

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器埋地渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地糙足类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

消毒副产物生成的温度影响和动力学模型

张小璐, 杨宏伟, 王小毛*, 付静, 解跃峰

(清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在水厂和供水管网中, 加氯消毒副产物 (DBPs) 的生成浓度会随着季节转换和水温变化而出现明显波动. 为了探究不同温度条件下 DBP 生成浓度的变化规律, 本研究利用腐殖酸 (HA) 作为有机前体物进行加氯消毒, 参照 DBP 统一生成条件 (uniform formation condition, UFC), 在不同水温下监测 DBP [包括三卤甲烷 (THM) 和卤乙酸 (HAA)] 的生成浓度, 并从动力学角度对该生成反应的机制做出分析, 进而建立初步的浓度预测模型. 结果表明, 对于检测到的 3 种典型 DBPs [三氯甲烷 (CHCl_3)、二氯乙酸 (DCAA) 和三氯乙酸 (TCAA)], 水温升高均能够明显提高其生成速率和最大生成浓度, 其中后者随着温度的升高近似呈指数增长 ($R^2 > 0.90$). 根据一级反应动力学模型对各组温度条件下的 DBP 实测值进行拟合, 得到了较好的相关性 ($R^2 > 0.94$). 为了进一步验证该动力学模型的准确性和可靠性, 在 20℃ 和 30℃ 条件下分别采用该模型对 DBP 的实际生成浓度进行预测, 并与实测值进行比较, 均得到了良好的预测结果. 为定量研究温度对 DBP 生成速率的影响规律, 利用阿伦尼乌斯公式计算得到 CHCl_3 、DCAA 和 TCAA 的表观反应活化能分别为 22.3、25.5 和 40.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 消毒副产物; 水温; 动力学模型; UFC; 速率常数

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-4046-06

Formation of Disinfection By-products: Temperature Effect and Kinetic Modeling

ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, FU Jing, XIE Yue-feng

(State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Water temperature has significant effects on the disinfection by-product (DBP) formation and concentration in many water utilities and distribution systems. To study the temperature effect on the DBP concentration, the uniform formation condition (UFC) test was referred in testing the formation concentration of DBPs [including (trihalomethanes) THMs and (haloacetic acids) HAAs] at different temperatures during chlorination of the humic acid (HA) solution. A kinetic model was consequently proposed to predict DBP concentration during chlorination. Results show that for the three detected DBPs, including chloroform (CHCl_3), dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA), increasing temperature could considerably enhance both the DBP formation rates and the maximum DBP concentrations, where the maximum concentrations increase exponentially with the water temperature ($R^2 > 0.90$). By using the data-processing software Origin, the detected DBP values were fitted using the proposed first order kinetic model, and the result showed a strong correlation for each DBP at various temperatures ($R^2 > 0.94$). The apparent reaction rate constant k was also derived for each DBP. In order to quantify the temperature effect on DBP formation, the Arrhenius Equation was employed to calculate the apparent reaction activation energy for each DBP—22.3, 25.5 and 40.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for CHCl_3 , DCAA and TCAA, respectively. By comparing the model predicted and the detected DBP values at 20 and 30℃, the model showed a strong performance in predicting DBP formation concentrations, which indicated the reliability and validity of this proposed kinetic model.

Key words: disinfection by-products; water temperature; kinetic modeling; uniform formation condition (UFC); rate constant

饮用水中的消毒副产物 (DBPs) 由于其健康风险而在全球范围内引起关注^[1,2]. DBPs 主要包括三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs) 以及卤代酮等等, 其中 THMs 和 HAAs 作为典型的消毒副产物可占总有机卤化物 (TOX) 的 80% 以上^[3]. 目前, 我国最新的饮用水卫生标准已将三氯甲烷 (CHCl_3)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA) 和三氯乙醛等列入了控制指标^[4], 然而在实际操作中, 由于季节转换、水温波动 (5 ~ 25℃) 导致水厂和供水管网中 DBP 的浓度变化给现有标

准的执行带来了困难, 并已引发国内外许多水厂的关注^[5-7]. 例如, 在希腊某水厂的监测结果表明, 夏季 THMs 和 HAAs 总量可达冬季总量的 2 ~ 3 倍^[8]. 此外, 由于 DBP 可以通过皮肤和呼吸道进入人体, 因此其在洗浴和厨房清洗热水 (25 ~ 45℃) 中的生成, 也引起了人们的关注^[9,10].

