

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的元素特征 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骜鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH₄⁺/NO₃⁻ 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH₄⁺-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈昌军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 邝荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律

黄飘怡¹, 徐斌^{1*}, 郭东良²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 河南省城乡规划设计研究总院有限公司, 郑州 450000)

摘要:以取自南水北调中线总干渠河南段沿线 10 个分水口门的原水为研究对象, 探究了原水中有机物的相对分子质量分布和亲疏水性分布规律; 并且研究了原水在氯化化和氯胺化条件下消毒副产物生成潜能的变化规律. 分离实验结果表明, 南水北调沿程原水中的有机物以小分子和强疏水性为主, $<1 \times 10^3$ 区间的溶解性有机碳 (DOC) 所占的比例最大, 质量分数约为 57%, 强疏水性组分的 DOC 含量最高, 占到总量的 50% 左右; 氯化及氯胺化消毒副产物生成潜能分析实验结果表明, 氯化及氯胺化后主要生成了两种含碳消毒副产物 (三氯甲烷和一溴二氯甲烷) 和两种含氮消毒副产物 (二氯乙腈和三氯硝基甲烷). 氯化三氯甲烷生成潜能约为 $120 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 与氯化生成潜能相比, 氯胺化三氯甲烷生成潜能减少了 90% 左右, 一溴二氯甲烷减少了 84.9% 左右, 生成的两种含氮消毒副产物增加了, 其中二氯乙腈的生成量增加了约 2.3 倍, 但总含氮消毒副产物生成潜能仍旧较低, 均小于 $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 本研究成果可为南水北调中线工程河南段沿线城市的水厂工艺选择和优化提供有效的理论和技术支持.

关键词:南水北调; 河南受水区; 溶解性有机物; 消毒副产物; 生成潜能

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1046-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201706116

Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project

HUANG Piao-yi¹, XU Bin^{1*}, GUO Dong-liang²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Key Laboratory of Yangtze Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Henan Urban and Rural Planning and Design General Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The molecular weights, as well as the hydrophobicity composition of natural organic matter (NOM) in raw water, were investigated in the Henan intake area of the South-to-North Water Diversion Project. This study also discusses the formation of carbonaceous disinfection by-products and nitrogenous disinfection by-products during chlorination and chloramination of raw water in this area. Most of the NOM in raw water were small molecules and hydrophobic fractions. The molecular weight fractions of $<1 \times 10^3$ were the most abundant, accounting for 57% of the NOM. The hydrophobic fractions were the most abundant and accounted for 50% of the NOM. Two kinds of C-DBPs (CF and DCBM) and two kinds of N-DBPs (DCAN and TCNM) were mainly produced after chlorination and chloramination, and the formation potential of CF was about $120 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ after chlorination. Results of chloramination showed that the productions of CF and DCBM by this process were about 90% and 84.9% lower than that by chlorination. However, the amount of N-DBPs increased, and among them the amount of DCAN increased by about 2.3 times, but the overall N-DBPs formation potential was still low and less than $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The results of this study can provide theoretical and technical support for the process selection and optimization of the waterworks in the Henan intake area of the South-to-North Water Diversion Project.

Key words: South-to-North Water Diversion Project; Henan intake area; dissolved organic matter; disinfection by-products; formation potential

南水北调中线工程自 20 世纪 50 年代初开始进行启动, 于 2014 年 12 月 12 日正式通水. 中线工程河南段是中线输水干渠的起始部分, 既是南水北调中线工程的水源地又是受水区, 南水北调中线工程在河南省境内由南至北依次经过南阳、平顶山、周口、漯河、许昌、郑州、焦作、新乡、鹤壁、濮阳、安阳这 11 市 32 个县区. 南水北调中线工程将向河南省 43 个城市提供水源, 其中有 80 座水厂将会使

用南水北调来水. 这项工程的实施对于改善河南地区水资源短缺现状、改善供水区生态环境、促进地区经济社会可持续发展具有重大战略意义^[1].

