

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7

第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194) 《环境科学》征稿简则 (3222) 信息 (3256, 3284, 3323)	

N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除

柳王荣¹, 赵建亮², 杨愿愿², 姚理³, 刘有胜², 应光国^{2*}

(1. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510535; 2. 华南师范大学环境研究院, 广州 510631; 3. 中国广州分析测试中心, 广州 510070)

摘要:以6种典型N-亚硝胺(NAs)为研究对象,基于质量浓度监测数据系统研究了它们在3种不同处理工艺的污水处理厂中的分布及其去除规律,并分析了它们在受纳河水中的污染概况及来源。结果表明,6种NAs在3种不同处理工艺污水处理厂各工艺段废水中普遍存在,其中主要污染物为NPIP、NDMA和NPYR,质量浓度水平为几十到几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。3种不同处理工艺的污水处理厂都能对NAs起到一定的去除效果,其中改良 A^2/O 和 $\text{A}^2/\text{O}+\text{MBR}$ 对NAs的去除效果较好,总体去除率分别为95%和63%,主要依靠生化阶段的微生物降解和转化。在过滤、MBR和消毒阶段,废水处理体系中NAs前驱物经一系列反应后会形成一定的NAs增量。6种NAs在受纳河流的表层水中也频繁检出,主要污染物和污水处理厂进水中的主要污染物一致,仍然是MDMA、NPIP和NPYR。受纳河流中的NAs来源广泛而复杂,包括污水处理厂尾水排入、未经处理的生活污水和工业废水以及工业区地表径流等的汇入。因此,应该通过增强污水收集和处理能力、优化污水处理工艺等措施减少NAs向受纳河流的输入。

关键词:N-亚硝胺(NAs); 污水处理厂; 处理工艺; 分布; 去除; 来源

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2019)07-3233-09 DOI:10.13227/j.hjxx.201812132

Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes

LIU Wang-rong¹, ZHAO Jiang-liang², YANG Yuan-yuan², YAO Li³, LIU You-sheng², YING Guang-guo^{2*}

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 2. Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 3. China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

Abstract: This study measured the concentrations of six N-nitrosamines (NAs) in water samples from each process stage of three wastewater treatment plants (WWTPs) and their corresponding receiving rivers. The occurrence and removal of NAs was then systematically studied in three WWTPs using different treatment processes, and their pollution profiles and sources in the receiving rivers were analyzed. The results showed that the six NAs occurred widely in the wastewater from every process stage of three WWTPs. NPIP, NDMA, and NPYR were the dominant pollutants with concentrations in the tens to hundreds $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The three WWTPs using different treatment processes removed a certain amount of NAs, and the modified A^2/O and $\text{A}^2/\text{O}+\text{MBR}$ showed good NAs removal effects, with total removal rates of 95% and 63%, respectively. The removal of NAs mainly relied on microbial degradation and transformation during the biochemical stage. During the filtration, disinfection, and MBR stages, NAs precursors in the wastewater treatment system could form some added NAs after a series of reactions. The six NAs were also frequently detected in the surface waters of receiving rivers, where the main pollutants were also MDMA, NPIP, and NPYR, which was consistent with the influent of the WWTPs. The sources of NAs in the receiving rivers were wide ranging and complicated, including emission from the effluent of the WWTPs, the release of untreated sanitary sewage, industrial wastewater, and surface runoff from industrial districts. Therefore, effective measures should be taken to reduce the input of NAs into receiving rivers, such as enhancing the capacity of sewage collection and treatment and optimizing sewage treatment processes.

Key words: N-nitrosamines (NAs); wastewater treatment plant; treatment process; occurrence; removal; source

N-亚硝胺(NAs)是一类带有亚硝基功能团的化合物,已知的NAs超过300多种^[1],其中大多数NAs呈现出诱变性和致癌性^[2,3]。国内外研究报道比较多的NAs主要有9种:N-亚硝基二甲胺(NDMA)、N-亚硝基二乙胺(NDEA)、N-亚硝基甲乙胺(NMEA)、N-亚硝基二丁胺(NDBA)、N-亚硝基哌啶(NPIP)、N-亚硝基吗啉(NMOR)、N-亚硝基吡咯(NPYR)、N-亚硝基二丙胺(NDPA)和N-亚硝

基二苯胺(NDPhA)。这类化合物的水溶性较大(表1),所以它们在水体中普遍存在且频繁检出,包括饮用水、污水、河水甚至地下水中,检出质量

收稿日期:2018-12-15; 修订日期:2019-01-17

基金项目:国家自然科学基金项目(41473105); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(PM-zx703-201803-060)

作者简介:柳王荣(1988~),男,博士,助理研究员,主要研究方向为新兴有机污染物的环境调查及其去除机制, E-mail: liuwangrong@scies.org

* 通信作者, E-mail: guangguo.ying@m.scnu.edu.cn

浓度一般为几至几十 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 个别化合物(如 NDMA)可高达几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [4~7]。环境水体中 NAs 的来源比较广泛, 人类日常生活和大多数工业活动都会产生和排放 NAs, 包括生活废水的排放, 饮用水和污水的消毒处理, 以及食品、化妆品、橡胶制品、聚合材料、染料等产品的加工使用等[2, 8~10], 其中关注比较多的是饮用水消毒过程中 NAs 的产生, 尤其是检出频率较高且致癌性较强的 NDMA[11~13]。据报道, NDMA 的致癌风险远高于其他卤代消毒副产物(如三氯甲烷和卤乙酸), 当致癌风险水平为 $10^{-6}\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NDMA 致癌风险剂量为 $0.7\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (三氯甲烷为 $6000\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)[3]。为了减少饮用水中 NDMA 对人体的暴露风险, 世界卫生组织(WHO)规定的饮用水中 NDMA 的最大允许摄入量为 $100\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 美国加利福尼亚州和马萨诸塞州规定饮用水中 NDMA 的控制标准为 $10\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [2]。

