

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

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

PM_{2.5}浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)

北京地区近35年大气污染扩散条件变化 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)

北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)

北京山谷风环流特征分析及其对PM_{2.5}浓度的影响 董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)

北京市建筑施工扬尘排放特征 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)

生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)

广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O₃与SOA的生成潜势 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)

南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)

亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)

宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青耀,米持真一,吕森林(2273)

垃圾焚烧厂二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)

重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)

轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)

不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)

西江水氧同位素组成的空间变化及环境意义 许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)

基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)

三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)

滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)

香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焱,黄应平(2345)

大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)

海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)

两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 王晨焱,姜括,谢文龙,汪磊(2373)

高地下水地区透水铺装控制径流污染的现场实验 金建荣,李田,时珍宝(2379)

稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)

超声、紫外增强H₂O₂/KI降解磺胺甲基嘧啶 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)

不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)

铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周徽(2412)

组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)

温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 张玲,彭党聪,常蝶(2429)

海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)

不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)

磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)

碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)

外源Ca²⁺对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)

膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 张崇森,牛全睿,徐雨梅,王院梅,王岱,武少华(2477)

反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)

硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 李欢,王磊,王亚楠(2496)

关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)

基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 陈秀端,卢新卫(2513)

基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 佟瑞鹏,杨校毅(2522)

Eh、pH和铁对水稻土砷释放的影响机制 钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)

典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)

复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果 陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)

两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)

大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)

源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 杨宁伟,毕二平(2568)

地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)

长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N₂O排放的影响 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)

基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)

广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)

活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏莞,周俊(2607)

工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)

《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)

海水淡化低温多效蒸馏工艺 (LT-MED) 沿程溴代消毒副产物的生成

齐菲¹, 孙迎雪^{1*}, 杨哲^{1,3}, 胡春芳¹, 常学明¹, 胡洪营²

(1. 北京工商大学环境科学与工程系, 北京 100048; 2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室, 北京 100084; 3. 北京市自来水集团有限责任公司, 北京 100031)

摘要: 研究了海水淡化低温多效蒸馏 (LT-MED) 工艺沿程水质和溴代消毒副产物 (Br-DBPs) 变化特征. LT-MED 工艺进水海水的 Br⁻ 浓度和比紫外吸收值 (SUVA) 分别为 54.6 mg·L⁻¹ 和 1.7 L·(mg·m)⁻¹, 其荧光特征有机物主要有色氨酸类芳香族蛋白质、富里酸类有机物和溶解性微生物代谢产物. 进水海水经 NaClO 消毒后, DBPs 的种类和浓度显著增加, 且增加的主要为 Br-DBPs, 三溴甲烷 (CHBr₃) 占总三卤甲烷 (THMs) 的 100%; 一溴乙酸 (C₂H₃BrO₂) 和二溴乙酸 (C₂H₂Br₂O₂) 分别占总卤乙酸 (HAAs) 的 31.9% 和 68.1%; 四溴苯酚 (C₆H₃BrO) 占总卤代酚 (HPs) 的 100%. LT-MED 海水淡化产品水中 THMs、HAAs 和 HPs 均未检出, 但是其浓水中的 THMs、HAAs 和 HPs 浓度分别为 56.9、35.0 和 0.1 μg·L⁻¹.

关键词: 海水淡化; 低温多效蒸馏 (LT-MED); 氯消毒; 溶解性有机物; 溴代消毒副产物

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2364-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201612043

Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination

QI Fei¹, SUN Ying-xue^{1*}, YANG Zhe^{1,3}, HU Chun-fang¹, CHANG Xue-ming¹, HU Hong-ying²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, State Environmental Protection Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control (MARC), School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing Waterworks Group Limited Company, Beijing 100031, China)

Abstract: Changes in water quality and brominated disinfection by-products (Br-DBPs) during a low temperature multi-effect distillation (LT-MED) process for seawater desalination were investigated. The concentrations of bromide ion and specific ultraviolet absorbance (SUVA) in the seawater (i. e. the influent of LT-MED) were 54.6 mg·L⁻¹ and 1.7 L·(mg·m)⁻¹, respectively. The tryptophan-like aromatic protein, fulvic acid-like and soluble microbial by-product-like organics dominated the fluorescent dissolved organic matter (DOM) in the seawater. After the NaClO pre-chlorination in the LT-MED process, the concentrations of DBPs in the seawater were significantly increased, especially Br-DBPs, and Bromoform (CHBr₃) accounted for 100% of total trihalomethanes (THMs), Bromoacetic acid (C₂H₃BrO₂) and dibromoacetic acid (C₂H₂Br₂O₂) accounted for 31.9% and 68.1%, respectively of total haloacetic acids (HAAs), while 4-Bromophenol (C₆H₃BrO) accounted for 100% of total halogenated phenols (HPs). The formation of THMs, HAAs and HPs was not detected in the finishing water produced by the LT-MED desalination process, but these substances were retained in the concentrated brine, of which THMs, HAAs and HPs were 56.9, 35.0 and 0.1 μg·L⁻¹.

Key words: seawater desalination; low temperature multi-effect distillation (LT-MED); chlorination; dissolved organic matter; brominated disinfection by-products

全球淡水资源短缺已成为影响社会经济发展的瓶颈,为缓解水资源危机,海水已成为重要的替代水源之一^[1]. 目前,常用的海水淡化方法主要有蒸馏法、膜法和电渗析^[2]. 其中,蒸馏法是最为传统和成熟的海水淡化技术,主要包括低温多效蒸馏 (LT-MED)、多级闪蒸 (MSF) 和压气蒸馏 (MVC). LT-MED 技术具有净化率高,对水温不敏感等优点^[3], 是主要的海水淡化方法之一,其工艺是将多台蒸发器串联起来,后一效的蒸发温度均低于前一效 (一级称为一效),从而可将蒸汽重复利用,最后得到蒸