收稿日期: 2017-06-13; 修订日期: 2017-09-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07406004)

作者简介: 黄飘怡 (1994~), 女, 硕士, 主要研究方向为饮用水消毒副产物, E-mail: 1965928717@qq.com

* 通信作者, E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

1.3 实验方法

1.3.1 有机物相对分子质量

水中有机物分子量分布实验采用超滤膜法进行分析^[4], 原水经 0.45 μm 微滤膜过滤后, 将其放置于超滤杯中, 由高纯氮气提供过膜压力, 控制在 0.15 MPa 左右, 分别通过截留相对分子质量为 1×10^3 、 3×10^3 、 10×10^3 和 30×10^3 的再生纤维素超滤膜, 将水样中不同相对分子质量的溶解性有机物 (DOM) 分成 5 组, 然后分别测定各组分水样中的 DOC 等水质指标, 各相对分子质量区间浓度值采用差减法获得。

1.3.2 有机物亲疏水性

实验采用 Amberlite DAX-8、XAD-4 树脂进行有机物 DOM 亲疏水性分离^[5,6], 水样过柱之前先用 HCl 将 pH 调至 2.0, 将 DAX-8 与 XAD-4 两只填柱串联, 置于真空抽滤器上, 打开隔膜泵抽真空, 在真空抽吸作用下水样依次通过两支树脂柱. 吸附到两支柱上的有机物分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 进行洗脱, 吸附在 DAX-8 树脂上的溶解性有机物是强疏水性有机物, 通过 DAX-8 树脂吸附柱的水样, 再通过 XAD-4 树脂吸附柱, 吸附在 XAD-4 树脂的溶解性有机物是弱疏水性有机物, 经过两支柱后的有机物是亲水性有机物, 然后分别测定各组分水样中的 DOC 等水质指标. 树脂分离实验需要进行回收率分析, 以 UV₂₅₄、DOC 计, 要求回收率在 80% ~ 120%.

1.3.3 消毒副产物氯(胺)化生成潜能培养方法

取 50 mL 水样放进洗净的烧杯, 加氯(胺)量根据各水样的水质参数值, 加氯(胺)量按文献公式计算^[7], 选用磷酸二氢钾-氢氧化钠缓冲溶液使水样中缓冲溶液的浓度达 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节溶液 pH 值为 7 ± 0.02 , 然后将样品密闭在带有聚四氟乙烯垫片瓶盖的 45 mL 安瓿瓶中, 培养瓶需保证无气泡, 使得反应生成后的挥发性 DBPs 均存在于水相中, 以防止其在打开瓶盖时逸出. 培养水样放置于黑暗环境的培养箱内, 温度控制为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. 7 d 后生成潜能反应结束, 向培养液中加入过量氯化铵将剩余氯淬灭, 样品用 MTBE 萃取后进行 DBPs 分析.

2 结果与讨论

2.1 水中有机物相对分子质量分布规律

5 月的南水北调水样各相对分子质量区间 DOC 的分布规律如图 2 所示, 共选取了 4 个采样点, < 1

$\times 10^3$ 区间的 DOC 所占的比例最大, 约为 57%, 其后依次为 $10 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ (DOC 约占 23%), $30 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$, $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$ 和 $> 30 \times 10^3$ 组分. 结果表明, 原水中天然有机物 (NOM) 以小分子形式为主, 同时也不能忽略 $10 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ 组分. Lin 等^[8]对黄浦江和扬子江原水 NOM 分离研究表明, 相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 有机物是生成 C-DBPs 最主要的前体物质, 然而小分子量有机物很难通过传统水处理工艺去除^[9], 且易被微生物直接利用, 容易造成管网中微生物的繁殖, 降低饮用水的生物安全性^[10]. 有研究表明, 原水经常规工艺处理后, 相对分子质量 $> 30 \times 10^3$ 有机物大幅降低, $< 1 \times 10^3$ 有机物含量从 40.8% 增加到 55.2%^[11], 可见水处理工艺对有机物的去除效果与有机物的相对分子质量分布有很大关联. 因此, 在南水北调中线工程河南段沿线城市的水厂工艺选择和优化过程中要特别注意小分子量有机物的去除, 李政剑等^[12]的研究表明, 不同粒径的粉末活性炭对相对分子质量较小的有机物均有较好的去除效果, 因此, 可以考虑在常规工艺后续加上粉末活性炭吸附工艺.