最近十来年, 我国学者开展了许多有关 NAs 的调查研究, 大多数研究主要集中在食品和饮用水中 NAs 的浓度水平调查[7, 14~16]、橡胶制品中 NAs 的释放量调查[17, 18]、以及饮用水处理过程中 NAs 的降解去除[19~21]。2016 年, 张秋秋等[22]利用近几年我国饮用水水质调查的 NDMA 数据, 并结合疾病模型, 对我国城市饮用水中 NDMA 的健康风险进行估算得出: 我国饮用水中 NDMA 的安全标准应为 $6.12\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 但我国暂未确定 NDMA 在饮用水中的控制标准。同年, 清华大学环境学院陈超课题组发表的研究成果表明: 在全国 23 个省、44 个城市(城镇)、155 个点位采集的 164 个水样(包括出厂水、龙头水和水源水)中普遍检出 9 种常见的 NAs, 它们在出厂水和龙头水中的检出率远高于美国; 9 种 NAs 中 NDMA 质量浓度最高, 出厂水和龙头水中 NDMA 的平均质量浓度分别为 $11\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 水源水中的 NDMA 生成潜能平均为 $66\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 在长江流域的水样中, 9 种 NAs 检出的质量浓度更高, 出厂水和龙头水中 NDMA 的平均质量浓度分别为 $27\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $28.5\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 水源水中的 NDMA 生成潜能平均为 $204\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [23]。可见, 我国水源水中 NAs 污染状况较为严重和普遍(尤其是 NDMA), 对人体存在较高的健康风险。大量研究表明, 生活污水偷排(或直排)以及污水处理厂出水排放是水源水中 NAs 的一个重要来源[2, 10, 24]。然而, 目前有关我国污水处理厂中 NAs 的分布和去除的研究比较少见, 且有限报道中的多数只关注 NDMA[25~27], 因此有必要系统地探讨 NAs 在我国污水处理厂中的分布及其去除规律。

本研究在广州选择了 3 种不同处理工艺的污水

处理厂, 采集每个工艺段的污水样及其尾水排放口上下游河流的河水样, 测定其中 NDMA、NPiP、NMOR、NPYR、NDEA 和 NMEA 这 6 种 NAs 的质量浓度水平, 系统研究了 NAs 在不同处理工艺污水处理厂各工艺段的分布及其去除规律, 并分析了受纳河水中 NAs 的质量浓度分布及其来源。研究结果有助于揭示 NAs 在我国污水处理厂各工艺段的分布及其去除规律, 以期优化污水处理工艺、提高污水处理厂对 NAs 及其前驱物的去除效率提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

标准品 NPiP (99.2%)、NMOR (99.0%)、NPYR (99.0%)、NDEA (99.5%) 购置于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; NDMA (98.0%) 和 NMEA (99.5%) 购置于美国 O2Si 公司; 同位素内标 NDMA- d_6 (99.0%) 购置于挪威 Chiron 公司。

甲醇(色谱纯)和二氯甲烷(色谱纯)购置于德国 Merck 公司; 甲酸(色谱纯)购于美国 Tedia 公司; 硫代硫酸钠(99.0%)和碳酸氢钠(分析纯)购置于美国 SIGMA 公司。HLB 固相萃取小柱(200 mg, 6 mL)购置于美国 Waters 公司; 椰壳活性炭固相萃取小柱(2 g, 6 mL)购置于美国 Supelco 公司。玻璃纤维滤膜(GF/F, $0.70\mu\text{m}$)购置于英国 Whatman 公司; 有机相尼龙过滤器($13\text{mm}\times0.22\mu\text{m}$)购置于上海安谱实验科技股份有限公司。

固相萃取装置(16 孔)购置于美国 Alltech 公司; MTN-2800D 氮吹仪购置于天津奥特赛恩斯仪器有限公司; 1200 系列超高效液相色谱串联 G6460A 三重四级杆质谱仪(UHPLC-MS/MS)购置于美国 Agilent 公司。实验用水由 Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)制取。

1.2 采样点设置及水样采集

本研究选择的 3 个不同处理工艺的生活污水处理厂位于广东省广州市, 代号分别为 XT、JX 和 LD, 所采用的处理工艺分别为改良 A^2/O 、 A^2/O + 膜生物反应器(MBR)和组合交替式活性污泥法(UNITANK)。采样点设置于每个污水处理厂各工艺段的出水口处及其尾水排放口上下游河流 100 m 处, 各处理工艺的流程及其对应的采样点位如图 1 所示。样品采集于 2015 年 5~10 月进行, 分别采集各工艺段污水样品 3 次作为 24 h 混合样于 1 L 棕色瓶中, 每次采样体积大致相当, 每个点位均采集 3 个平行样; 而河水样品则在污水处理厂采样当天中午采集一次, 采样体积为 1 L, 同样采集 3 个平行