收稿日期: 2012-02-15; 修订日期: 2012-05-15

基金项目: 国家重点实验室专项基金项目 (11Z01ESPCT)

作者简介: 张小璐 (1984 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为饮用水消毒副产物, E-mail: zhxl-hh@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangxiaomao@tsinghua.edu.cn

目前,关于水温对 DBP 浓度影响的研究还主要集中在定性方面,例如 Westerhoff^[11]发现 THMs 和 HAAs 的总量随着水温上升而增加。但此类研究缺乏系统的定量分析,加之相关的预测模型仍然欠缺,不能够为 DBP 控制提供有效的指导。本研究通过对 HA 加氯消毒后 THM 和 HAA 的生成浓度变化趋势进行监测,来定量分析水温对 DBP 生成浓度的影响,并尝试从动力学角度建立相应的预测模型,以期对 DBP 的控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

本实验所用的所有 4 种 THMs(三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷)、9 种 HAAs(一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、溴氯乙酸、二溴乙酸、二氯一溴乙酸、一氯二溴乙酸、三溴乙酸)的标准溶液、2 种内标溶液(对溴氟苯和 1,2,3-三氯丙烷),均购自西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich,德国)公司。

1.2 实验方法

配制 HA 溶液进行加氯消毒。具体配置方法为:将购置的 HA 药剂(北京东方,中国)溶解于碱性溶液(NaOH, pH = 12.0),配制为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,并通过孔径为 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 的滤膜,置于 4°C 条件下保存。消毒剂采用硼酸盐缓冲的次氯酸钠(NaClO)溶液(pH = 8.0 ± 0.2 ,有效氯浓度 $2700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。实验过程中,参照 DBP 统一生成条件[pH 8.0 ± 0.2 , 24 h 余氯量(1.0 ± 0.4) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$],在多组温度条件下检测 DBP 的生成浓度^[12]。

本实验设置多组温度条件(4°C 、 15°C 、 25°C 、 35°C 和 50°C),在各组温度条件下,先用纯水将 50.4 mL 腐殖酸储备液稀释至 7 L (TOC = $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),置于生化培养箱中($>5 \text{ h}$)使水温达到设定值。待水温稳定后($\pm 0.1^\circ\text{C}$),将溶液迅速分装至 26 个 250 mL 的棕色细口培养瓶中。具体方法为:先将溶液装满培养瓶的 $3/4$,加入消毒剂,立即盖好瓶盖颠倒混合 2 次,然后再将培养瓶顶空装满,立即置于生化培养箱中开始培养。培养时间从 $0 \sim 168 \text{ h}$,每隔一段时间取样测定 DBPs,每个取样时间点采集 2 个平行样。

1.3 分析方法

DBP 的分析方法采用液液萃取(LLE)、气相色谱法(GC, Agilent 7890A, 美国),其中 THMs 的分析方法采用 USEPA 551.1^[13], HAAs 的分析方法采用

USEPA 552.3^[14]。其他各项指标,包括 pH、余氯和 TOC 的测量分别采用 pH 计(Orion 868, 美国)、余氯仪(0.01 L , HACH, 美国)和 TOC 分析仪(TOC-V CPH, Shimadzu, 日本)。

2 结果与讨论

2.1 温度对 DBP 生成浓度的影响

本实验主要检测到了 3 种典型 DBPs,分别为 CHCl_3 、DCAA 和 TCAA,其生成浓度分别如图 1~3 所示。在同一温度条件下,3 种 DBP 的浓度均随着反应时间的增长而增加,并逐渐达到最大值。温度的变化对 DBP 生成浓度的影响比较类似,即温度的升高均能够增加 DBP 的生成速率和最高生成浓度。温度对生成速率的影响具体表现为,生成 50% 最高浓度所需的时间(t_{50})随着温度的升高而依次减小。 CHCl_3 的 t_{50} 在温度为 4°C 、 15°C 、 25°C 、 35°C 和 50°C 时分别为 15、13、12、6 和 4 h, DCAA 为 14、10、7 和 4 h (4°C 由于数据点不足而待定), TCAA 为 23、11、6、3 和 2 h。温度对最高浓度的影响具体表现为, CHCl_3 的最高浓度在 4°C 、 15°C 、 25°C 、 35°C 和 50°C 时分别为 28、57、128、171 和 $307 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DCAA 为 30、43、74 和 $112 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (4°C 待定), TCAA 为 34、55、63、69 和 $98 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