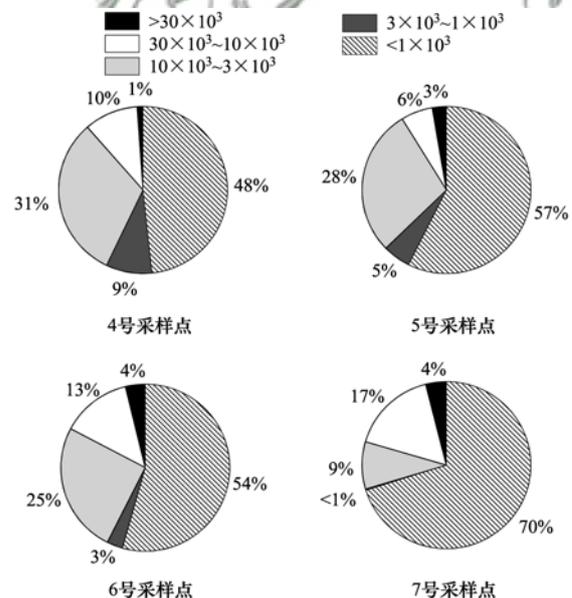


图 2 原水中 DOM 的分子量分布规律

Fig. 2 Molecular weight distribution of dissolved organic matter in raw water

2.2 水中有机物亲疏水性分布规律

原水中有机物的亲疏水特性同样对水处理工艺的选择有较大的影响, 采用 Amberlite DAX-8、XAD-4 两种树脂进行 NOM 亲疏水性分离, 从而将水中有机物分离为强疏水性、弱疏水性和亲水性这

3 种组分, 选取了 4 个采样点, 不同亲疏水性的 DOC 分布规律如图 3 所示. 强疏水性组分的 DOC 含量最高, 平均占到总量的 50% 左右, 其次是亲水性组分, 平均占到总量的 37% 左右, 而强疏水性和弱疏水性有机物的比例之和平均占到总量的 63% 左右, 说明原水中的有机物主要以疏水性组分为主. 有研究表明, 疏水性有机物是生成三卤甲烷和卤乙酸的主要前体物质^[13,14], 张永吉等^[15]对东北某林区河流 NOM 分离研究也表明, 富里酸是生成三卤甲烷的主要前体物质, 腐殖酸具有最高的卤代活性, 其次为富里酸, 其他亲水物质的卤代活性最低, 疏水性物质应当作为水处理工艺重点去除的有机物组分. 因此, 在南水北调河南受水区水厂工艺选择和优化过程中要特别关注原水 NOM 的亲疏水性组成. 许雯佳等^[16]的研究表明, 对于亲水性有机物, 混凝处理过程基本没有去除效果, 而疏水性有机物通过混凝过程能够有效去除.

之前的调查研究结果显示, 南水北调的源头水丹江口水中弱疏水性和强疏水性有机物的比例之和达到了 72.46%^[17], 有文献曾报道, 在水质较好的水源中疏水性有机物占水中 NOM 的 70% 以上^[18], 可见南水北调沿程水质较好, 但与丹江口源头水相比水质有所降低, 这与丹江口水库受人类活动影响较少有关. 疏水性 NOM 主要由腐殖酸、富里酸组成, 而亲水性 NOM 包含更多的脂肪族碳和氮化合物, 如碳水化合物、糖类和氨基酸等^[19], 可能是由于南水北调沿程污染物随着地下水进入干渠, 导致亲水性有机物有所增加^[2].