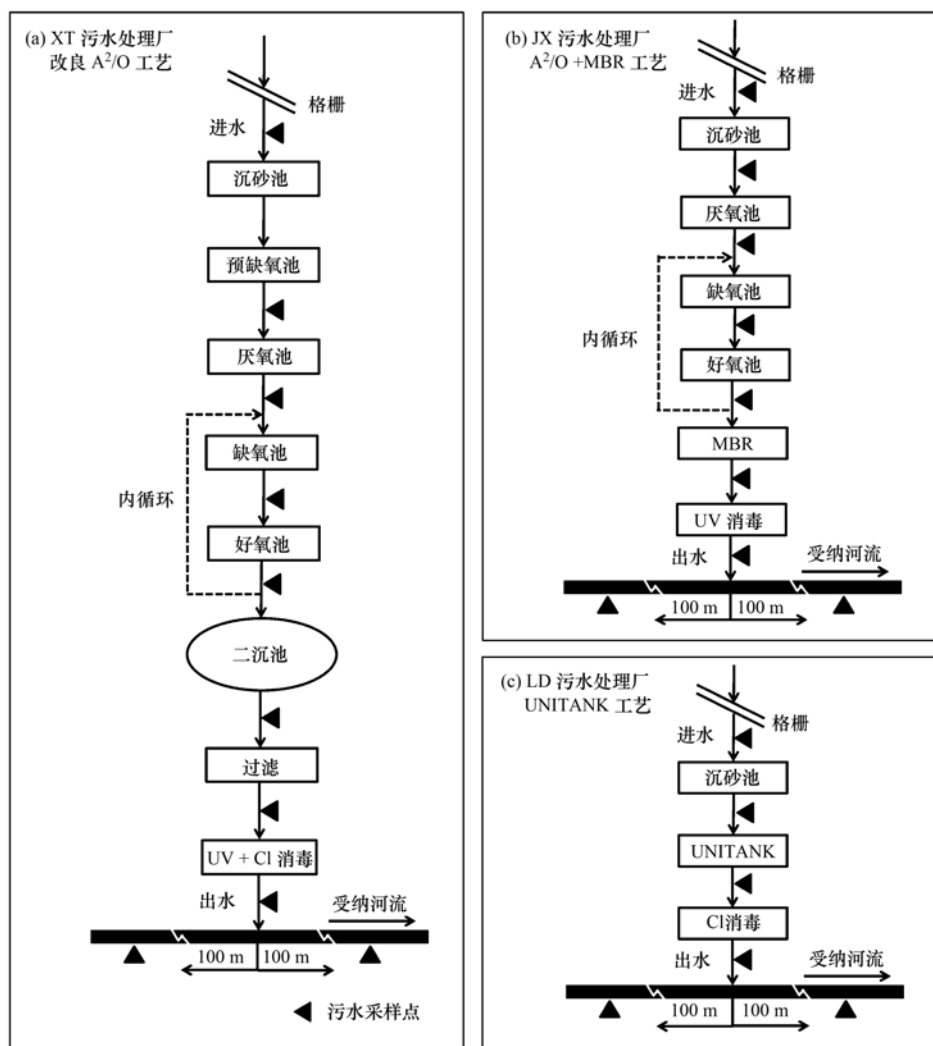


图 1 3 个污水处理厂的处理工艺流程及其对应采样点位示意

Fig. 1 Map of the treatment processes and sampling sites for three WWTPs

样. 每个平行样(1 L)加入 100 mg 硫代硫酸钠去除水样中可能存在的余氯. 另外, 为了考察不同污水处理工艺对常规污染物的去除情况, 还对每个污水处理厂额外采集了一份进水和出水(各 1 L), 用于基本水质参数测定. 所有样品储存在放有冰袋或冰盒的保温箱中运回实验室存放于 4℃ 冷库, 48 h 之内进行前处理.

1.3 水样前处理

运回实验室的水样采用固相萃取(SPE)的方法对 NAs 进行提取和净化, 采用的固相萃取柱为 HLB 柱(上)串联椰壳活性炭柱(下). 每个水样(1 L)都采用 70 mm GF/F 滤膜进行抽滤, 滤液分别转入 1 L 样品瓶中, 加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内标(NDMA- d_6) 100 μL , 再加入 2 g NaHCO_3 调节水样 pH 至 8.0 左右, 混匀, 以约 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速载入活化后的固相萃取串联柱(依次加入 $2 \times 5 \text{ mL}$ 二氯甲烷 + $2 \times 5 \text{ mL}$ 甲醇 + $2 \times 5 \text{ mL}$ Milli-Q 水进行活化). 上样完毕后, 每个瓶子加入 10 mL Milli-Q 水进行润洗, 分两次转

入串联柱中进行淋洗. 然后在负压下抽干串联柱, 分别加入 $4 \times 5 \text{ mL}$ 二氯甲烷进行洗脱, 洗脱完毕后, 在洗脱液中分别加入 1 mL Milli-Q 水, 于室温下用缓慢的氮气流浓缩, 约 0.5 mL 时取出, 采用含 20% 甲醇的水溶液定容至 1 mL. 最后采用 0.22 μm 有机相针式滤膜过滤至棕色进样瓶中, 于 -20°C 冰柜中保存待测.

1.4 仪器分析

水样提取液中的 NAs 采用配有电喷雾离子化检测器(ESI)的 UHPLC-MS-MS 在正离子模式下进行测定, 扫描方式为多反应监测(MRM)模式, 采用内标法进行定量. 仪器分析采用的色谱柱为 Zorbax SB-C18 ($100 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$), 柱温 40°C ; 流动相 A 为甲醇, B 为含 0.05% 甲酸的水溶液(超纯水), 梯度洗脱程序为: 0 ~ 4 min 20% ~ 40% A, 4 ~ 5 min 40% ~ 95% A, 5 ~ 7.5 min 95% A, 7.5 ~ 8.5 min 95% ~ 20% A, 流速 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 30 μL ; 干燥气温度 350°C , 干燥气流量 10

mL·min⁻¹, 雾化器压力 413.7 kPa, 电喷雾电压 500 V. NAs 及内标的各项质谱采集参数采用 Optimizer 软件(美国 Agilent 公司)优化得到.

水样提取液中的化学需氧量(COD)、5 日生化需氧量(BOD₅)、氨氮(NH₄⁺-N)、总氮(TN)和总磷(TP)采用常规水质分析方法进行测定^[28].

1.5 质量保证和质量控制

本研究设置了添加回收率实验(3 个平行)以考察分析方法的准确度和精密度, 分别在河水、污水处理厂进水和出水中添加 NAs 混合标样, 使得每个目标化合物的添加质量浓度均为 100 ng·L⁻¹, 分别按照 1.3 节和 1.4 节描述的方法进行前处理和仪器分析. 然后根据测定结果计算方法回收率, 并基于信噪比计算方法检出限(LOD)和定量限(LOQ), 方

法回收率、检出限和定量限基本满足测定要求(表 1). 在数据分析时, 居于 LOD 和 LOQ 之间的数据以 1/2 LOQ 计算, 低于 LOD 的数据以 0 计算.

样品前处理和仪器分析过程中执行严格的质量保证和质量控制. 每一批样品进行前处理时, 均采用 Milli-Q 水增设 1 个空白对照样和 3 个加标控制样(添加质量浓度为 100 ng·L⁻¹), 以考察前处理过程是否规范、准确; 对每一批前处理样品进行仪器分析时, 均需重新配制并测定 NAs 的混合标准工作溶液(每个目标化合物的质量浓度梯度均为: 2、5、10、30、60 和 100 μg·L⁻¹), 同时穿插测定溶剂空白和 60 μg·L⁻¹的混合标准溶液, 以考察是否存在背景污染及仪器运行状况是否正常. 所有样品前处理和仪器分析过程未发现异常.

