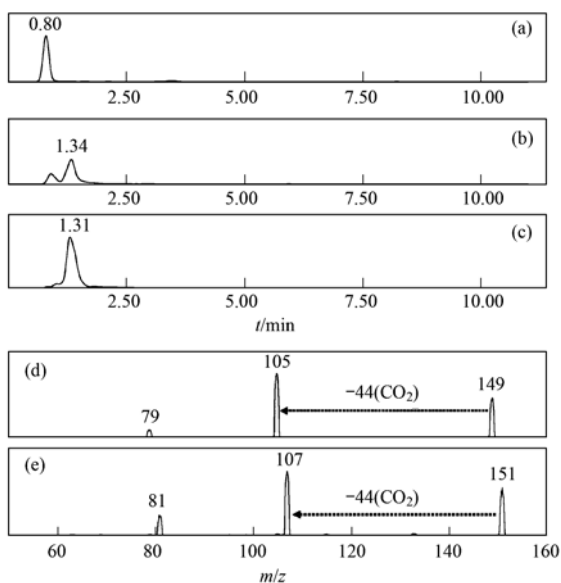


图 2 离子簇 m/z 149/151 的图谱验证
Fig. 2 Confirmation of ion cluster m/z 149/151

2.2.2 离子簇 m/z 193/195 的确认

如图 1 所示, 在 PIS 79 谱图中离子簇 m/z 193/195 只有一个峰, 说明这个化合物只含有一个溴原子 (不含氯原子). 图 3 显示了它在色谱中保留时间为 1 min 左右, 可以推断该化合物属于脂肪族^[22]. 在子离子扫描图中, 可以看到两个 m/z 为 44 的碎片丢失, 说明该化合物含有两个羧基. 该离子簇再减去一个溴原子和两个羧基, 还剩余 26 ($193 - 79 - 2 \times 44 = 26$), 又因为该化合物属于脂肪族有机物, 所以剩余部分应该是 $\text{CH}=\text{CH}$. 因此可以推断离子簇 m/z 193/195 为溴顺丁烯二酸, 为了确定它的结构, 购买了溴顺丁烯二酸的标准品, 同样利用标准加入法确定了该化合物就是溴顺丁烯二酸.