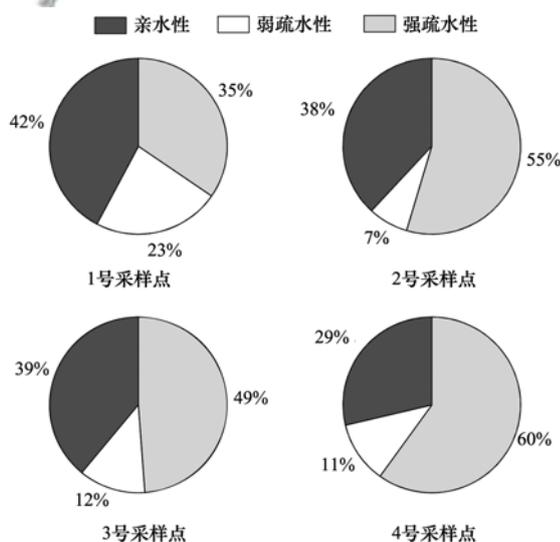


图 3 原水中 DOM 的亲疏水分布规律

Fig. 3 Hydrophobicity composition of dissolved organic matter in raw water

2.3 氯(胺)化条件下消毒副产物生成潜能规律

图 4 和图 5 分别表示 5 月时 10 个采样点的水样在氯化化和氯胺化条件下消毒副产物的生成情况, 主要生成了 4 种 C-DBPs 和 2 种 N-DBPs, 包括三氯甲烷 (CF)、一溴二氯甲烷 (DCBM)、二氯丙酮 (DCP)、三氯丙酮 (TCP)、二氯乙腈 (DCAN) 和三氯硝基甲烷 (TCNM), 氯化后 10 个采样点的 N-DBPs 生成潜能总量均小于 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, DCAN 和 TCNM 两者的生成量均较低, Lin 等^[8]的研究表明, 亲水性有机物是生成卤乙腈的主要前体物, 因为亲水性有机物包含更多的有机氮, 说明南水北调沿程水中亲水性有机物较少, 这与 2.2 的实验结果一致. 氯化条件下 C-DBPs 生成潜能平均为 $130 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 CF 和 DCBM 占的比例最多, 分别占总 C-DBPs 的 91.8% 和 7.0%, 说明在南水北调的渠道中富里酸、腐殖酸类的前体物较多. 而在氯胺化条件下 CF, DCP 和 DCBM 占的比例较多, 分别占总 C-DBPs 的 69.6%、19.3% 和 9.2%. Lin 等^[8]通过比较闵行第二水厂和杨树浦水厂各项水处理工艺对消毒副产物生成潜能影响的研究表明, 在传统工艺前加上预氧化工艺可以大大削减含碳消毒副产物前体物, 因此可以考虑在南水北调中线工程河南段沿线城市的水厂里加上预氧化工艺.

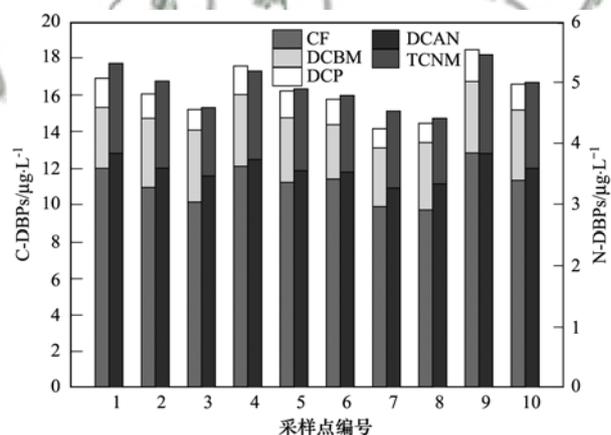


图 4 氯化消毒副产物生成潜能的沿程变化规律

Fig. 4 Variations in DBPs formation by chlorination of raw water along the route

氯胺化条件下生成的 C-DBPs 明显较氯化条件减少, 10 个采样点的 C-DBPs 生成潜能总量均小于 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 三氯甲烷的生成量减少了 90% 左右, Zhai 等^[20]对天津于桥水库沿程 20 个采样点进行了消毒副产物氯胺化生成潜能实验, 其结果与本研究的结论一致. Bougeard 等^[21]对取自英国 11 个水厂的水样分别进行了氯和氯胺消毒, 研究表明, 与氯

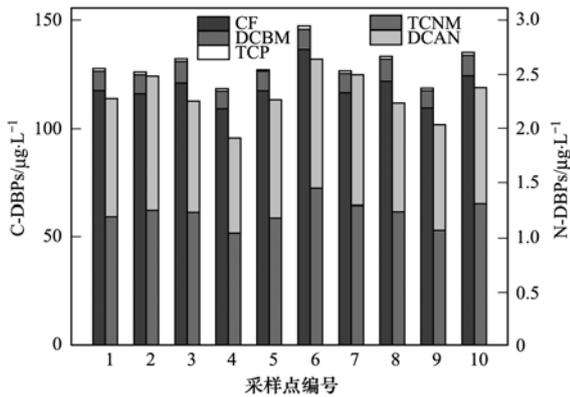


图5 氯胺化消毒副产物生成潜能的沿程变化规律
Fig. 5 Variations in DBPs formation by chloramination of raw water along the route