表 1 6 种 NAs 的基本信息及其在水样中的方法回收率、检出限(LOD)和定量限(LOQ)

Table 1 Basic information for six NAs and their added recovery, limit of detection (LOD), and limit of quantitation (LOQ)

化合物		CAS 编号	水溶性 ¹⁾ /mg·L ⁻¹	添加回收率 ²⁾ /%			LOD /ng·L ⁻¹	LOQ /ng·L ⁻¹
中文名	简称			河水	污水厂进水	污水厂出水		
N-亚硝基二甲胺	NDMA	62-75-9	1 000 000	97.8 ± 2.45	137 ± 8.32	86.0 ± 1.81	1.50	5.00
N-亚硝基哌啶	NPIP	100-75-4	76 480	90.7 ± 8.57	66.2 ± 3.19	69.5 ± 14.7	0.30	1.00
N-亚硝基吗啉	NMOR	59-89-2	861 528	98.7 ± 5.49	55.6 ± 1.17	47.4 ± 1.74	0.23	0.78
N-亚硝基吡咯	NPYR	930-55-2	1 000 000	97.4 ± 11.1	129 ± 11.3	105 ± 4.10	0.07	0.22
N-亚硝基二乙胺	NDEA	55-18-5	106 000	108 ± 6.45	48.4 ± 4.31	57.1 ± 1.57	0.26	0.86
N-亚硝基甲乙胺	NMEA	10595-95-6	300 000	118 ± 1.27	126 ± 13.0	83.8 ± 15.5	0.07	0.22

1) 水溶性为 25℃ 下的数据, 来源于文献[29]; 2) 添加回收率为 3 个平行的平均值 ± 标准偏差, 添加质量浓度均为 100 ng·L⁻¹

2 结果与讨论

2.1 不同处理工艺污水处理厂对常规污染物的去除

3 个不同处理工艺污水处理厂对 COD、BOD₅、NH₄⁺-N、TN 和 TP 这 5 种常规污染物的去除效果见表 2. 总体看来, A²/O + MBR 和 UNITANK 工艺对 5 种常规污染物的去除效果都较好(去除率均大于 71%), 平均去除率分别为 84% 和 82%, 出水水质可以达到国家《城镇污水处理厂污染物排放标准》

(GB 18918-2002)中的一级 A 排放标准. 而改良 A²/O 工艺对 COD、BOD₅、NH₄⁺-N、TN 的去除效果较好(去除率均大于 62%), 出水水质可以达到 GB 18918-2002 中的一级 A 排放标准; 但对 TP 的去除效果一般(去除率为 43%), 但出水水质可以达到 GB 18918-2002 中的一级 B 排放标准. 由此可推知, 本研究选择的 A²/O + MBR、UNITANK 和改良 A²/O 这 3 个工艺的污水处理厂在采样期间是正常运行的.

表 2 不同污水处理工艺对常规污染物的去除情况

Table 2 Removal of conventional pollution indicators in three WWTPs using different treatment processes

污水处理 厂代号	处理工艺	样品类型 /去除率	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	COD /mg·L ⁻¹	TN /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	TP /mg·L ⁻¹	平均去除率 ¹⁾ /%
XT	改良 A ² /O	进水	22.8	98.4	26.9	20.0	1.33	—
		出水	1.87	37.1	8.60	2.43	0.76	—
		去除率/%	92	62	68	88	43	71
JX	A ² /O + MBR	进水	64.9	103	18.6	13.7	1.76	—
		出水	6.85	11.7	5.14	2.17	0.22	—
		去除率/%	89	89	72	84	87	84
LD	UNITANK	进水	29.3	82.2	23.5	17.2	2.14	—
		出水	8.61	17.0	4.39	1.35	0.29	—
		去除率/%	71	79	81	92	87	82
GB 18918-2002	一级 A 排放标准		10	50	15	5	0.5	—
		一级 B 排放标准	20	60	20	8	1	—

1) 平均去除率为不同污水处理工艺对 COD、BOD₅、NH₄⁺-N、TN 和 TP 去除率的平均值

2.2 NAs 在不同处理工艺污水处理厂中的质量浓度分布

NDMA、NPIP、NMOR、NPYR、NDEA 和 NMEA 这 6 种 NAs 在不同处理工艺污水处理厂中的质量浓度分布见图 2。从中可见, 在 XT 污水处理厂中[图 2(a)], 6 种 NAs 在各工艺段的所有水样($n=24$)中均有检出, 但各化合物质量浓度差异较大, 其中 NPIP 和 NDMA 质量浓度水平较高, 尤其是 NPIP, 其在进水中的质量浓度高达 $825.73 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 在 JX 污水处理厂中[图 2(b)], 只有 NMEA 未检出($<\text{LOD}$), 其余 5 种化合物在各工艺段的所有水样($n=21$)中均有检出, NPYR 和 NDMA 的质量浓度水平较高, 最大值分别为 $114.41 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $56.34 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 类似地, 在 LD 污水处理厂各工艺段的所有水样($n=12$)中[图 2(c)], 除 NMEA 未检出($<\text{LOD}$)外, 其余 5 种化合物均有检出, 其中 NPYR、NDMA 和 NPIP 的质量浓度水平较高, 最大值分别为 43.11 、 30.86 和 $24.91 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。总体而言, 3 个污水处理厂的废水中普遍存在 NAs, 主要污染物为 NPIP、NDMA 和 NPYR, 质量浓度水平为几十到几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 这与国内外许多学者得出的研究结果基本一致^[5, 25, 30, 31]。这些 NAs 在 3 个污水处理厂废水中的质量浓度水平排序为: $\text{XT} > \text{JX} > \text{LD}$, 部分化合物质量浓度差异较大, 这种差异主要

与污水处理厂的地理位置和废水来源等因素有关。比如: XT 污水处理厂进水中 NPIP 和 NDMA 的质量浓度远远高于 JX 和 LD, 这可能是由于 XT 污水处理厂位于工厂聚集区, 其收集的生活污水中可能有工业废水排入(或渗入)以及地表径流汇入。据报道, 一些腌制食品和发酵食品中 NPIP 和 NDMA 含量较高, 如: 腊肠^[14]、酱油^[32]和啤酒^[33], 可推知生产这些食品的工厂废水中也含有较高质量浓度的 NPIP 和 NDMA。另外, 橡胶制品厂的废气中通常也含有较高质量浓度的 NAs, 也会造成周边环境污染, 随雨水冲刷进入地表径流^[34]。