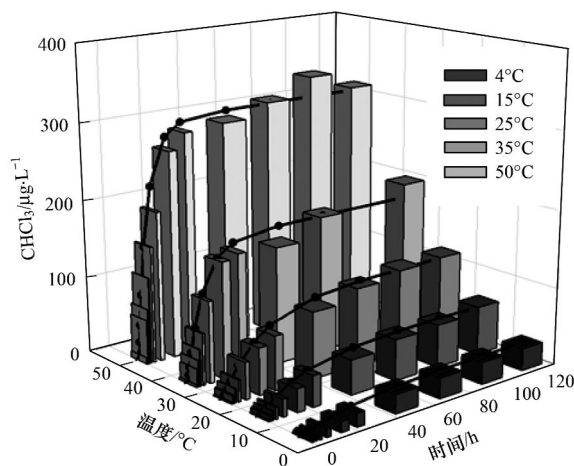


图1 CHCl_3 的浓度随温度的变化曲线

Fig. 1 CHCl_3 formation at different temperatures

目前,我国规定了饮用水中 CHCl_3 的浓度限值为 $60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DCAA 为 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, TCAA 为 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]。在本实验条件下,当水温为 $4 \sim 15^\circ\text{C}$ (春冬季)时, CHCl_3 的生成量不高;而当夏季水温上升至 25°C 甚至更高时,水体中 CHCl_3 的生成浓度将大幅升高。有研究表明,供水管网管壁上黏附的有机物可能作为 CHCl_3 的前体物而导致其在水体中

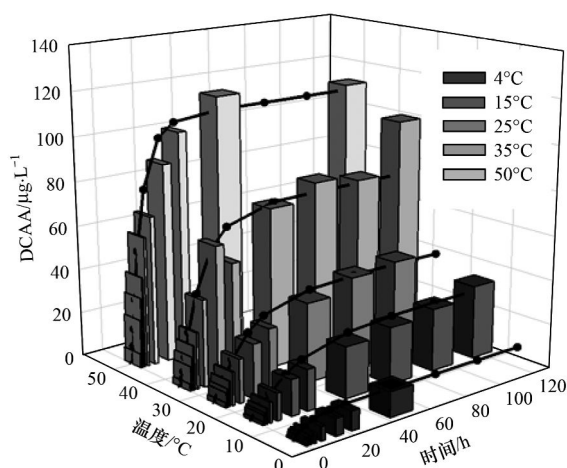


图2 DCAA 的浓度随温度的变化曲线

Fig. 2 DCAA formation at different temperatures

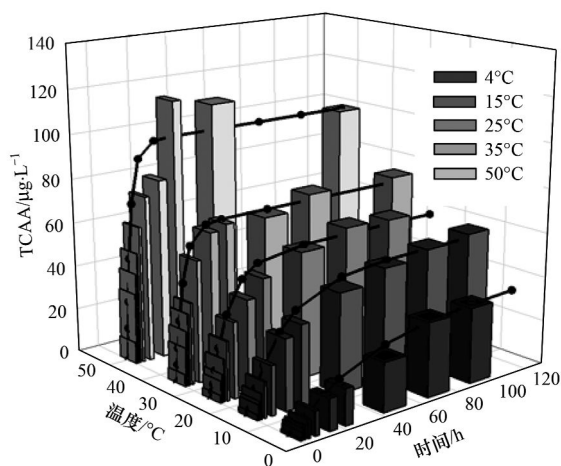


图3 TCAA 的浓度随温度的变化曲线

Fig. 3 TCAA formation at different temperatures

的实际生成浓度更高^[15~17]. 对于 DCAA 和 TCAA, 在常温条件下(4~25℃)的生成量并不高, 而且由于供水管道内壁通常附有生物膜, DCAA 易被生物降解, 因而其实际浓度可能更低^[1]; TCAA 则具有较高的生物稳定性^[1], 且致癌风险更高, 因而得到更多关注^[18,19]. 值得注意的是, 洗浴及厨房清洗用水往往高于 25℃, 此时 CHCl_3 , DCAA 和 TCAA 的生成量较常温下明显升高(图 1~3), 其对人体造成的健康风险不可忽视. 有研究表明, 除了皮肤吸收外, CHCl_3 由于易挥发, 还会通过呼吸进入人体, 带来较高的健康危害^[9,20].