馏水,即高质量的产品水. 为了确保 LT-MED 海水淡化装置的正常运行,一般以混凝、沉淀和过滤作为预处理,并投加多种药剂 (如消毒剂、混凝剂、絮凝剂和阻垢剂等) 以改善进水水质,避免系统受到微生物、化学或物理损伤. 氯消毒目前是最常用的预处理消毒剂,但是氯消毒剂的使用会导致有毒有

收稿日期: 2016-12-06; 修订日期: 2017-01-13

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (8142010)

作者简介: 齐菲 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: 954627844@qq.com

* 通信作者, E-mail: sunyx@th. btbu. edu. cn

害的消毒副产物 (DBPs) 的生成^[4~7], 而 DBPs 的生成浓度及其种类则会受到海水中 Br^- 浓度的影响。

海水中溴离子浓度较高 (一般高于 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[8,9], 溴离子会在氯化消毒过程中生成次溴酸, 次溴酸的取代活性强于次氯酸, 能与有机物反应生成比氯代消毒副产物具有更高毒性的溴代消毒副产物 (Br-DBPs)^[10~12]。而且, 海水中的有机物主要来源于腐殖质、微生物分泌物、溶解的动物组织和动物的废弃物等, 其种类和含量同样会影响 DBPs 的生成^[13]。

本研究在分析海水水质特征的基础上, 研究分析了海水淡化 LT-MED 工艺三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 和卤代酚 (HPs) 的沿程变化规律, 以期优化海水淡化系统化学药剂的使用和制订浓盐水的处置策略提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验水样

本实验水样取自天津市某电厂, 工艺流程如图

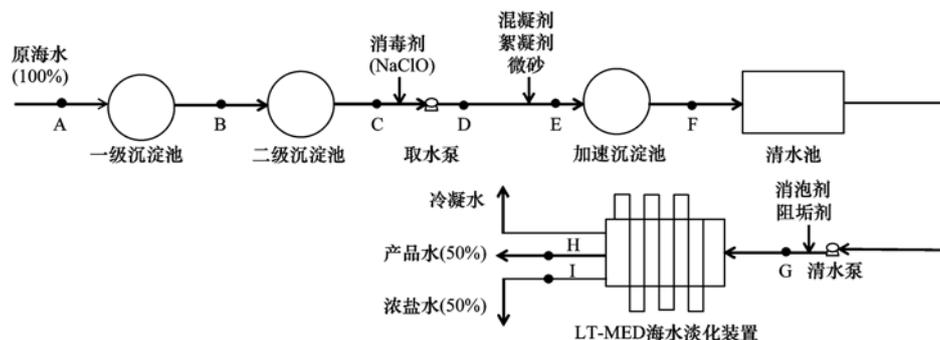


图1 LT-MED 海水淡化工艺流程示意

Fig. 1 The schematic diagram of LT-MED for seawater desalination

1.2 水质分析方法

溶解性有机碳 (DOC) 的测定采用 Sievers5310C (GE, 美国) 型总有机碳分析仪, 254 nm 处紫外吸收值 (UV_{254}) 的测定采用 UV-2401PC (Shimadzu, 日本) 型紫外-可见分光光度计, 总溶解性固体 (TDS) 的测定采用 SX-650 型 (上海三信, 中国) 笔式电导率/电阻率/TDS/盐度计, 氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 的测定采用 HI96715 型 (HANNA, 意大利) 氨氮浓度测定仪, Br^- 的测定采用 NaClO 氧化-碘量法, 每种水质重复测定 3 次。

1.3 三维荧光光谱

有机物荧光组分分析采用三维荧光光谱分析法。采用 F-7000 型荧光分光光度计 (Hitachi, 日本), 激发光波长 (excitation, E_x) 范围 $220 \sim 420 \text{ nm}$,

1 所示, 进水为天津渤海湾海水, 设计处理水量 $2000 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, 产水量为 $1000 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, 浓盐水回收率为 50%。LT-MED 海水淡化装置传热管材料主要采用成本较低的铝和碳钢, 产水比不小于 13, 在额定工况下, 装置单机出力不小于 $25000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

该工艺的消毒剂加药浓度为 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 主要成分为 5% ~ 10% 的 NaClO , 以 $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 连续投加; 混凝剂为聚合硫酸铁; 絮凝剂为阴离子型聚丙烯酰胺 (PAM); 消泡剂为 0.25% 的磷酸酯类; 阻垢剂为 8.5% 的聚磷酸盐, 全部采用连续投加的方式进行投加。对 LT-MED 海水淡化装置的清洗采用酸洗的方法, 使用 2% 以内的氨基磺酸。

本实验共有 9 个采样点 (图 1), 分别为原海水 (A)、一级沉淀池出水 (B)、二级沉淀池出水 (C)、取水泵出水 (D)、加速沉淀池进水 (E)、加速沉淀池出水 (F)、海水淡化装置进水 (G)、产品水 (H) 和浓盐水 (I)。水样取回实验室后, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤以去除悬浮物, 过滤后的水样保存在 4°C 冰箱中用于后续测定。

间隔 5 nm , 发射光波长 (emission, E_m) 范围 $240 \sim 600 \text{ nm}$, 间隔 1 nm 。数据采用 Matlab 和 Origin 软件进行数据处理, 并以等高线图表征, 以超纯水作为空白校正水的拉曼散射。海水有机物三维荧光光谱如图 2 所示, 5 个分区分别代表酪氨酸类 (I 区) 和色氨酸类 (II 区) 芳香族蛋白质、富里酸 (III 区)、溶解性微生物代谢产物 (IV 区) 和腐殖酸类有机物 (V 区)^[14]。

1.4 Br-DBPs 的测定

1.4.1 溴代三卤甲烷 (Br-THMs)

Br-THMs 的测定采用液液萃取-气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 法^[15,16], GC/MS 分析采用 GCMS-QP2010 Plus 型 (Shimadzu, 日本) 气相色谱质谱联用仪。向 110 mL 水样中加入 110 mL 替代物 (十氟联