消毒相比, 氯胺消毒 THMs 的生成量平均减少了 92%。这是因为一氯胺水解产生的自由氯浓度很低, 氯胺的氧化能力比氯稍弱, 无法将第三个氯原子引入到碳原子^[22], 但是氯胺的半衰期长, 为游离氯的 100 倍^[23], 对于控制微生物的再生长优于氯, 因此氯胺消毒在有机物含量高的水源水厂中得到广泛应用。

氯胺化条件下二氯丙酮生成潜能约占总 C-DBPs 生成潜能的 19.3%, 三氯丙酮生成潜能几乎为 0, 而在氯化条件下二氯丙酮生成潜能几乎为 0, 但三氯丙酮生成潜能约占总 C-DBPs 的 1.2%, 这是因为二氯丙酮容易与过量的氯反应生成三氯丙酮^[24], 而三氯丙酮在自由氯存在条件下可发生水解生成三氯甲烷^[25], 因此, 在氯化条件下, 丙酮类生成潜能有所降低。氯胺化条件下溴代消毒副产物也明显减少, DCBM 减少了 84.9% 左右, 这主要是因为溴离子很容易与氯发生反应生成次溴酸, 次溴酸的亲电取代能力远强于次氯酸, 更容易与有机物反应生成溴代副产物^[26]。在氯胺消毒过程中, 次溴酸生成量较少, 溴代产物也就较少。因此, 对于含有较高浓度溴离子的饮用水, 采用氯胺消毒更有利于将溴代消毒副产物的含量控制在较低水平。在本次南水北调中线工程河南段 10 个采样点的水质调查中, 均未检测到溴离子, 如表 1 所示, 因此不存在溴代消毒副产物过量的隐患。在氯胺化条件下生成的两种 N-DBPs 均比氯化条件时增加了, 其中二氯乙腈的生成量增加了约 2.3 倍, 其主要原因是过量自由氯条件下产生的 HANs 易与 HOCl 进一步发生分解反应生成 THMs 和 HAAs, 而在氯胺化条件下该反应发生程度较低, 但总 N-DBPs 生成潜能仍较低, 均小于 6 µg·L⁻¹。

无论在氯化还是氯胺化条件下, 消毒副产物生成潜能沿程均无明显波动, 说明原水水质较稳定, 长距离的输送没有导致水质变差, 消毒副产物前体物并没有随着输水过程向其他地区迁移。

南水北调沿程 10 个采样点经氯化培养后, 其 C-DBPs 生成潜能变化规律与 UV₂₅₄ 具有较好的一致性, 如图 6 所示, UV₂₅₄ 一般为原水中有机物含量的表征指标, 特别是腐殖质物质, 这进一步证实了 C-DBPs 的前体物主要为原水中的腐殖质类物质。

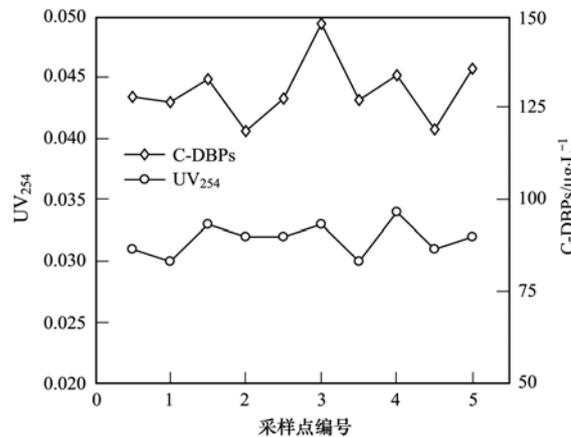


图6 氯化培养条件下 C-DBPs 生成量与 UV₂₅₄ 的相关性
Fig. 6 Relativity between C-DBPs formation of chlorination and UV₂₅₄ of the raw water

图 7 和图 8 分别表示在 5 ~ 12 月期间, 2 号采样点水样在氯化 and 氯胺化条件下 C-DBPs 和 N-DBPs 的生成情况。在氯化条件下, C-DBPs 生成潜在 5 ~ 12 月之间无明显波动, 维持在 130 µg·L⁻¹ 左右, 说明随着季节变化原水水质较稳定。在氯胺化条件下, C-DBPs 生成潜能和 N-DBPs 生成潜能变化趋势基本一致, 随着季节变化无明显波动。