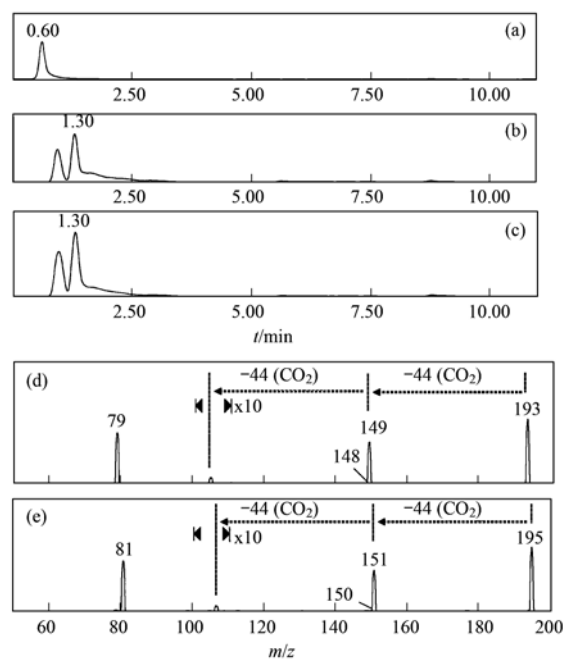


图 3 离子簇 m/z 193/195 的验证
Fig. 3 Confirmation of ion cluster m/z 193/195

2.2.3 离子簇 m/z 215/217/219 的确认

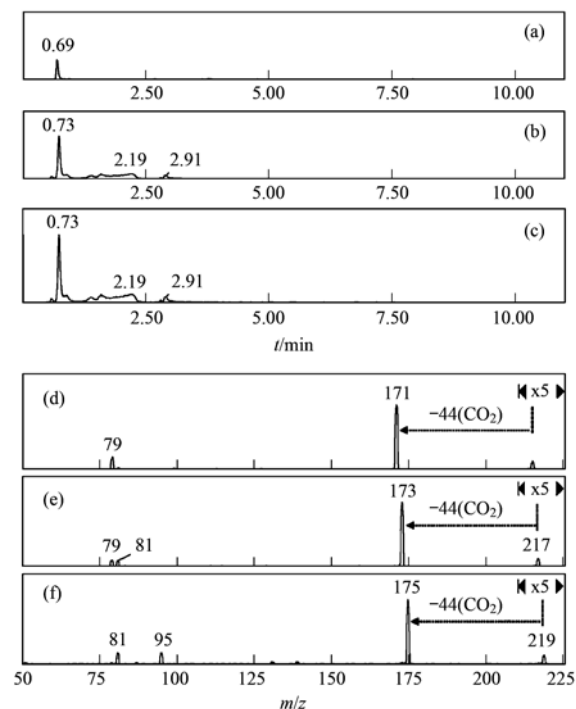
如图 1 所示, 离子簇 m/z 215/217/219 在 PIS 79 谱图中有两个峰, 且峰高比例为 1:1, 说明这个化合物只含有两个溴原子 (不含氯原子). 图 4 显示了它在色谱中保留时间为 0.7 min 左右, 可以推断该化合物属于脂肪族^[22]. 在子离子扫描图中, 观察到 m/z 为 44 的碎片丢失, 说明该化合物含有一个羧基. 该离子簇再减去两个溴原子和一个羧基, m/z 还剩余 13 ($215 - 79 \times 2 - 44 = 13$), 所以剩余部分应该只能是 CH . 因此可以推断离子簇 m/z 215/217/219 为二溴乙酸, 为了确定它的结构, 购买了二溴乙酸的标准品, 同样利用标准加入法确定了该化合物就是二溴乙酸.

2.2.4 离子簇 m/z 249/251/253、293/295/297、327/329/331/333

使用上述相同的鉴定方法, 可以确定离子簇 m/z 249/251/253、293/295/297、327/329/331/333 分别是 3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯水杨酸、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸和 2,4,6-三溴苯酚.

2.2.5 离子簇 m/z 257/259/261/263、265/267/269、279/281/283、295/297/299、301/303/305/307 和 345/347/349/351 的结构推测

由于缺乏商业标准品, 所以只能通过 PIS、



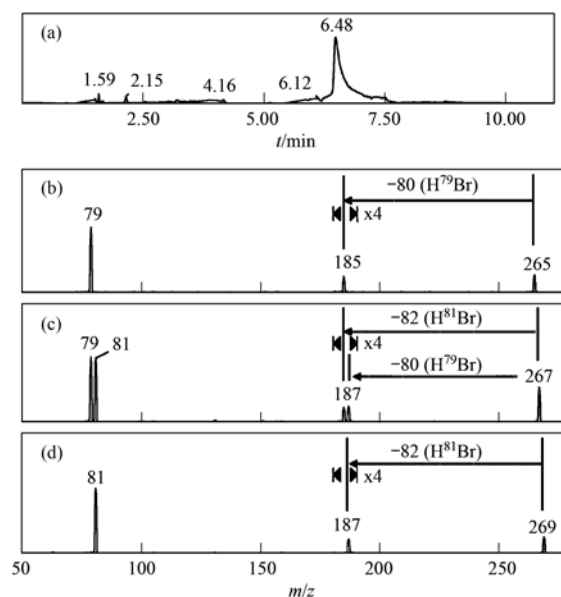
(a) 溴顺丁烯二酸(标准品)的色谱图; (b) 模拟水样中离子簇 m/z 193/195 的色谱图; (c) 加入标准品的模拟水样中离子簇 m/z 215/217/219 的色谱图; (d) ~ (f) 模拟水样中离子簇 m/z 215/217/219 的子离子扫描图