2.2 DBP 生成的动力学模型

DBP 的现场监测分析需要较高的技术和资金支持^[13,14], 因而建立简便可用的 DBP 浓度预测模型可以节省大量时间和资源, 对于 DBP 的控制具有积

极作用. 目前, 已有研究尝试建立 DBP 的浓度模型, 但其中大多数采用数值回归和统计分析手段对 DBP 的监测数据进行归纳总结, 进而建立起经验预测模型^[7,21,22], 而从反应动力学角度出发建立的普遍数值模型相对缺乏. 本研究初步尝试建立适用于不同温度条件的 DBP 生成动力学模型, 从而为水厂和供水管网中 DBP 浓度变化的预测和控制提供参考.

在 DBP 的生成反应中, 氯的反应浓度远大于有机前体物的浓度, 并可视为过量, 故而假设该反应符合准一级反应动力学, 反应速率受有机前体物浓度的控制, 其动力学方程为:

$$-\frac{dc'}{dt} = k'c' = k'(c_0 - \int_0^t dc) \quad (1)$$

式中, c' 为 t 时刻有机前体物的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); c_0 为初始有机前体物的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); k' 为反应速率常数 (h^{-1}).

由于 DBP 的生成量与其对应的有机前体物的消耗量呈比例关系, 因此可以用 DBP 的生成量来反映有机前体物的消耗量, 则方程(1)可转换为:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_m - c) \quad (2)$$

式中, c 为 t 时刻 DBP 的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); k 为反应速率常数 (h^{-1}); c_m 为 DBP 的最大生成浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 对应于公式(1)中有机前体物的最大浓度 c_0 .

将方程(2)积分, 得到 DBP 浓度的预测方程:

$$c = c_m(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

利用 Origin 数据分析软件, 根据方程(3)对各组温度条件下 DBP 生成浓度的实测值进行拟合(图 1~3), 得到了良好的相关性 ($R^2 > 0.90$), 并由此得到各个温度条件下的 DBP 的生成反应速率常数 k , 进而通过 Arrhenius 公式[方程(4)]计算得出各 DBP 生成反应的活化能(图 4).

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

式中, E_a 为反应活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为反应温度 (K); A 为表观频率因子.

由于 DBP 的生成反应涉及一系列复杂的化学过程, 包括平行反应、可逆反应及串联反应等等^[1], 因而此处的活化能为复杂反应的表观活化能. CHCl_3 、DCAA 和 TCAA 生成反应的表观活化能分别为 22.3、25.5 和 40.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明 TCAA 的生成反应速率更容易受温度变化的影响; 而 CHCl_3 和

DCAA 的生成速率受温度的影响比较同步,并相对 TCAA 均较小。

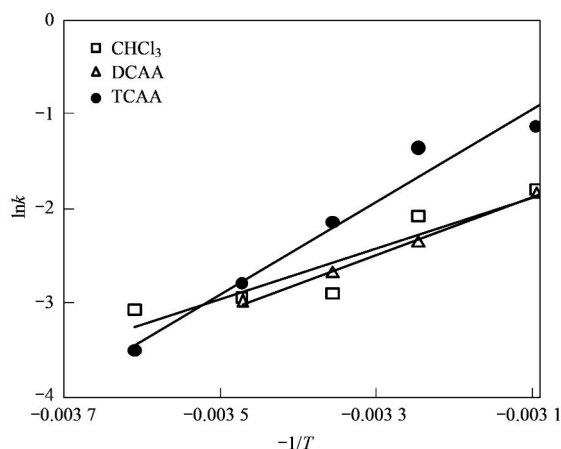


图4 DBP 的反应速率常数与温度的关系

Fig. 4 Reaction rate constants of DBPs at different temperatures

2.3 DBP 生成模型的验证

本研究还发现在 4 ~ 50℃ 范围内, CHCl_3 、DCAA 和 TCAA 的最高生成浓度 c_m 均随着反应温度(℃)的升高近似呈指数增加(图 5, $R^2 > 0.90$). 据此可以预测任一温度条件下(4 ~ 50℃) DBP 的最高生成浓度,并根据上述动力学模型方程(3)对任一时刻的 DBP 生成浓度作出预测. 在 20 和 30℃ 条件下,分别采用该模型对 DBP 的生成浓度进行模拟预测,并与实际监测值进行比较,结果如图 6 所示.