2.3 NAs 在不同处理工艺污水处理厂中的去除

NDMA、NPIP、NMOR、NPYR、NDEA 和 NMEA 这 6 种 NAs 在不同处理工艺污水处理厂中的去除情况见图 3。由图 3(a)可见, 3 个不同处理工艺污水处理厂对 NAs 的去除率差异较大: XT 污水处理厂(改良 A^2/O)对 NDMA、NPIP、NMOR 和 NMEA 这 4 种 NAs 的去除率大于 80%, JX 污水处理厂($\text{A}^2/\text{O} + \text{MBR}$)对 NPIP 和 NPYR 这 2 种 NAs 的去除率大于 55%, LD 污水处理厂(UNITANK)仅对 NPYR 的去除率大于 65%, 其余未列出 NAs 在 3 个污水处理厂中的去除率均小于 50%, 大多数 NAs 的去除率与前人报道的数值基本一致^[5, 35-37]。3 个不同处理工艺污水处理厂对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率排

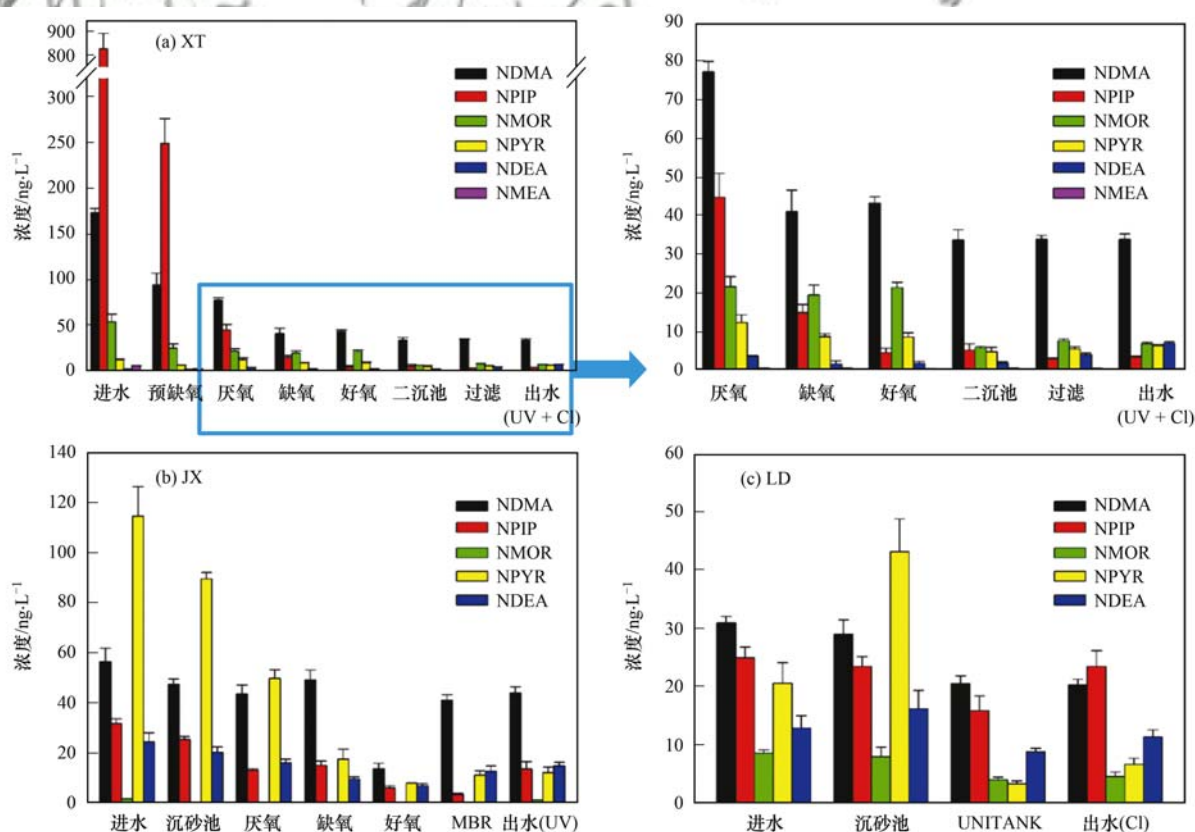
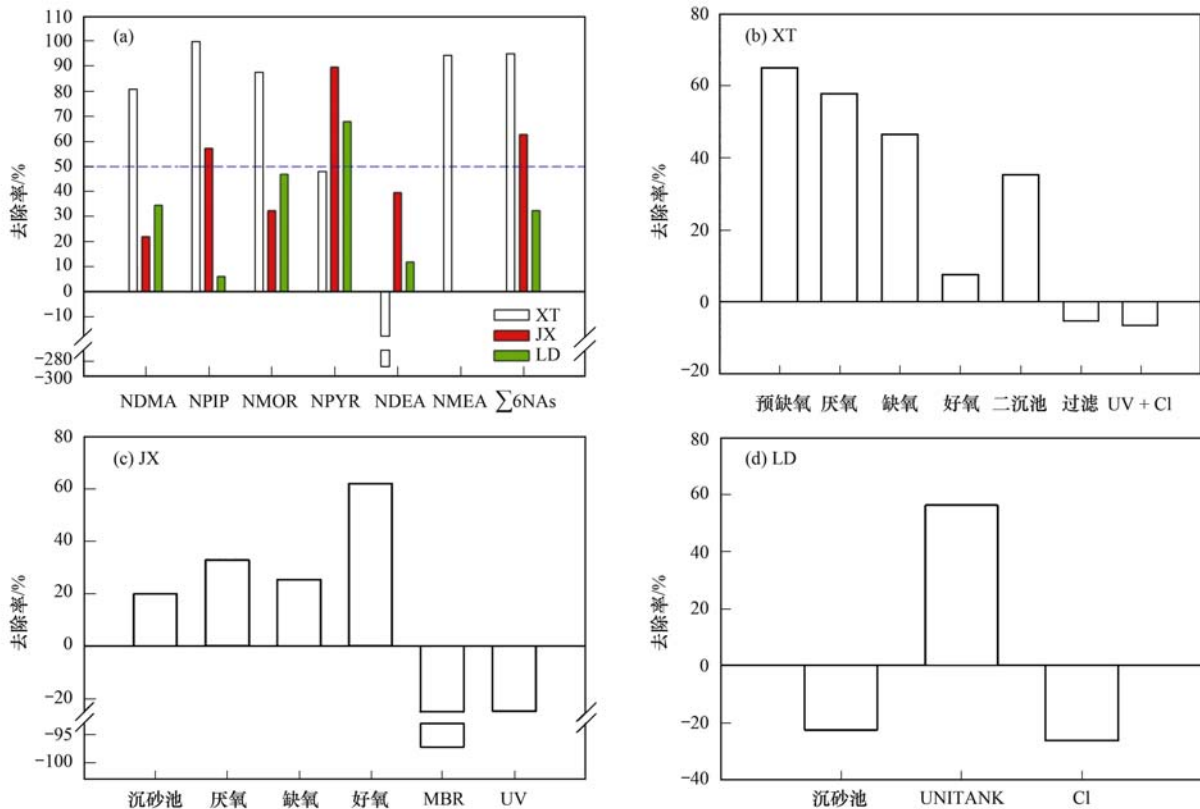