图4 离子簇 m/z 215/217/219 的验证

Fig. 4 Confirmation of ion cluster m/z 215/217/219

MRM 和子离子扫描来尝试推测其结构。下面以离子簇 m/z 265/267/269 为例,如谱图 1 所示,离子簇 m/z 265/267/269 在 PIS 谱图中有 2 个峰,且峰高比例为 1:1,说明含有两个溴原子(不含氯原子)。Zhai 等^[22]在相关研究中发现,对于溴代消毒副产物来说,它们在此液相条件下的出峰时间一般是溴代脂肪酸 < 溴代苯甲酸 < 溴代苯酚,溴代脂肪酸类消毒副产物的出峰时间一般在 0 ~ 2.5 min,溴代苯甲酸类消毒副产物的出峰时间在 2.5 ~ 6.0 min 之内,溴代苯酚类消毒副产物的出峰时间范围在 6.0 ~ 8.0 min。由图 5 可见,离子簇 m/z 265/267/269 在液相色谱中的出峰时间为 6.48 min,所以它含有苯环;该离子簇减去两个溴原子和一个苯环, m/z 还剩余 35 ($265 - 79 \times 2 - 72 = 35$),其中两个溴已经占据了苯环上两个取代位,剩余 4 个取代位只能是两个羟基和两个氢,又因为它由本文所使用的模型化合物生成,所以它最可能的结构为 3,5-二溴对苯酚。其余离子簇的结构推测均采用相同的方法,推测离子簇 m/z 257/259/261/263、279/281/283、295/297/299、301/303/305/307 和 345/347/349/351 分别是 2-溴-4,4-二氯羟基环戊烯二酮、3,5-二溴-2-羟基对

苯酚、4-溴-2,4-二氯羟基环戊烯二酮、2-氯-4,4-二溴羟基环戊烯二酮和 2,4,4-三溴羟基环戊烯二酮。Pan 等^[23]针对其中的三卤代羟基环戊烯二酮提出了一种新的鉴定方法,首先使用高分辨质谱来推测其可能的分子式;再使用液相制备色谱得到该物质的纯品(该物质在特定的时间出峰,收集该保留时间下的流动相,可以得到纯度较高的纯品);将得到的液体纯品冻干结成固态,对固态样品进行红外光谱分析,可以得到该物质所含官能团的信息,对比高分辨质谱所推测的分子式,确定最终的结构。



(a) 模拟水样中离子簇 m/z 26/267/269 的色谱图; (b) ~ (d) 模拟水样中离子簇 m/z 265/267/269 的子离子扫描图

图5 离子簇 m/z 265/267/269 的验证

Fig. 5 Confirmation of ion cluster m/z 265/267/269

2.3 降解路径推测

为了进一步推测这 4 组苯酚类消毒副产物在氯化消毒过程中的降解机制,选取 4 组苯酚类消毒副产物中全溴代同系物(分别为 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸、2,4,6-三溴苯酚)来简化实验过程。通过对比每组水样氯化消毒结束后 PIS 谱图中不同离子簇随时间的变化趋势(图 6),来推测其转化路径。结果表明,3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸在经氯消毒后都会生成 2,4,6-三溴苯酚,因此可以推断这 4 种物质具有相似的氯化降解路径。由图 7 所示,首先 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛上的醛基被氧化成羧基,生成 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸;溴被次氯酸氧化成次溴酸,进而攻击苯环上的羧基发生亲核取代反应^[24],生成 2,4,6-三溴苯酚;3,5-二溴水杨酸与 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸为同分