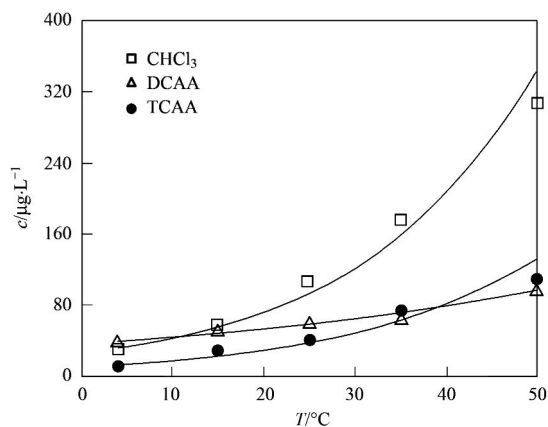


图5 DBP 的最大浓度与温度的关系

Fig. 5 Maximum concentration c_m of each DBP at different temperatures

由图中可以看出,与各取样点的实测值相比,该动力学模型均得到了较好的预测结果. 然而,在反应的最初 2 h 之内,3 种典型 DBPs,尤其是 CHCl_3 和 DCAA 的预测值与实测值之间仍有一定的差距,这可能是由于生成 DBP 的主要反应路径随时间变化

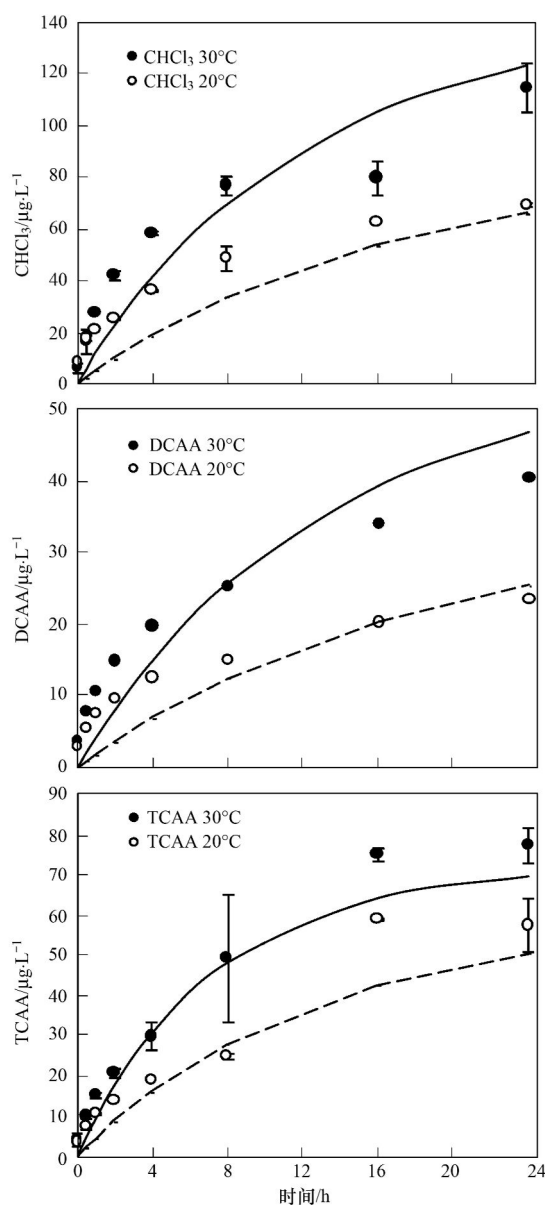


图6 DBP 的模型预测曲线

Fig. 6 Predictive curves and detected concentrations of DBPs at 20°C and 30°C

造成的. CHCl_3 和 DCAA 是较为典型的终端产物,其表观浓度受多种反应路径的影响,其中包括多个由中间消毒副产物进一步反应产生终端产物的过程^[1]. 例如, CHCl_3 可以由多种三氯消毒副产物(如三氯丙酮)水解产生,也可以由多氯中间消毒副产物(如五氯丙酮)分解而来. 有研究表明^[23~26],各个中间消毒副产物的生成速率并不相同,并可能与前体物的性质和相对分子质量有关. 张永吉等^[27]发现相对于相对分子质量大的有机前体物,相对分子质量小的有机物具有更高的卤代活性,与氯反应生成 CHCl_3 的速率更快,例如丙酮可以被快速氯化为