图2 6种NAs在3个污水处理厂各工艺段废水中的质量浓度分布

Fig. 2 Concentration distributions of six NAs in the wastewater of every treatment stage for three WWTPs

序为 XT (改良 A^2/O , 95%) > JX (A^2/O + MBR, 63%) > LD (UNITANK, 32%), 这个排序和 6 种 NAs 在 3 个污水处理厂废水中的质量浓度水平排序一致(图 2), 表明污水处理厂对 NAs 的去除率除了与工艺类型及其运行效果有关, 还与污水处理厂的进水属性密切相关, 尤其是 NAs 及其前驱物在进水中的质量浓度水平^[5, 38, 39]. 另外, 3 种处理工艺中,

改良 A^2/O 工艺(XT)对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除效果最好(去除率 95%), 而对常规污染物的去除效果却最差(平均去除率 71%, 表 2); UNITANK 工艺(LD)对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除效果最差(去除率 32%), 而对常规污染物的去除效果却不错(平均去除率 82%, 表 2), 暗示了同一污水处理工艺对 NAs 和常规污染物的去除机制是有区别的.



(a) 3 个污水处理厂对各种 NA 及 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率; (b) ~ (d) 3 个污水处理厂各工艺段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率

图 3 3 个不同处理工艺的污水处理厂对废水中 NAs 的去除率

Fig. 3 Removal rates of NAs in the wastewater of three WWTPs using different treatment processes

为了探索不同污水处理工艺对 NAs 的去除规律, 本研究还分析了 3 个不同处理工艺污水处理厂各工艺段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除情况[图 3(b) ~ 3(d)]. 在 XT 污水处理厂(改良 A^2/O)中[图 3(b)], 对 $\sum 6\text{NAs}$ 发挥了较好去除作用的是预缺氧、厌氧和缺氧段, 去除率分别为 65%、58% 和 46%; 而过滤和 UV + Cl 消毒阶段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率分别为 -5% 和 -6%. 在 JX 污水处理厂(A^2/O + MBR)中[图 3(c)], 主要是好氧段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除发挥了主要作用, 去除率为 62%; 而 MBR 和 UV 消毒阶段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率分别为 -97% 和 -25%. 在 LD 污水处理厂(UNITANK)中[图 3(d)], 只有 UNITANK 阶段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率为

正值(56%); 而沉砂池和 Cl 消毒阶段对 $\sum 6\text{NAs}$ 的去除率均为负值(分别为 -22% 和 -26%). 总体而言, 不同污水处理工艺对 NAs 的去除主要发生在生化阶段, 说明微生物的降解和转化对废水中 NAs 的去除发挥了重要作用, 这与前人的研究结果一致^[24, 35, 36]. 沉砂、过滤、MBR 和消毒阶段呈现的 NAs 质量浓度反升现象, 可能原因主要有两个: 一是污水处理厂进水水质波动较大而水力停留时间较长, 从而导致了 NAs 质量浓度反升(XT、JX 和 LD 污水处理厂的水力停留时间分别为 12.5、9.5 和 13 h); 二是废水处理体系中的一些 NAs 前驱物经一系列反应后形成了 NAs. 对于消毒阶段, 许多研究结果已经证实 NAs 前驱物经 Cl、UV + Cl 消毒后会形成 NAs^[9, 11, 40], 对于过滤和 MBR 阶段, 过滤材料、MBR 材料及废水中的 NAs 前驱物会与加入的

清洗药剂反应后形成 NAs^[10, 11, 26]。据报道, JX 污水处理厂使用 MBR 膜清洗药剂为酸、碱和 NaClO^[41], 酸和 NaClO 在废水中反应后可产生 Cl₂ 和 HClO, 相当于经历了 Cl 消毒阶段。

2.4 受纳河水中 NAs 的质量浓度分布及其来源分析

本研究对比了不同处理工艺污水处理厂进出水及其尾水排放口上下游河水中 NAs 的质量浓度分布情况(图 4), 以进一步分析受纳河水中 NAs 的来源。由图 4 可见, 6 种目标 NAs 在 XT、LD 和 JX 污水处理厂的受纳河流中普遍存在[除 NMEA 外, 其余化合物的检出率均为 100% ($n=6$)], 它们在对应该河流河水样品中的质量浓度范围分别为 0.47 ~ 203.64 (NDMA)、< LOD ~ 23.47 (NDMA) 和 < LOD ~ 41.43 (NPYR) ng·L⁻¹, 其中主要污染物为 MDMA、NPIP 和 NPYR, 和污水处理厂进水中的主要污染物一致; 受纳河水中 $\sum 6\text{NAs}$ 的质量浓度