异构体,也通过相同的反应路径转化为 2,4,6-三溴苯酚。

图 6 为 2,4,6-三溴苯酚与次氯酸钠分别反应 10 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h 后的 PIS 79 谱图;从中可见三溴苯酚与次氯酸根反应很快,在 10 min 内能完全转化为其它物质;然后次氯酸根继续与水样中生成的中间产物反应,可以明显看出随反应时间的增长,离子簇 m/z 149/151、193/195、215/217/219、以及 345/347/349/351 等随时间逐渐增加,说明这些产物不易转化成其他产物或者转化速率较慢;离子簇 m/z 279/281/283 和 295/297/299 随时间先增后减,离子簇 m/z 279/281/283 和 295/297/299 在 PIS 谱图中可以明显观察到,且随反应时间增加呈现先增后降的趋势,说明它们是较为重要的中间产物;而离子簇 m/z 265/267/269 随时间一直在减少,说明反应一开始三溴苯酚与次氯酸根反应迅速转化成该产物;该产物又能与次氯酸根继续反应,最终生成一些溴代脂肪酸和一组较为稳定的具有五元结构的卤代环戊酮。

根据 PIS 谱图中离子簇随时间的变化趋势进一步推测了三溴苯酚的具体氯化降解路径。如图 7 所示,三溴苯酚首先水解生成 3,5-二溴对羟基苯酚(I),接着 3,5-二溴对羟基苯酚转化成 3,5-二溴-1,4-苯醌(II),3,5-二溴-1,4-苯醌与次氯酸根反应生成化合物 III,随后羟基取代苯环上剩余的氢或者溴生成化合物 IV 和 XI。其中化合物 XI 继续被氧化使得双键断裂生成化合物 XIII,最后化合物 XIII 脱掉两个羧基生成溴顺丁烯二酸;溴顺丁烯二酸被氧化发生脱羧反应或者碳碳键断裂最终生成溴丙烯酸和溴

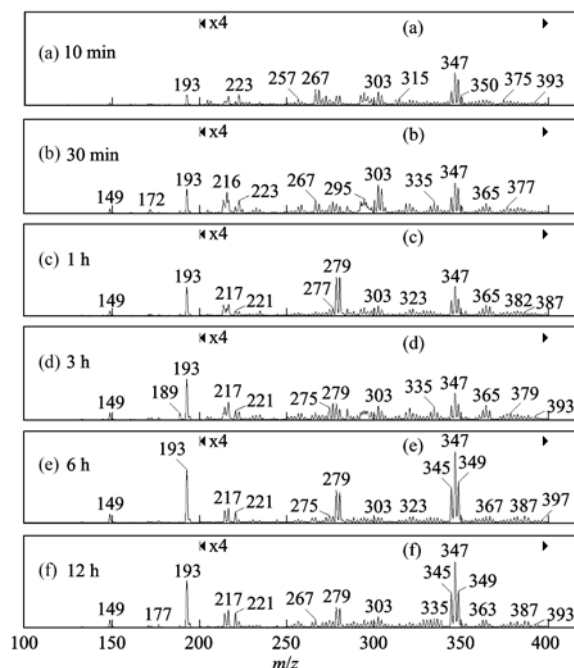


图 6 2,4,6-三溴苯酚与次氯酸反应不同时间的 PIS 79 谱图

Fig. 6 UPLC/ESI-tqMS PIS of 2,4,6-tribromophenol contact with HOCl

乙酸。环戊烯二酮的生成路径可能有两条;化合物 IV 水解转化为化合物 V,化合物 V 的苯环收缩由六元环变成五元环化合物 VII^[25],然后化合物 VI 的羧基被溴取代生成三溴代-羟基环戊烯二酮;或者化合物 IV 与次溴酸根反应生成化合物 XIII,然后苯环断裂生成化合物 IX,最后脱羧生成三溴代-羟基环戊烯二酮。三溴代-羟基环戊烯二酮在氯消毒的环境中能够被氯取代生成氯溴代羟基环戊烯二酮和三氯代羟基环戊烯二酮。Pan 等^[23]鉴定了它的结构以及它在长三角地区的浓度分布情况,实验结果表明羟基环