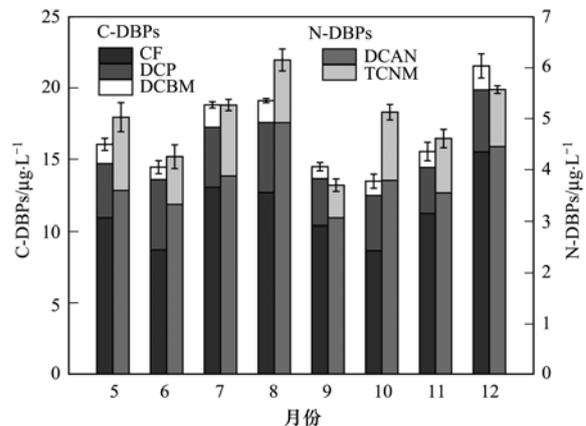


图7 氯化培养条件下消毒副产物生成量的季节变化
Fig. 7 Seasonal variation in DBPs formation by chlorination of raw water

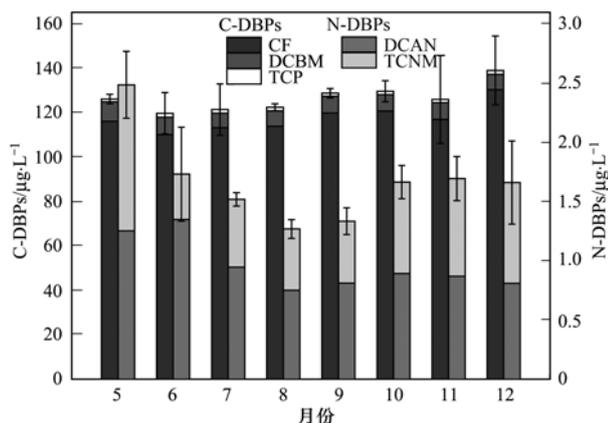


图8 氯胺化培养条件下消毒副产物生成量的季节变化

Fig. 8 Seasonal variation in DBPs formation by chloramination of raw water

3 结论

(1) 南水北调沿程原水中的有机物以小分子为主, $< 1 \times 10^3$ 区间的 DOC 所占的比例最大, 约为 57%, 其次是 $10 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ 区间, 占到了约 23%。因此, 在南水北调河南受水区水厂工艺选择和优化过程中要特别关注小分子量有机物的去除, 可以考虑在常规工艺后续加上粉末活性炭吸附工艺。

(2) 南水北调沿程原水有机物中强疏水性组分的 DOC 含量最高, 平均占到总量的 50% 左右, 其次是亲水性组分, 平均占到总量的 37%。因此, 在南水北调河南受水区水厂工艺选择和优化过程中也要关注原水 NOM 的亲疏水性组成。

(3) 原水经氯化消毒后产生的 C-DBPs 中三氯甲烷和一溴二氯甲烷占的比例最多, 与氯化条件相比, 氯胺化条件下三氯甲烷的生成量减少了 90% 左右, 生成的两种 N-DBPs 增加了, 但总 N-DBPs 生成潜能仍旧较低, 均小于 $6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。无论在氯化还是氯胺化条件下, 消毒副产物生成潜能沿程均无明显波动, 随着季节变化也无明显波动, 原水水质较稳定。在南水北调河南受水区水厂工艺选择过程中, 可以考虑在传统工艺前加上预氧化工艺, 大大削减 C-DBPs 前体物。如果原水中溴离子含量较高, 采用氯胺消毒比氯消毒的方式更好。

参考文献:

[1] 刘兆孝, 穆宏强, 陈蕾. 南水北调中线工程水源地保护问题与对策[J]. 人民长江, 2009, 40(16): 73-75.
Liu Z X, Mu H Q, Chen L. Problem and protection countermeasures of water sources area of middle route project of South-to-North Water Diversion[J]. Yangtze River, 2009, 40(16): 73-75.

[2] 任仲宇, 陈鸿汉, 刘国华. 南水北调中线干渠水污染途径分析研究[J]. 环境保护, 2008, (6): 65-67.

[3] USEPA. Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[S].

[4] Chow A T, Gao S D, Dahlgren R A. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: a review[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2005, 54(8): 475-507.

[5] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15(4): 463-466.

[6] Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A, et al. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(4): 567-573.