上游高于下游, 且高于污水处理厂出水 (LD 除外), XT 污水处理厂尤为明显 (位于工业集中区); $\sum 6\text{NAs}$ 在 3 个污水处理厂进水及其受纳河水中的质量浓度呈现出明显的正相关关系: 进水中 $\sum 6\text{NAs}$ 质量浓度越高的污水处理厂, 其对应受纳河水 (不论上下游) 中 $\sum 6\text{NAs}$ 质量浓度也越高。综合上述现象可推知: 污水处理厂出水是受纳河流中 NAs 的来源之一, 其他来源还包括未经处理的生活污水和工业废水以及工业区地表径流等的汇入, Lee 等^[24]对韩国釜山污水处理厂及其受纳水环境的调查研究也揭示了这一规律。因此, 为了减少 NAs 向受纳河流的输入, 应该从家庭、工厂等产生源头上减少 NAs 及其前驱物的使用和排放, 同时增强污水收集和处理能力、优化污水处理工艺, 进一步提高污水处理厂对 NAs 及其前驱物的去除效率。

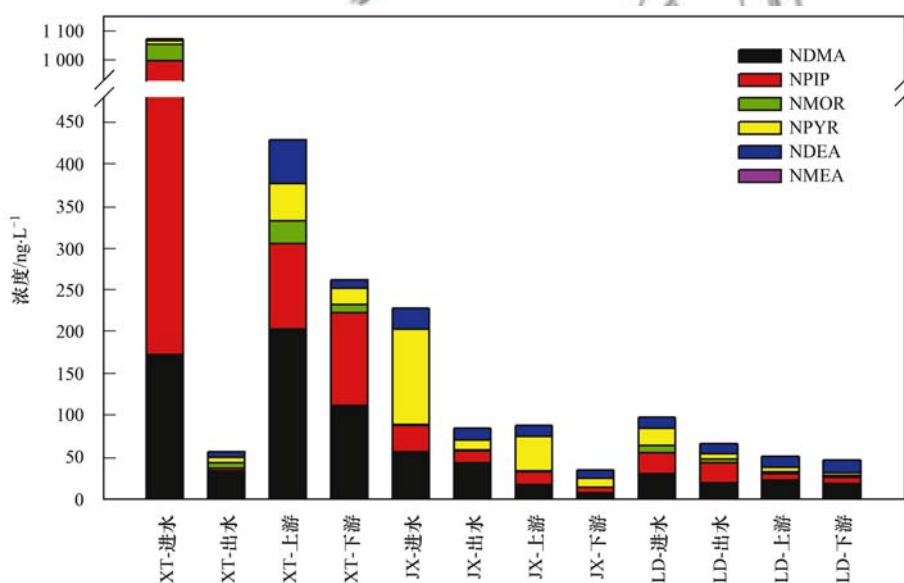


图 4 6 种 NAs 在 3 个污水处理厂进出水及其受纳河水中的质量浓度分布

Fig. 4 Concentration distribution of six NAs in the influent and effluent of three WWTPs and in the water of receiving rivers

3 结论

(1) 6 种 NAs (NDMA、NPIP、NMOR、NPYR、NDEA 和 NMEA) 在我国广州 3 种不同处理工艺污水处理厂各工艺段废水中普遍存在, 其中主要污染物为 NPIP、NDMA 和 NPYR。

(2) 3 种不同处理工艺的污水处理厂都能对 NAs 起到一定的去除效果, 其中改良 A²/O 和 A²/O + MBR 对 NAs 的去除效果较好; 生化阶段的微生物的降解和转化对 NAs 的去除发挥了主要作用, 而过滤、MBR 和消毒阶段, 废水处理体系中 NAs 前驱物经一系列反应后会形成一定的 NAs 增量。

(3) 污水处理厂出水对受纳河流中 NAs 的输入具有一定贡献, 但未经处理的生活污水和工业废水以及工业区地表径流的汇入也要引起重视。

参考文献:

- [1] Planas C, Palacios ó, Ventura F, *et al.* Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS: occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent[J]. *Talanta*, 2008, **76**(4): 906-913.
- [2] Gushgari A J, Halden R U. Critical review of major sources of human exposure to *N*-nitrosamines [J]. *Chemosphere*, 2018, **210**: 1124-1136.
- [3] 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.
- [4] Liao X B, Bei E, Li S X, *et al.* Applying the polarity rapid assessment method to characterize nitrosamine precursors and to understand their removal by drinking water treatment processes [J]. Water Research, 2015, **87**: 292-298.
- [5] Krauss M, Longrée P, Dorusch F, *et al.* Occurrence and removal of *N*-nitrosamines in wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2009, **43**(17): 4381-4391.
- [6] Ma F J, Wan Y, Yuan G X, *et al.* Occurrence and source of nitrosamines and secondary amines in groundwater and its adjacent Jialu River basin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(6): 3236-3243.
- [7] Wang W F, Yu J W, An W, *et al.* Occurrence and profiling of multiple nitrosamines in source water and drinking water of China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **551-552**: 489-495.
- [8] Park J E, Seo J E, Lee J Y, *et al.* Distribution of seven *N*-nitrosamines in food [J]. Toxicological Research, 2015, **31**(3): 279-288.
- [9] Zhao Y Y, Boyd J M, Woodbeck M, *et al.* Formation of *N*-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(13): 4857-4862.
- [10] Nawrocki J, Andrzejewski P. Nitrosamines and water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(1-2): 1-18.
- [11] Sgroi M, Vagliasindi F G A, Snyder S A, *et al.* *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: a review on formation and removal [J]. Chemosphere, 2018, **191**: 685-703.
- [12] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 588-595.
- [13] van Huy N, Murakami M, Sakai H, *et al.* Occurrence and formation potential of *N*-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo [J]. Water Research, 2011, **45**(11): 3369-3377.
- [14] 余卫军, 邱月升, 王佩, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱测定广东地区市售腊肠中 9 种挥发性亚硝胺 [J]. 肉类研究, 2016, **30**(6): 29-34.
- Yu W J, Qiu Y S, Wang P, *et al.* Investigation of nine volatile nitrosamines in sausages marketed in Guangdong province by gas chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS) [J]. Meat Research, 2016, **30**(6): 29-34.
- [15] Qiu Y, Chen J H, Yu W, *et al.* Contamination of Chinese salted fish with volatile *N*-nitrosamines as determined by QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, **232**: 763-769.
- [16] 董蕾, 王海燕, 蔡宏铨, 等. 我国六城市饮用水中含氮消毒副产物的现状调查 [J]. 环境与健康杂志, 2016, **33**(3): 232-235.
- Dong L, Wang H Y, Cai H Q, *et al.* Investigation on nitrogenous disinfection by-products in drinking water in six cities, China [J]. Journal of Environment and Health, 2016, **33**(3): 232-235.
- [17] 胡敏, 罗正盛. 气质联用测定橡胶中的 11 种 *N*-亚硝胺物质的释放量 [J]. 广州化工, 2016, **44**(14): 130-132.
- Hu M, Luo Z S. Determination of 11 *N*-nitrosamines release in rubber by GCMS [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, **44**(14): 130-132.
- [18] 谢永萍, 赖红霞, 李慧勇, 等. 橡胶气球中有害物质的风险分析 [J]. 当代化工, 2018, **47**(11): 2309-2312.
- Xie Y P, Lai H X, Li H Y, *et al.* Risk analysis of harmful substances in the rubber balloon [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, **47**(11): 2309-2312.
- [19] 周超. UV-H₂O₂ 降解去除饮用水消毒副产物亚硝胺类的性能研究 [J]. 水处理技术, 2015, **41**(3): 48-53.
- Zhou C. Performance of ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV-H₂O₂) on the degradation of nitrosamines in drinking water [J]. Technology of Water Treatment, 2015, **41**(3): 48-53.
- [20] 黄耀. 饮用水处理中亚硝胺类物质的生物降解研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
- Huang Y. Biological degradation of nitrosamines in drinking water treatment [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2014.
- [21] Wang C, Zhang X, Wang J, *et al.* Effects of organic fractions on the formation and control of *N*-nitrosamine precursors during conventional drinking water treatment processes [J]. Science of the Total Environment, 2013, **449**: 295-301.
- [22] 张秋秋, 潘申龄, 张昱, 等. 我国城市饮用水中 *N*-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 [J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2747-2753.
- Zhang Q Q, Pan S L, Zhang Y, *et al.* Estimation of health risk and enaction of safety standards of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in drinking waters in China [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2747-2753.
- [23] Bei E, Shu Y Y, Li S X, *et al.* Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China [J]. Water Research, 2016, **98**: 168-175.
- [24] Lee J H, Oh J E. A comprehensive survey on the occurrence and fate of nitrosamines in sewage treatment plants and water environment [J]. Science of the Total Environment, 2016, **556**: 330-337.
- [25] 郑莹, 金鹏康, 金鑫, 等. 二级出水中亚硝胺类消毒副产物分布及臭氧化特性 [J]. 环境工程学报, 2018, **12**(3): 751-759.
- Zheng Y, Jin P K, Jin Y, *et al.* Distribution and ozonation characteristics of nitrosamines in wastewater treatment plant effluent [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, **12**(3): 751-759.
- [26] Hu H D, Jiang C, Ma H J, *et al.* Removal characteristics of DON in pharmaceutical wastewater and its influence on the *N*-nitrosodimethylamine formation potential and acute toxicity of DOM [J]. Water Research, 2017, **109**: 114-121.
- [27] Wang L, Li Y M, Shang X L, *et al.* Occurrence and removal of *N*-nitrosodimethylamine and its precursors in wastewater treatment plants in and around Shanghai [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, **8**(4): 519-530.
- [28] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [29] Boyd J M, Hrudey S E, Li X F, *et al.* Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography mass spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, **30**(9): 1410-1421.
- [30] Gerrity D, Pisarenko A N, Marti E, *et al.* Nitrosamines in pilot-scale and full-scale wastewater treatment plants with ozonation [J]. Water Research, 2015, **72**: 251-261.
- [31] Padhye L, Tezel U, Mitch W A, *et al.* Occurrence and fate of nitrosamines and their precursors in municipal sludge and anaerobic digestion systems [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3087-3093.

- [32] 姚瑞雄. 分散固相萃取-同位素稀释-气相色谱-质谱法测定酱油中 5 种 *N*-亚硝胺[J]. 分析试验室, 2018, **37**(2): 183-187.
- Yao R X. Simultaneous determination of five *N*-nitrosamines in soy sauces by dispersive solid-phase extraction and isotope dilution-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, **37**(2): 183-187.
- [33] Fan C C, Lin T F. *N*-nitrosamines in drinking water and beer: Detection and risk assessment [J]. Chemosphere, 2018, **200**: 48-56.
- [34] 章若红, 徐德佳, 江艳, 等. 与食品接触橡胶制品中 *N*-亚硝胺的来源、危害及控制[J]. 世界橡胶工业, 2011, **38**(4): 33-36.
- Zhang R H, Xu D J, Jiang Y, *et al.* Sources, harm and control of *N*-nitrosamine in rubber products contacted with food [J]. World Rubber Industry, 2011, **38**(4): 33-36.
- [35] Chon K, Kim S H, Cho J. Removal of *N*-nitrosamines in a membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for municipal wastewater reclamation: process efficiency and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2015, **190**: 499-507.
- [36] Wijekoon K C, Fujioka T, McDonald J A, *et al.* Removal of *N*-nitrosamines by an aerobic membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2013, **141**: 41-45.
- [37] Yoon S, Nakada N, Tanaka H. Occurrence and fate of *N*-nitrosamines and their formation potential in three wastewater treatment plants in Japan [J]. Water Science & Technology, 2013, **68**(10): 2118-2126.
- [38] Plumlee M H, López-Mesas M, Heidlberger A, *et al.* *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 347-355.
- [39] Yoon S, Nakada N, Tanaka H. Occurrence and removal of NDMA and NDMA formation potential in wastewater treatment plants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 897-902.
- [40] Zhou W J, Chen C P, Lou L J, *et al.* Formation potential of nine nitrosamines from corresponding secondary amines by chloramination [J]. Chemosphere, 2014, **95**: 81-87.
- [41] 陈贻龙. 地下式 MBR 工艺在广州京溪污水处理厂的应用 [J]. 给水排水, 2010, **36**(7): 51-54.
- Chen Y L. Application of underground MBR in Guangzhou Jingxi wastewater treatment plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, **36**(7): 51-54.



CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)