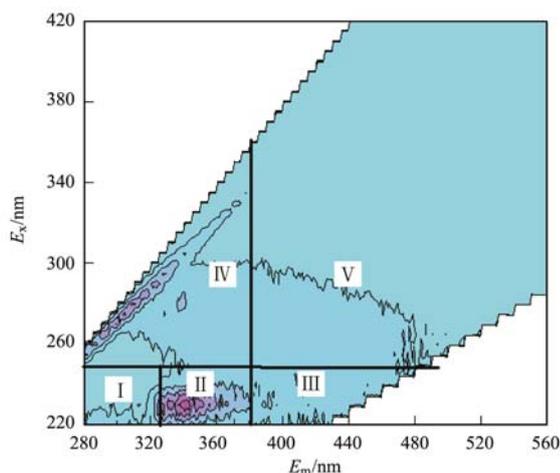


图2 海水有机物三维荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectroscopy of DOM in the seawater

苯, $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 颠倒振荡两次, 混匀. 再依次加入 2.5 mL 甲基叔丁基醚 (MTBE)、10 g 氯化钠, 剧烈振荡 4 min 进行液液萃取, 垂直静置 2 min, 使两相充分分离. 用胶头玻璃滴管吸出上层有机相至自动进样瓶, 密封后进行 GC/MS 分析, 每个水样重复测定 3 次.

测定的 THMs 包括: 三氯甲烷 (CHCl_3)、一溴二氯甲烷 (CHBrCl_2)、二溴一氯甲烷 (CHBr_2Cl) 和三溴甲烷 (CHBr_3). CHCl_3 (溶于甲醇, $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、 CHBrCl_2 (溶于甲醇, $0.954 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)、 CHBr_2Cl (溶于甲醇, $1.30 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 CHBr_3 (溶于甲醇, $1.06 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 标准样品均购自中国计量科学研究院.

利用三卤甲烷标准品配制不同的浓度梯度, 经处理检测后, 得到标准曲线, 相关系数为 0.9904 ~ 0.9993, 表明这 4 种物质峰面积与浓度之间存在很好的线性关系. CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的检出下限分别为 0.08、0.03、0.1 和 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 4 种物质的回收率在 96.7% ~ 103.4% 之间^[17].

1.4.2 溴代卤乙酸 (Br-HAAs)

Br-HAAs 的测定采用液液萃取-衍生化-GC/MS 法^[18,19]. 向 50 mL 水样中加入 30 μL 替代物 2,3-二溴丙酸 ($20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 颠倒振荡两次, 混匀; 加入 2 mL 浓硫酸进行酸化, 使 $\text{pH} < 0.5$, 抑制卤乙酸电离; 加入 18 g 无水硫酸钠, 增加 HAAs 的离子强度, 促使其快速向有机相转移, 强化萃取效果; 加入 2 mL 含内标 1,2,3-三氯丙烷的 MTBE 溶液萃取剂 ($300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 剧烈振荡 3 min 进行液液萃取, 静置 5 min 使两相充分分离.

吸取 1.5 mL 上层 MTBE 有机相转移至衍生瓶中, 加入 2 mL 10% 的硫酸-甲醇溶液 (硫酸: 甲醇 =

1:9), 摇匀密封, 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中进行酯化反应 2 h. 衍生化结束后将水样冷却至室温, 加入 $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液 7 mL, 迅速摇匀后移除水相, 剩余水相 $< 0.3 \text{ mL}$; 缓慢加入 1 mL 饱和碳酸氢钠溶液, 拧紧瓶盖并间断振荡放气 (至少 4 次), 静置至两相分离. 移取上层有机相至 2 mL 螺纹口样品瓶 (美国安捷伦公司产品), 用于 GC/MS 分析. 每个水样重复测定 3 次.

测定的 HAAs 包括一氯乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$)、二氯乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$)、三氯乙酸 ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$)、一溴乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$)、二溴乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$)、三溴乙酸 ($\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}_2$)、一溴一氯乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{BrClO}_2$)、二溴一氯乙酸 ($\text{C}_2\text{HBr}_2\text{ClO}_2$) 和一溴二氯乙酸 ($\text{C}_2\text{HBrCl}_2\text{O}_2$). $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (溶于 MTBE, $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ (溶于 MTBE, $137 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 购自中国计量科学研究院, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ (溶于 MTBE, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ (溶于 MTBE, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{ClO}_2$ (溶于 MTBE, $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购自美国 AccuStandard 公司, $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$ (纯度 98%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, $\text{C}_2\text{HBrCl}_2\text{O}_2$ (溶于 MTBE, $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司, $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}_2$ (纯度 $> 97\%$) 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrClO}_2$ (纯度 $> 97\%$) 购自美国 Alfa 公司.

利用卤乙酸标准品配制不同的浓度梯度, 经处理检测后, 得到标准曲线, 相关系数为 0.9904 ~ 0.9994, 表明这 9 种物质峰面积与浓度之间存在很好的线性关系. $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrClO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{ClO}_2$ 和 $\text{C}_2\text{HBrCl}_2\text{O}_2$ 的检出下限分别为 0.6、0.3、0.2、0.2、0.2、0.3、0.1、0.2 和 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 9 种物质的回收率在 93.9% ~ 113% 之间^[20].

1.4.3 溴代苯酚 (BPs)

BPs 的测定采用固相萃取-衍生化-GC/MS 法^[21]. 首先用 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调节水样 (500 mL) pH 至 2.0 ± 0.1 , 然后将水样通过 Waters Oasis HLB (美国) 固相萃取小柱. 水样中的有机物全部被 HLB 小柱吸附后, 对 HLB 小柱抽真空 5 min. 采用 7 mL 丙酮-二氯甲烷 (丙酮: 二氯甲烷 = 50:50) 洗脱被吸附的有机物, 得到的洗脱液在微弱的氮气流下吹干.

向吹干的残留物中加入有机溶剂丙酮-二氯甲烷 (丙酮: 二氯甲烷 = 50:50) 和硅烷化试剂各 100 μL , 摇匀密封, 于室温进行硅烷化反应 1 h. 衍生化结束后冷却至室温, 加入 20 μL 内标氘代菲标准储

备液($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),并用丙酮-二氯甲烷溶剂定容至 $250 \mu\text{L}$. 移取样品至 $250 \mu\text{L}$ 内衬管,并将内衬管置于 2 mL 螺纹口样品瓶(美国安捷伦公司产品),用于 GC/MS 分析. 每个水样重复测定 3 次.