[7] Huang H, Wu Q Y, Hu H Y, et al. Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters, model organic matters, and wastewater effluents[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 46(19): 10624-10631.

[8] Lin L, Xu B, Lin Y L, et al. A comparison of carbonaceous, nitrogenous and iodinated disinfection by-products formation potential in different dissolved organic fractions and their reduction in drinking water treatment processes[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 82-90.

[9] Hua G H, Reckhow D A, Abusallout I. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources[J]. Chemosphere, 2015, 130: 82-89.

[10] 孙慧芳, 石宝友, 王东升. 供水管网内壁生物膜的特征及其对水质的影响[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 40-45.
Sun H F, Shi B Y, Wang D S. Characteristics of biofilm in water distribution system and its influence on water quality[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21): 40-45.

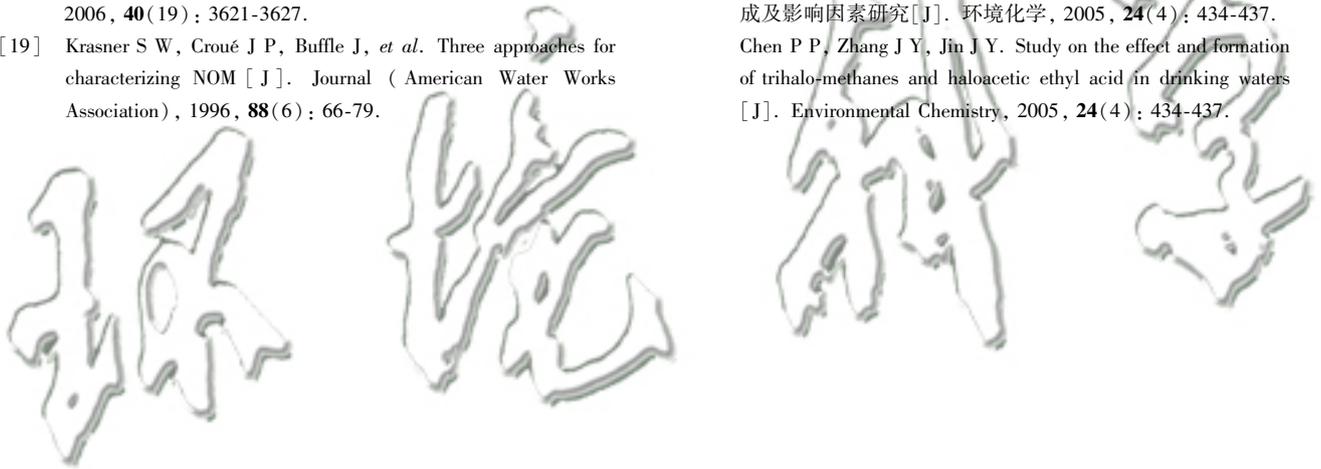
[11] 黄海真, 王娜, 陆少鸣. 给水处理工艺中有机物选择性去除研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 91-93.
Huang H Z, Wang N, Lu S M. Study on organic matter selective removal in water treatment technology[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(9): 91-93.

[12] 李政剑, 石宝友, 王东升. 不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4319-4324.
Li Z J, Shi B Y, Wang D S. Comparative study on adsorption behaviors of natural organic matter by powered activated carbons with different particle sizes[J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4319-4324.

[13] 黄辉, 程志鹏, 林芳, 等. 河流型水源地源水有机物种类分布特性及其与消毒副产物关系[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(12): 1602-1607.
Huang H, Cheng Z P, Lin F, et al. Species distribution characteristic of organic matters in the river-type water source and its relationship with disinfection by-products[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(12): 1602-1607.

[14] Li C M, Wang D H, Xu X, et al. Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation[J].