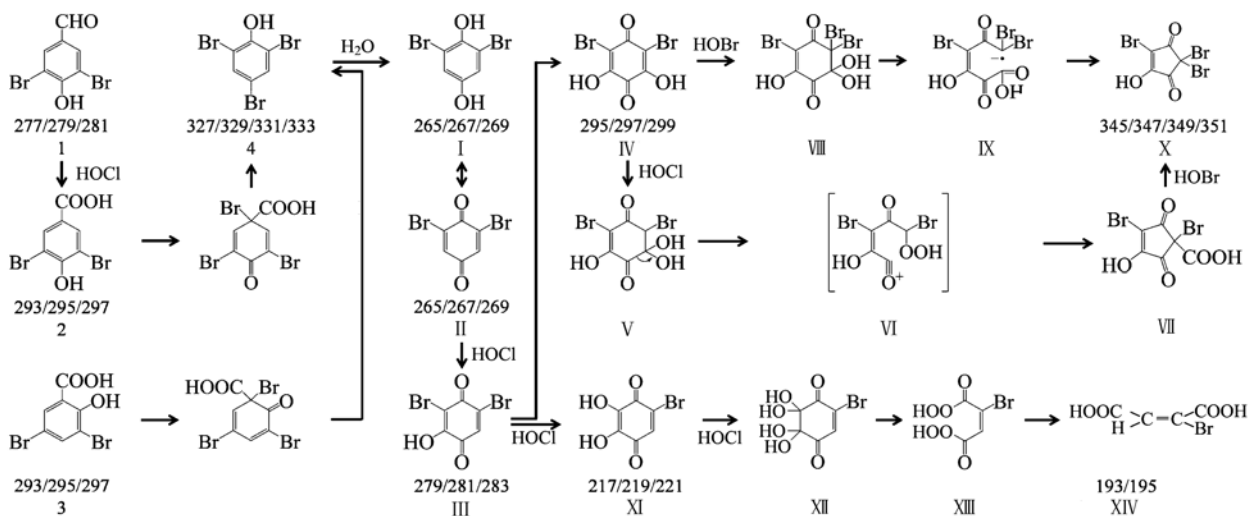


图 7 降解路径推测

Fig. 7 Proposed pathway of decomposition of four bromated phenolic DBPs

戊烯二酮在水体中相对较稳定不容易降解,因而关于它的毒性研究也很有必要。

3 结论

(1) 3,5-二卤-4-羟基苯甲醛、3,5-二卤-4-羟基苯甲酸、3,5-二卤水杨酸、2,4,6-三卤苯酚是近年来在饮用水中被鉴定的一组新型卤代苯酚类消毒副产物; 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸、3,5-二溴水杨酸在常规消毒条件下比较稳定,其中 3,5-二溴水杨酸最稳定,而 2,4,6-三溴苯酚最不稳定,通过取代、水解和氧化等反应能够快速转化或者降解成其它卤代消毒副产物。

(2) 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲酸和 3,5-二溴水杨酸在氯化消毒过程都能与次氯酸反应生成 2,4,6-三溴苯酚,因此这 4 种物质具有相似的氯化降解路径;但是由于比较稳定,所以只有很少一部分转变成 2,4,6-三溴苯酚。

(3) 2,4,6-三溴苯酚氯化降解速度很快,在与次氯酸反应初始便能很快地转化成其它化合物,这些中间产物会继续与次氯酸反应最终生成卤代 HAAs、卤代丙烯酸、卤代顺丁烯二酸以及三卤代-羟基环戊烯二酮等消毒副产物。

参考文献:

- [1] 徐倩, 徐斌, 覃操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 1967-1973.
- [2] Jeong C H, Postigo C, Richardson S D, *et al.* Occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13749-13759.
- [3] Dodd M C, Huang C H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(21): 5607-5615.
- [4] Deborde M, Von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review[J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 13-51.
- [5] Reckhow D A, Singer P C. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation[M]. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1985. 1229-1257.
- [6] Hu J, Qiang Z M, Dong H Y, *et al.* Enhanced formation of bromate and brominated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters under catalysis of copper corrosion products[J]. *Water Research*, 2016, **98**: 302-308.
- [7] Richardson S D. Drinking water disinfection by-products[A]. In: Meyers R A (Ed.). *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1398-1421.
- [8] Landis M S, Kamal A S, Kovalcik K D, *et al.* The impact of commercially treated oil and gas produced water discharges on bromide concentrations and modeled brominated trihalomethane disinfection byproducts at two downstream municipal drinking water plants in the upper Allegheny River, Pennsylvania, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 505-520.
- [9] Hua G H, Reckhow D A, Kim J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environment Science & Technology*, 2006, **40**(9): 3050-3056.
- [10] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. *Environment Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7175-7185.
- [11] Yang M T, Zhang X R. comparative developmental toxicity of new aromatic halogenated DBPs in a chlorinated saline sewage effluent to the marine polychaete *Platynereis dumerilii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 10868-10876.
- [12] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, *et al.* Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research[J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, **636**(1-3): 178-242.
- [13] Stalter D, O'Malley E, Von Gunten U, *et al.* Fingerprinting the reactive toxicity pathways of 50 drinking water disinfection by-products[J]. *Water Research*, 2016, **91**: 19-30.
- [14] Plewa M J, Kargalioglu Y, Vankerk D, *et al.* Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products[J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2002, **40**(2): 134-142.
- [15] Plewa M J, Wagner E D, Richardson S D, *et al.* Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(18): 4713-4722.
- [16] Echigo S, Itoh S, Natsui T, *et al.* Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water[J]. *Water Science & Technology*, 2004, **50**(5): 321-328.
- [17] Richardson S D. The role of GC-MS and LC-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, **4**(1): 1-9.
- [18] Yang X, Shang C, Huang J C. DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4755-4767.
- [19] Sun Y X, Wu Q Y, Hu H Y, *et al.* Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination[J]. *Water Research*, 2009, **43**(9): 2391-2398.
- [20] Zhang X R, Talley J W, Boggess B, *et al.* Fast selective detection of polar brominated disinfection byproducts in drinking water using precursor ion scans[J]. *Environment Science & Technology*, 2008, **42**(17): 6598-6603.
- [21] Pan Y, Zhang X R. Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water[J]. *Environment Science & Technology*, 2013, **47**(3): 1265-1273.
- [22] Zhai H Y, Zhang X R. Formation and decomposition of new and

- unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environment Science & Technology*, 2011, **45** (6): 2194-2201.
- [23] Pan Y, Li W B, Li A M, *et al.* A new group of disinfection byproducts in drinking water: trihalo-hydroxy-cyclopentenediones[J]. *Environment Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7344-7352.
- [24] Larson R A, Rockwell A L. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination[J]. *Environment Science & Technology*, 1979, **13** (3): 325-329.
- [25] McComas C C, Perales J B, Van Vranken D L. Synthesis of ($\pm$)-madindolines and chemical models. Studies of chemical reactivity[J]. *Organic Letters*, 2002, **4**(14): 2337-2340.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过20字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于300字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用1, 1.1, 1.1.1的形式,左起顶格书写,3级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩2格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:
期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在3个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市2871信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated MgCl_2 Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i>	(3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i>	(3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i>	(3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i>	(3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i>	(3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i>	(3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i>	(3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i>	(3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i>	(3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i>	(3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie	(3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i>	(3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i>	(3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i>	(3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i>	(3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i>	(3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i>	(3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i>	(3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i>	(3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i>	(3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i>	(3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i>	(3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i>	(3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i>	(3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i>	(3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i>	(3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i>	(3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong	(3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i>	(3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i>	(3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i>	(3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i>	(3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i>	(3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i>	(3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i>	(3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i>	(3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i>	(3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i>	(3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i>	(3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i>	(3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i>	(3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i>	(3473)
Effects of CaCO_3 Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i>	(3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun	(3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i>	(3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i>	(3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(3544)