测定的 HPs 包括 2-氯苯酚(2-CP)、3-氯苯酚(3-CP)、4-氯苯酚(4-CP)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,5-二氯苯酚(2,5-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)、2-溴苯酚(2-BP)、4-溴苯酚(4-BP)、2,4-二溴苯酚(2,4-DBP)、2,6-二溴苯酚(2,6-DBP)和 2,4,6-三溴苯酚(2,4,6-TBP). 2-CP(纯度 99.5%)、3-CP(纯度 98.6%)、4-CP(纯度 99.0%)、2,4-DCP(纯度 99.5%)、2,5-DCP(纯度 99.0%)、2,4,6-TCP(纯度 99.5%)、2-BP(纯度 > 98%)、2,6-DBP(纯度 > 98%)和 2,4,6-TBP(纯度 99.7%)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,4-BP($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶于甲苯)和 2,4-DBP($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶于甲苯)购自美国 AccuStandard 公司.

利用卤代酚标准品配制不同的浓度梯度,经处理检测后,得到标准曲线,氯代苯酚的相关系数为 $0.9910 \sim 0.9965$,表明这 6 种物质峰面积与浓度之间存在很好的线性关系,且氯代苯酚检出下限均为 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率在 $89\% \sim 105\%$ 之间^[22]. 溴代苯酚的相关系数为 $0.9990 \sim 0.9998$,表明这 5 种物质峰面积与浓度之间存在很好的线性关系,2-BP、4-BP 和 2,4,6-TBP 的检出下限为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 2,4-DBP 和 2,6-DBP 的检出下限为 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,溴代苯酚的回收率均大于 84% ^[23].

2 结果与讨论

2.1 沿程水质变化特征

2.1.1 常规水质变化特征

LT-MED 海水淡化工艺沿程常规水质变化如图 3 所示. 原海水(采样点 A)的 DOC 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在一级沉淀池出水中(采样点 B)有所上升($3.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),二级沉淀池出水(采样点 C)经氯消毒后,DOC 无明显变化,且其后的沿程加速沉淀池进水(采样点 E)、加速沉淀池出水(采样点 F)和海水淡化装置进水(采样点 G)中 DOC 都没有明显变化,而 LT-MED 海水淡化装置出水即产品水(采样点 H)的 DOC 降至 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与原海水相比,降低了 89.3% . 原海水(采样点 A)的 UV_{254} 为 0.051 cm^{-1} ,在一级沉淀池出水(采样点 B)和二级沉淀池出水(采样点 C)中没有明显变化,但经氯消毒后,其 UV_{254} 降至 0.035 cm^{-1} ,与原海水相比,降低了

32.7% ,说明氯消毒可减少水样中含 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物^[24],在后续沿程加速沉淀池进水(采样点 E)、加速沉淀池出水(采样点 F)和海水淡化装置进水(采样点 G)中均无明显变化,经海水淡化装置处理后,产品水(采样点 H)的 UV_{254} 降至 0.001 cm^{-1} ,与原海水相比,降低了 98.1% . 比紫外吸收值 SUVA(UV_{254}/DOC)可从某种程度上反映水质的芳香性和该处水体中芳香类有机物或消毒副产物前驱物占有有机物的质量分数的大小^[25]. 原海水(采样点 A)的 SUVA 为 $1.6 \text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$,经氯消毒后(采样点 D)降低至 $0.9 \text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$,与原海水相比,降低了 43.8% .

原海水(采样点 A)的 TDS 为 $23.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,预处理系统对 TDS 浓度没有影响,经 LT-MED 海水淡化装置处理后,产品水(采样点 H)的 TDS 降至 $0.005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率达 99.98% . 原海水(采样点 A)的 Br^{-} 浓度为 $54.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经氯消毒后(采样点 D)的 Br^{-} 浓度降至 $38.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,降低了 29.5% ,这是由于 Br^{-} 易于被次氯酸氧化成活性更高的次溴酸,从而生成了毒性更高的 Br-DBPs^[26-31]. 在后续沿程投加混凝剂和絮凝剂后,加速沉淀池进水(采样点 E)中 Br^{-} 上升至 $51.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经 LT-MED 海水淡化装置处理后,产品水(采样点 H)中 Br^{-} 浓度未检出.

原海水(采样点 A)的 NH_4^{+} 浓度为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经过一级沉淀池和二级沉淀池处理后分别下降至 0.1 和 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 经氯消毒后(采样点 D)的 NH_4^{+} 浓度为 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明有少量的氨氮参与了氯消毒反应. 有氨氮存在情况下,次氯酸会和氨氮反应生成氯胺^[5,32]. 后续沿程投加混凝剂和絮凝剂后,在加速沉淀池进水(采样点 E) NH_4^{+} 浓度上升至 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. LT-MED 海水淡化装置产品水(采样点 H)中 NH_4^{+} 浓度为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与原海水相比,降低了 95.8% .

原海水经 LT-MED 海水淡化装置处理后,沿程水质指标的浓度全部浓缩到浓盐水(采样点 I)中,其中,DOC 为 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是海水本底值的 2 倍; UV_{254} 为 0.06 cm^{-1} ,是海水本底值的 1.2 倍; TDS 为 $37.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,是海水本底值的 1.6 倍; Br^{-} 浓度为 $74.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是海水本底值的 1.3 倍; NH_4^{+} 浓度为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.1.2 沿程有机物荧光组分特征变化