- Science of the Total Environment, 2017, **587-588**: 177-184.
- [15] 张永吉, 周玲玲, 刘志生, 等. 水中天然有机物的分类特性及其卤代活性[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 104-107.
Zhang Y J, Zhou L L, Liu Z S, *et al.* Characteristics and chlorination activity of natural organic matter in water [J]. Environmental Science, 2005, **26**(1): 104-107.
- [16] 许雯佳, 孙贤波, 张蕾, 等. 黄浦江原水中各类有机物在铝盐混凝过程中的去除效果[J]. 环境化学, 2009, **28**(6): 804-808.
Xu W J, Sun X B, Zhang L, *et al.* Study on removal effect of different organic fractions from micro-polluted raw water by coagulation[J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(6): 804-808.
- [17] 程拓, 徐斌, 朱贺振, 等. 南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 898-904.
Cheng T, Xu B, Zhu H Z, *et al.* Composition of NOM in raw water of Danjiangkou reservoir of South-to-North Water Diversion Project and comparison of efficacy of enhanced coagulation[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 898-904.
- [18] Yan M Q, Wang D S, You S J, *et al.* Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant[J]. Water Research, 2006, **40**(19): 3621-3627.
- [19] Krasner S W, Croué J P, Buffle J, *et al.* Three approaches for characterizing NOM [J]. Journal (American Water Works Association), 1996, **88**(6): 66-79.
- [20] Zhai H Y, He X Z, Zhang Y, *et al.* Disinfection byproduct formation in drinking water sources: a case study of Yuqiao reservoir[J]. Chemosphere, 2017, **181**: 224-231.
- [21] Bougeard C M M, Goslan E H, Jefferson B, *et al.* Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine[J]. Water Research, 2010, **44**(3): 729-740.
- [22] Hua G H, Reckhow D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, **41**(8): 1667-1678.
- [23] Yamamoto K, Fukushima M, Oda K. Disappearance rates of chloramines in river water[J]. Water Research, 1988, **22**(1): 79-84.
- [24] Gurol M D, Myers S, Wovk A, *et al.* Kinetics and mechanism of haloform formation: chloroform formation and trichloroacetone [M]. Jolley R L, Brungs W A, Cumming R B. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, 1983.
- [25] Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination [J]. Water Research, 2007, **41**(6): 1193-1200.
- [26] 陈萍萍, 张建英, 金坚袁. 饮用水中卤乙酸和三卤甲烷的形成及影响因素研究[J]. 环境化学, 2005, **24**(4): 434-437.
Chen P P, Zhang J Y, Jin J Y. Study on the effect and formation of trihalo-methanes and haloacetic ethyl acid in drinking waters [J]. Environmental Chemistry, 2005, **24**(4): 434-437.



CONTENTS

| | | |
|--|--|--------|
| Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China | KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> | (961) |
| Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing | YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> | (972) |
| Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City | LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> | (980) |
| Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin | WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> | (990) |
| Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer | ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> | (997) |
| Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province | GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> | (1004) |
| Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment | LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> | (1014) |
| A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province | WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> | (1023) |
| Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool | LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> | (1031) |
| Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF | LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> | (1040) |
| Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project | HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang | (1046) |
| Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River | FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i> | (1053) |
| Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet | ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i> | (1065) |
| Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin | LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> | (1076) |
| Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China | ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i> | (1085) |
| Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin | XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i> | (1095) |
| Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China | ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> | (1102) |
| Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring | LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> | (1113) |
| Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins | ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i> | (1122) |
| Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs | SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> | (1129) |
| Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification | SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> | (1141) |
| Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu | XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> | (1151) |
| Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir | SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> | (1159) |
| Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde | MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> | (1167) |
| Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics | ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> | (1180) |
| Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation | JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> | (1188) |
| Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process | HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> | (1195) |
| Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate | MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> | (1202) |
| Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal | QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> | (1212) |
| Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites | ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> | (1220) |
| Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution | LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen | (1233) |
| Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂ | MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng | (1241) |
| Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process | LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> | (1248) |
| Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China | YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i> | (1256) |
| Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen | LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> | (1264) |
| Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier | GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> | (1272) |
| Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification | ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> | (1278) |
| Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor | CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> | (1286) |
| Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process | LI Dong, WANG Yan-ju, LÜ Yu-feng, <i>et al.</i> | (1294) |
| Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor | ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> | (1301) |
| Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process | LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> | (1309) |
| Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community | SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> | (1316) |
| Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System | YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> | (1325) |
| Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor | DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> | (1333) |
| Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System | XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i> | (1342) |
| Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge | WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> | (1350) |
| Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation | XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> | (1357) |
| Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea | XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> | (1365) |
| Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities | YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> | (1379) |
| Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years | JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i> | (1386) |
| Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County | WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i> | (1396) |
| Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China | XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i> | (1404) |
| Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau | ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i> | (1413) |
| Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model | LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> | (1421) |
| Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions | FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua | (1430) |
| Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities | WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i> | (1438) |