氯化丙酮,其中三氯丙酮在产生后极易水解为 CHCl_3 ^[1],这可能是导致 CHCl_3 在反应最初阶段浓度偏高的重要原因。

3 结论

(1)温度对典型 DBP(CHCl_3 、DCAA 和 TCAA)的生成浓度具有显著影响。温度升高能够明显提高 DBP 的生成速率和最高生成浓度,且 DBP 的最高生成浓度随着温度的升高近似呈指数增长。

(2)采用 HA 作为加氯消毒前体物时,DBP 的生成浓度可以用一级反应动力学模型进行描述,并且在各组温度条件下(4~50℃),该模型的预测值与 DBP 实测值之间具有较好的拟合关系。通过阿伦尼乌斯公式定量研究温度对 DBP 生成速率的影响,结果表明温度对 CHCl_3 和 DCAA 生成速率的影响较为类似,而 TCAA 的生成反应速率则更容易受到温度变化的影响。

(3)本研究建立的 DBP 生成反应动力学模型简便可靠。实验表明该预测模型可以在不同温度条件下对 DBP 的生成浓度进行较好的预测,进而验证了该动力学模型的适用性和可靠性。

(4)本研究结果对评估洗浴和厨房清洗热水中 DBP 的浓度及健康影响具有一定的借鉴意义。

致谢:感谢清华大学环境学院单耀、王昊宇在实验资料 and 数据分析方面提供的帮助,特此致谢!

参考文献:

- [1] Xie Y F. Disinfection byproducts in drinking water: formation, analysis, and control[M]. Washington D C: CRC Press, 2003.
- [2] Wagner E D, Hsu K M, Laguna A. Comparative genotoxicity of nitrosamine drinking water disinfection byproducts in *Salmonella* and mammalian cells[J]. Mutation Research, 2012, **741**(1-2): 109-115.
- [3] Kang J L, Byoung H K, Jee E H, *et al.* A study on the distribution of chlorination byproducts (CBPs) in treated water in Korea[J]. Water Research, 2001, **35**(12): 2861-2872.
- [4] GB 5749-06, 生活饮用水卫生标准[S].
- [5] Brett R W, Calverley R A. A one-year survey of trihalomethane concentration changes within a distribution system[J]. Journal of the American Water Works Association, 1979, **71**(9): 515-520.
- [6] Arora H, LeChevallier M W, Dixon K L. DBP occurrence survey [J]. Journal of the American Water Works Association, 1997, **89**(6): 60-68.
- [7] Golfinopoulos S K, Arhonditsis G B. Multiple regression models: a methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics[J]. Chemosphere, 2002, **47**(9): 1007-1018.
- [8] Golfinopoulos S K. The occurrence of trihalomethanes in the drinking water in Greece[J]. Chemosphere, 2000, **47**(11): 1007-1018.
- [9] Villanueva C M, Gracia-Lavedón E, Ibarluzea J, *et al.* Exposure to trihalomethanes through different water uses and birth weight, small for gestational age, and preterm delivery in Spain[J]. Environmental Health Perspectives, 2011, **119**(2): 1824-1830.
- [10] Backer L C, Ashley D L, Bonin M A, *et al.* Household exposures to drinking water disinfection by-products: whole blood trihalomethane levels [J]. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 2000, **10**(4): 321-326.
- [11] Westerhoff P. Chemistry and treatment of disinfection byproducts in drinking water[J]. Southwest Hydrology, 2006, **5**(6): 20-21.
- [12] Summers R S, Hooper S M, Shukairy H M, *et al.* Assessing DBP yield: uniform formation conditions [J]. Journal of the American Water Works Association, 1996, **88**(6): 80-93.
- [13] USEPA 45268-95, Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[S].
- [14] USEPA 45268-03, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S].
- [15] Brereton J, Mavinic D, Crowe B. Chlorine demand of tuberculated cast iron: impact on trihalomethane formation within distribution systems[A]. In: Proceedings of 1997 CSCE/ASCE Environmental Engineering Conference[C].
- [16] Rossman L A, Brown R A, Singer P C, *et al.* DBP formation kinetics in a simulated distribution system[J]. Water Research, 2001, **35**(14): 3483-3489.
- [17] 刘静, 陈超, 张晓健. 组合氯化消毒工艺的卤代消毒副产物生成特性[J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2538-2542.
- [18] Xie Y F, Zhou H. Biologically active carbon for HAA removal: part II, column study [J]. Journal of American Water Works Association, 2002, **94**(5): 126-134.
- [19] Bull R J, Kopfler F C. Health effects of disinfectants and disinfection by-products [M]. Denver: American Water Works Association Foundation, 1991.
- [20] Bessonneau V, Derbez M, Clément M, *et al.* Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, **215**(1): 76-85.
- [21] Siddiqui M, Amy G, Ozekin K, *et al.* Alternative strategies for removing bromate [J]. Journal of American Water Works Association, 1994, **86**(10): 81-96.
- [22] Rodriguez M J, Sérodes J, Morin M. Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modelling approach [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology, 2000, **49**(2): 57-73.
- [23] Krasner S W, Westerhoff P, Chen B Y, *et al.* Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic

- nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43 (8): 2911-2918.
- [24] Karanfil T, Krasner S W, Westerhoff P, *et al.* Disinfection by-products in drinking water: occurrence, formation, health effects, and control [M]. Washington D C: Oxford University Press, 2008. 80-94.
- [25] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2282-2287.
- [26] 陈超, 张晓健, 朱玲侠, 等. 控制消毒副产物及前体物的优化工艺组合[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 87-94.
- [27] 张永吉, 武道吉, 周玲玲, 等. 腐殖酸特性及其对三卤甲烷形成的影响[J]. 中国给水排水, 2005, 21(1): 14-17.

第二届挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究专辑征稿通知

挥发性有机物污染对生态、环境、健康产生了重要的影响,从国家层面上 VOCs 已经被列为重点控制的污染物,对挥发性有机污染物的减排与控制有着迫切的需求,有关挥发性有机污染的研究已经引起政府、地方、企业和科研人员密切的关注。

为了支持国家挥发性有机污染减排与控制,更好地促进与提高有关我国挥发性有机污染的科学研究的,《环境科学》2011 年出版“挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究”专辑(中国科学院生态环境研究中心郝郑平研究员为专辑的特邀主编)。专辑出版后,引起了极大地反响和关注。

这一年多以来,我国挥发性有机污染的科学研究的取得了一定进步与发展,不断有作者和相关部门希望能继续此专辑的编辑。为了继续支持我国未来 VOCs 减排和控制,进一步促进我国挥发性有机污染 VOCs 研究的发展和深入,《环境科学》计划 2013 年出版第二届挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究专辑(非增刊),邀请中国科学院生态环境研究中心郝郑平研究员为本专辑特邀主编,并开展挥发性有机污染 VOCs 研究优秀论文评选。现诚挚邀请国内外挥发性有机污染 VOCs 研究领域的专家、学者、技术人员踊跃投稿。

征文范围

- 1) 挥发性有机污染(VOCs)的监测与分析
- 2) 挥发性有机污染(VOCs)的排放与特征
- 3) 挥发性有机污染(VOCs)的控制与过程
- 4) 挥发性有机污染(VOCs)的控制技术与设备
- 5) 挥发性有机污染(VOCs)的反应与转化
- 6) 挥发性有机污染(VOCs)的减排模式与政策
- 7) 挥发性有机污染(VOCs)的其它研究内容

征文要求

- 1) 稿件参考《环境科学》已发表论文格式,文章以 Word 文档为附件发送至:hjlx@rcees.ac.cn,电子邮件主题为“VOCs 专辑+文章题目”。《环境科学》已发表文章范文可在网站 www.hjlx.ac.cn 首页点击下载。
- 2) 稿件参考文献后须注明通讯联系人和第一作者详细邮政地址,邮编,电话,手机,电子信箱等。
- 3) 只接受中文投稿文章;综述类文章,导师应为第一作者,不接受第一作者为学生的综述类投稿。
- 4) 特别说明:本专辑不是增刊,而是在《环境科学》2013 年下半年正刊上刊出。

重要日期

论文投稿截止日期:2013 年 7 月 1 日

联系方式

联系人:李老师

地址:北京市海淀区双清路 18 号生态中心《环境科学》编辑部

邮编:100085

电话:010-62941102

传真:010-62849343

E-mail:hjlx@rcees.ac.cn

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbenazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行