LT-MED 海水淡化工艺沿程水样荧光区域体积积分如图 4 所示. 海水中溶解性有机物主要包括色氨酸类芳香族蛋白质(区域 II)、富里酸类有机物

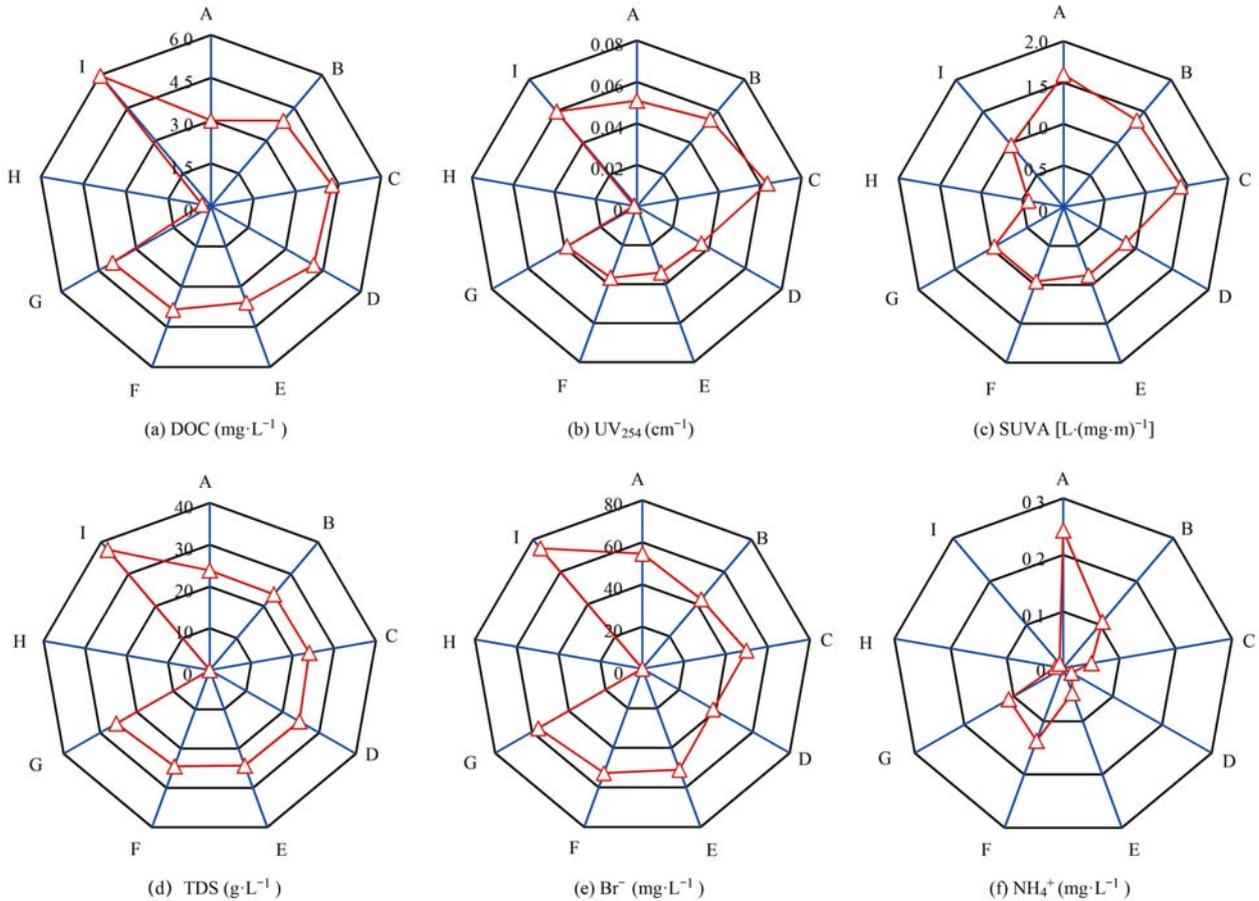


图3 沿程常规水质变化

Fig. 3 Changes of conventional water quality along the process

(区域Ⅲ)和溶解性微生物代谢产物(区域Ⅳ)^[33]. 原海水(采样点 A)的色氨酸类芳香族蛋白质占 40.48%,富里酸类有机物和溶解性微生物代谢产物分别占 15.52%和 18.47%,在一级沉淀池出水(采样点 B)和二级沉淀池出水(采样点 C)中没有明显变化. 经氯消毒后(采样点 D),色氨酸类芳香族蛋白质、富里酸类有机物和溶解性微生物代谢产物的荧光信号与原海水相比分别降低了 19.24%、28.53%和 24.75%. 在氯消毒过程中,芳香类和富里酸类有机物是 DOM 中生成 DBPs 的主要活性成分. 在后续沿程加速沉淀池进水(采样点 E)、加速沉淀池出水(采样点 F)和海水淡化装置进水(采样点 G)中均无明显变化. 经海水淡化装置处理后,产品水(采样点 H)中的这 3 种荧光性 DOM 的荧光信号与原海水相比分别降低了 82.53%、87.98%和 62.82%,而浓盐水(采样点 I)中分别增加了 50.38%、51.92%和 39.84%.

2.2 海水淡化沿程 Br-DBPs 变化

2.2.1 Br-THMs

LT-MED 海水淡化工艺沿程 THMs 变化如图 5

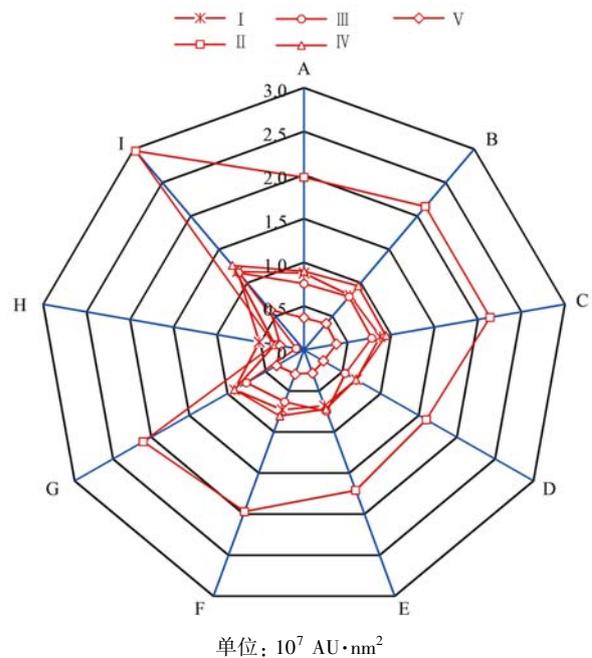


图4 沿程水样荧光区域体积分

Fig. 4 Volume integral of fluorescence area along the process

所示. 在沿程中只检出 CHBr_3 , 其余物质均低于检出限,未检出. 原海水(采样点 A) CHBr_3 的浓度为

$2.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在一级沉淀池出水(采样点 B)和二级沉淀池出水(采样点 C)中没有明显变化, 但经氯消毒后(采样点 D), CHBr_3 的浓度急剧上升为 $70.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是因为溴会首先消耗 DOM 中可取代的位置, 所以在 Br^- 浓度较高时, 容易生成 CHBr_3 . 由于混凝剂和絮凝剂的投加, 加速沉淀池进水(采样点 E)中 CHBr_3 的浓度下降为 $52.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在加速沉淀池出水(采样点 F)中无明显变化. 海水淡化装置进水(采样点 G)中的 CHBr_3 的浓度下降为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是因为投加了消泡剂和阻垢剂. 而经海水淡化装置处理后, 产品水(采样点 H)中的 CHBr_3 未检出, 去除率达到了 100%. 氯消毒预处理过程中生成的 CHBr_3 被截留到了浓盐水(采样点 I)中, 浓度为 $56.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 是海水中本底 CHBr_3 值的 19.6 倍.

当海水中有有机物含量一定时, THMs 的生成量随溴离子浓度的增加而增加, 而且 Br-DBPs 的比例亦明显增加^[34]. 当存在 NH_4^+ 时, 会先与次氯酸根反应生成氯胺, 从而降低了氯化消毒副产物的生成^[25]. 高浓度的 Br^- ($54.6 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 会被 NaClO 消毒产生的 HOCl 氧化成取代活性更强的 HOBr , 且会提高氯的氧化反应速率, 同时显著促进氯的消耗^[35]. 此时, 溴以取代作用为主, 而氯以对溴化物的氧化作用为主, 从而促进溴与 DBPs 前体物的取代反应, 因此会生成大量的 Br-DBPs, 相应的反应方程如下式:

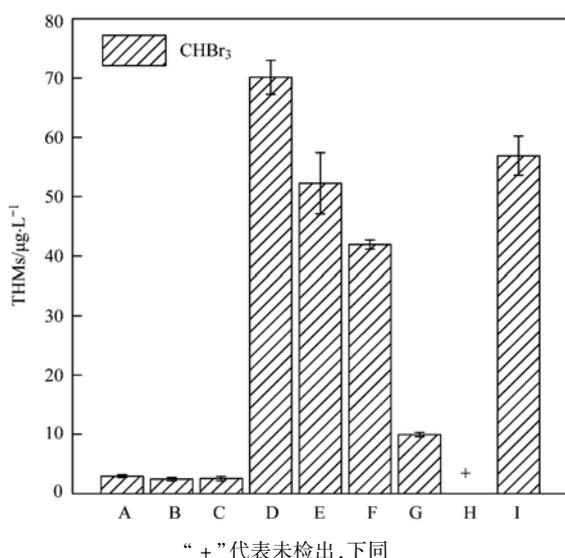
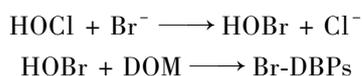


图5 海水淡化 LT-MED 系统的 Br-THMs

Fig. 5 Br-THMs of the seawater desalination LT-MED system

2.2.2 Br-HAAs

LT-MED 海水淡化工艺沿程 Br-HAAs 的变化如图 6 所示. 在原海水(采样点 A)、一级沉淀池出水中(采样点 B)和二级沉淀池出水(采样点 C)中都未检测出 Br-HAAs. 但经氯消毒后(采样点 D), HAAs 的种类增加至两种, 分别为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$, 浓度分别为 $12.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $25.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在氯消毒过程中, 海水中的 Br^- 被 HOCl 氧化为 HOBr , 会首先与 DOM 反应生成 Br-HAAs, 所以在氯消毒之后只检测出 Br-HAAs (包括 $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$); 与 Br-THMs 相比, Br-HAAs 的生成量较低, 一方面是因为 Br-THMs 的生成比 Br-HAAs 更容易^[36,37], 另一方面是因为 SUVA 值较低, 含疏水性的有机物比例小, 导致 HAAs 生成潜能较低, 所以 HAAs 的生成量也比较低^[38].

加速沉淀池进水(采样点 E)中检测出了新的氯代卤乙酸 (Cl-HAAs): $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$, 浓度为 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可见 HOBr 和 HOCl 存在竞争的关系, 会有少量的氯代消毒副产物生成. 但在高浓度的 Br^- 存在的条件下, 氯代消毒副产物又快速被溴取代, 生成溴代消毒副产物, 使得氯代副产物浓度下降, 溴代副产物浓度升高^[39]. 所以在加速沉淀池出水(采样点 F)中只检测到 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$.

经 LT-MED 海水淡化装置处理后, 产品水(采样点 H)中的 HAAs 未检出, 去除率达到了 100%. 氯消毒预处理过程中生成的 HAAs 被截留到了浓盐水(采样点 I)中, 浓度为 $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

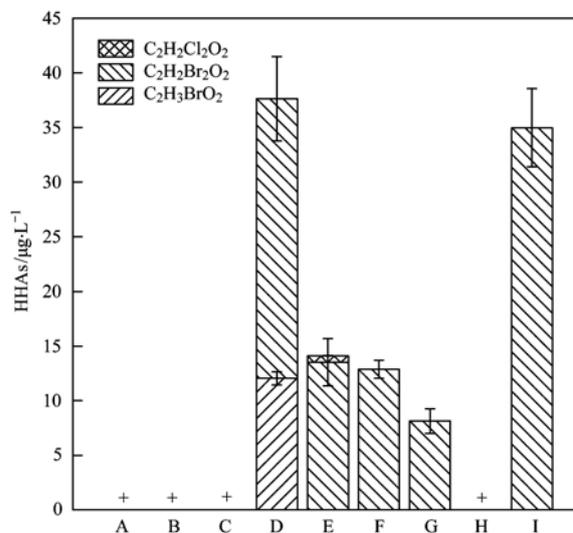


图6 海水淡化 LT-MED 系统的 Br-HAAs

Fig. 6 Br-HAAs of the seawater desalination LT-MED system

2.2.3 溴代苯酚(BPs)

LT-MED 海水淡化工序沿程的 BPs 变化如图 7 所示. 海水中的溴代苯酚能够通过多种自然途径形成,被认为是一种“海洋风味素”^[40~42]. 许多海藻和多毛目环节动物体内都含有溴酚类物质^[43]或在代谢过程中会产生酚类物质^[44,45],从而改变海水中的物质分布,酚类物质已成为海洋环境的重要污染物之一^[46].

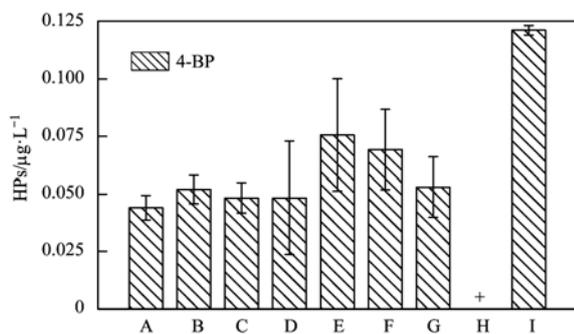


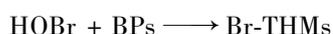
图 7 海水淡化 LT-MED 系统的 BPs

Fig. 7 BPs of the seawater desalination LT-MED system

本文研究的海水中只检出 4-BP,其余物质均低于检出限,未检出. 当含有浓度较高的 Br⁻ (54.6 mg·L⁻¹)时,HOCl 会将 Br⁻ 氧化成为 HOBr. HOBr 与酚类有机物的反应速率远高于 HOCl,其二级反应速率常数比氯代反应高 3 个数量级^[47],因此在海水氯消毒过程中,生成的 HPs 的主要形态为 BPs.

原海水(采样点 A)的 4-BP 的浓度为 0.04 µg·L⁻¹,在一级沉淀池出水(采样点 B)、二级沉淀池出水(采样点 C)和氯消毒后均无明显变化. 由于混凝剂和絮凝剂的投加,加速沉淀池进水(采样点 E)中上升至 0.08 µg·L⁻¹且出水(采样点 F)中无明显变化. 在海水淡化装置进水(采样点 G)中,4-BP 的浓度降至 0.05 µg·L⁻¹,这是因为投加了消泡剂和阻垢剂. 经 LT-MED 海水淡化装置处理后,产品水(采样点 H)中的 BPs 未检出,去除率达到了 100%. 氯消毒预处理过程中生成的 BPs 被截留到了浓盐水(采样点 I)中,浓度为 0.1 µg·L⁻¹,是海水中本底 BPs 值的 2.5 倍.

高浓度 Br⁻ (54.6 mg·L⁻¹)的存在,导致生成了活性更强的 HOBr,而溴代苯酚会与 HOBr 发生反应生成 Br-THMs^[12],从而加大了 Br-THMs 的生成量,相应的反应方程如下所示:



同时,次溴酸还可与海水中的 DOM 发生溴代反应,生成溴代苯酚^[48].

3 结论

(1)进水原海水中含有较少的芳香类化合物, SUVA 为 1.7 L·(mg·m)⁻¹,其中色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类有机物是海水中的主要荧光性 DOM,经 LT-MED 海水淡化装置处理后,5 个荧光区域的溶解性有机物均大幅度减少.

(2)原海水中含有 THMs (Br-THMs) 和 BPs (4-BP),由于该海水中较高浓度 Br⁻ (54.6 mg·L⁻¹)的存在,使得大部分的 DBPs 为 Br-DBPs. 经 LT-MED 海水淡化装置处理后,对沿程生成的 DBPs 去除率为 100%,最终被截留到了浓盐水中.

(3)在 LT-MED 海水淡化氯消毒预处理过程中,会产生多种 DBPs,而浓盐水多采用直接排海的方法,这会引起海洋生物生态风险,因此,在设计海水淡化 LT-MED 工艺时,在保证装置正常运行的前提下,要考虑氯消毒剂等药剂的优化投加和浓盐水的处理与处置问题,以减少 DBPs 给水环境健康和生态平衡带来的风险.

参考文献:

- [1] Ghaffour N, Missimer T M, Amy G L. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: current and future challenges for better water supply sustainability [J]. *Desalination*, 2013, **309**: 197-207.
- [2] Dastgerdi H R, Whittaker P B, Chua H T. New MED based desalination process for low grade waste heat [J]. *Desalination*, 2016, **395**: 57-71.
- [3] Qi C H, Feng H J, Lv Q C, *et al.* Performance study of a pilot-scale low-temperature multi-effect desalination plant [J]. *Applied Energy*, 2014, **135**: 415-422.
- [4] Agus E, Voutchkov N, Sedlak D L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review [J]. *Desalination*, 2009, **237**(1-3): 214-237.
- [5] Agus E, Sedlak D L. Formation and fate of chlorination by-products in reverse osmosis desalination systems [J]. *Water Research*, 2010, **44**(5): 1616-1626.
- [6] Shi H L, Qiang Z M, Adams C. Formation of haloacetic acids, halonitromethanes, bromate and iodate during chlorination and ozonation of seawater and saltwater of marine aquaria systems [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(10): 2485-2492.
- [7] Kim D, Amy G L, Karanfil T. Disinfection by-product formation during seawater desalination: a review [J]. *Water Research*, 2015, **81**: 343-355.
- [8] Borges E P, Lavorante A F, Reis B F D. Determination of bromide ions in seawater using flow system with chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **528**(1): 115-119.
- [9] Heeb M B, Criquet J, Zimmermann-Steffens S G, *et al.* Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds-a

- critical review[J]. *Water Research*, 2014, **48**: 15-42.
- [10] Yang Z, Sun Y X, Ye T, *et al.* Characterization of trihalomethane, haloacetic acid, and haloacetonitrile precursors in a seawater reverse osmosis system[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **576**: 391.
- [11] 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.
- [12] Albaladejo G J, Ros J A, Romero A, *et al.* Effect of bromophenols on the taste and odour of drinking water obtained by seawater desalination in south-eastern Spain [J]. *Desalination*, 2012, **307**: 1-8.
- [13] 陈健, 王长生, 张国占, 等. 紫外线消毒技术在给排水中的应用[J]. *中国给水排水*, 2002, **18**(7): 29-31.
Chen J, Wang C S, Zhang G Z, *et al.* Application of ultraviolet disinfection technology in water and wastewater treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2002, **18**(7): 29-31.
- [14] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [15] EPA 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].
- [16] 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*, 2012, **46**(19): 10624-10631.
- [17] 黄睿, 刘志泉, 闫博引, 等. 基于 EPA 标准开发同步检测饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的方法[J]. *给水排水*, 2016, **42**(5): 32-36.
Huang R, Liu Z Q, Yan B Y, *et al.* Development of a synchronous assay method for trihalomethane and haloacetic acid in drinking water based on EPA standards [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, **42**(5): 32-36.
- [18] EPA Method 552.2, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection[S].
- [19] Xie Y F. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2001, **35**(6): 1599-1602.
- [20] 郭瑶. 水质 卤乙酸类化合物的测定方法研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2011.
- [21] EPA Method 528, Determination of phenols in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S].
- [22] Michałowicz J, Stufka-Olczyk J, Milczarek A, *et al.* Analysis of annual fluctuations in the content of phenol, chlorophenols and their derivatives in chlorinated drinking waters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(7): 1174-1183.
- [23] Han W, Wang S, Huang H L, *et al.* Simultaneous determination of brominated phenols in soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(11): 2306-2312.
- [24] 苗婷婷. 氯及臭氧消毒技术对城市污水水质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
- [25] Hu H Y, Du Y, Wu Q Y, *et al.* Differences in dissolved organic matter between reclaimed water source and drinking water source [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **551-552**: 133-142.
- [26] Chang E E, Lin Y P, Chiang P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs[J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(8): 1029-1034.
- [27] Uyak V, Toroz I. Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(2): 445-451.
- [28] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. *Water Research*, 2004, **38**(6): 1502-1513.
- [29] Yang Y, Komaki Y, Kimura S Y, *et al.* Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(20): 12362-12369.
- [30] Plewa M J, Simmons J E, Richardson S D, *et al.* Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2010, **51**(8-9): 871-878.
- [31] Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D, *et al.* Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(3): 955-961.
- [32] 邵晓晖, 李轶, Wang C S, 等. 操作条件及水质对海水氯消毒过程中消毒副产物生成的影响[J]. *环境工程*, 2016, **34**(3): 6-10, 17.
Tai X H, Li Y, Wang C S, *et al.* Effects of operating conditions and seawater quality on formation of disinfection by-products (DBPs) during chlorination process [J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(3): 6-10, 17.
- [33] 杨哲, 孙迎雪, 石娜, 等. 海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律[J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3706-3714.
Yang Z, Sun Y X, Shi N, *et al.* Formation and variation of brominated disinfection by-products in a combined ultrafiltration and reverse osmosis process for seawater desalination [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3706-3714.
- [34] Zhai X D, Liu J F, Zhu X P. Trihalomethane formation of Macao water supply contaminated by seawater intrusion[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2006, **22**(1): 24-27.
- [35] 张华, 曲久辉, 刘会娟, 等. 中水消毒中溴代副产物在总消毒副产物中的比例及其影响因素[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, **38**(8): 728-736.
Zhang H, Qu J H, Liu H J, *et al.* The proportion of brominated by-products in total disinfection by-products and the influencing factors[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **38**(8): 728-736.
- [36] Zhang H, Qu J H, Liu H J, *et al.* Proportion of bromo-DBPs in total DBPs during reclaimed-water chlorination and its related

- influencing factors[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51**(10): 1000-1008.
- [37] Yang X, Shang C, Huang J C. DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4755-4767.
- [38] Zhang H, Qu J H, Liu H J, *et al.* Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 1433-1438.
- [39] 钱洪智. 不同饮用水源水氯化消毒副产物的特征与风险评价[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [40] Kotterman M, van der Veen I, van Hesseligen J, *et al.* Preliminary study on the occurrence of brominated organic compounds in Dutch marine organisms [J]. *Biomolecular Engineering*, 2003, **20**(4-6): 425-427.
- [41] Haraguchi K, Kotaki Y, Relox Jr J R, *et al.* Monitoring of naturally produced brominated phenoxyphenols and phenoxyanisoles in aquatic plants from the Philippines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**(23): 12385-12391.
- [42] Vetter W, Janussen D. Halogenated natural products in five species of antarctic sponges; compounds with POP-like properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(11): 3889-3895.
- [43] Chung H Y, Ma W C, Ang Jr P O, *et al.* Seasonal variations of bromophenols in brown algae (*Padina arborescens*, *Sargassum siliquastrum*, and *Lobophora variegata*) collected in Hong Kong [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51**(9): 2619-2624.
- [44] Martens D A. Identification of phenolic acid composition of alkali-extracted plants and soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, **66**(4): 1240-1248.
- [45] Vázquez G, Fontenla E, Santos J, *et al.* Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts [J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, **28**(3): 279-285.
- [46] Zhu J, Wang Y, Zeng L. An approach to determination of phenolic compounds in seawater using SPME-GC-MS based on SWCNTs coating [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2016, **15**(4): 655-659.
- [47] Acero J L, Piriou P, von Gunten U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: assessment of taste and odor development[J]. *Water Research*, 2005, **39**(13): 2979-2993.
- [48] Taylor C J L. The effects of biological fouling control at coastal and estuarine power stations [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **53**(1-4): 30-48.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-ni, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-ni, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cao, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)