

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑菌活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律

杨哲^{1,2}, 孙迎雪^{1*}, 石娜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)

摘要: 研究了海水淡化超滤-反渗透(UF-RO)工艺沿程有机物和溴代消毒副产物(Br-DBPs)变化特征. 该海水中含有较高浓度的 Br^- ($45.6 \sim 50.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和较多的芳香类化合物[比紫外吸收值 SUVA 为 $3.6 \sim 6.0 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$]; 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是海水中主要的荧光特征有机物. UF-RO 工艺进水海水经 NaClO 消毒后, DBPs 的种类和浓度显著增加, 且增加的主要为 Br-DBPs, 其中三溴甲烷(CHBr_3) 占总三卤甲烷(THMs)的 $70.48\% \sim 91.50\%$, 二溴乙酸($\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$) 占总卤乙酸(HAAs)的 $81.14\% \sim 100\%$, 二溴乙腈($\text{C}_2\text{HBr}_2\text{N}$) 占总卤乙腈(HANs)的 $83.77\% \sim 87.45\%$. UF 膜对 THMs、HAAs 和 HANs 的去除率分别为 $36.63\% \sim 40.39\%$ 、 $73.83\% \sim 95.38\%$ 和 100% . RO 膜可以完全去除 HAAs, 但是对 THMs 不能完全去除. 进水海水的抗雌激素活性为 $0.35 \sim 0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯消毒后增加了 $32\% \sim 69\%$. 海水淡化 UF-RO 系统生成的 DBPs 和其他生物毒性物质最终被截留到了 UF 浓水和 RO 浓水中.

关键词: 海水淡化; 反渗透; 有机物; 溴代消毒副产物; 抗雌激素活性

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3706-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.10.019

Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination

YANG Zhe^{1,2}, SUN Ying-xue^{1*}, SHI Na¹, 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)

Abstract: The characteristics of dissolved organic matter (DOM) and brominated disinfection by-products (Br-DBPs) during a seawater desalination ultrafiltration (UF) combined reverse osmosis (RO) process were studied. The seawater contained high level of bromide ion ($45.6 \sim 50.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and aromatic compounds with specific ultraviolet absorbance (SUVA) of $3.6 \sim 6.0 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$. The tryptophan-like aromatic protein, fulvic acid-like and soluble microbial by-product-like were the main fluorescent DOM in the seawater. After pre-chlorination of the seawater, the concentrations of DBPs was significantly increased in the influent of UF, which was dominantly the Br-DBPs. Bromoform (CHBr_3) accounted for $70.48\% \sim 91.50\%$ of total trihalomethanes (THMs), dibromoacetic acid ($\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$) occupied $81.14\% \sim 100\%$ of total haloacetic acids (HAAs) and dibromoacetonitrile ($\text{C}_2\text{HBr}_2\text{N}$) occupied $83.77\% \sim 87.45\%$ of total haloacetonitriles (HANs). The removal efficiency of THMs, HAAs and HANs by the UF membrane was $36.63\% \sim 40.39\%$, $73.83\% \sim 95.38\%$ and 100% , respectively. The RO membrane could completely remove the HAAs, while a little of the THMs was penetrated. The antiestrogenic activity in the seawater was $0.35 \sim 0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which was increased $32\% \sim 69\%$ after the pre-chlorination. The DBPs and other bio-toxic organics which formed during the UF-RO process were finally concentrated in the UF concentrate and RO concentrate.

Key words: seawater desalination; reverse osmosis; organic matter; brominated disinfection by-products; antiestrogenic activity

为缓解淡水资源危机,世界上有许多地方尤其是中东一些缺水国家已广泛采用海水作为饮用水水源. 目前海水淡化已遍及全世界上百个国家和地区,其中约 67% 的淡化水用于市政给水^[1~3]. 海水淡化反渗透(reverse osmosis, RO)技术自 20 世纪 70 年代进入海水淡化市场后,发展十分迅速,现在已经占全世界淡化水总产量的 44%,世界上将近 80% 的海水淡化装置都采用的是 RO 系统^[4]. 为了确保 RO 装置的正常运行和减缓膜污染,RO 系统一般采

用微滤或超滤(MF/UF)作为预处理,且投加多种药剂(如混凝剂、消毒剂、阻垢剂等),以改善进水质,避免膜受到微生物、物理或化学损伤. 但是,RO 系统的预处理消毒剂的使用会导致消毒副产物

收稿日期: 2015-04-20; 修订日期: 2015-05-24

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8142010); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD201304032)

作者简介: 杨哲(1991~),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: 1220549226@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: sunyx@th. btbu. edu. cn

(DBPs)的生成,所生成 DBPs 的种类及其浓度受到海水中溴离子浓度的影响^[5~7].

地球上 99% 的溴元素以 Br⁻ 的形式存在于海水中,一般海水的溴浓度超过 50 mg·L⁻¹^[8],在有氯消毒剂存在的情况下很容易生成消毒副产物. 溴离子会在氯化消毒时生成次溴酸,次溴酸具有强于次氯酸的取代活性,可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)^[9~11]. 而且,海水有机物主要来源于海洋生物代谢、外源输入和大量的藻细胞的分泌物,其消毒副产物前体物不同于饮用水源和城市污水处理厂二级出水. 因此,考察海水淡化 RO 系统沿程溴代消毒副产物变化规律对优化 RO 系统化学药剂的使用和制订 RO 浓水的排放策略具有重要意义. 本研究在分析海水水质特征的基础上,探讨了海水淡化 UF-RO 工艺三卤甲烷类、卤乙酸类和卤乙腈类 Br-DBPs 的沿程变化规律,并应用抗雌激素活性对沿程水质的生物毒性进行了评价.

1 材料与方法

1.1 实验水样

本实验水样取自天津市某实际运行的海水淡化 UF-RO 系统,工艺流程如图 1 所示,进水为天津渤海湾海水,设计处理水量为 206.4 t·d⁻¹ (8.6 t·h⁻¹),产水量为 50 t·d⁻¹,其中 UF 回收率为 91%,RO 回收率为 30%~35%.

该工艺化学药剂主要包括消毒剂、还原剂、阻垢剂,并定期使用清洗剂对膜进行清洗,药剂投加点如图 1 所示,药剂的主要成分、投加浓度、投加周期等情况见表 1. 进水消毒剂和 UF 反冲洗水清洗剂的加药浓度分别为 1~2 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹.

本实验共有 7 个采样点(图 1),分别为进水海水(A)、UF 进水(B)、UF 出水(C)、RO 进水(D)、RO 出水(E)、UF 浓水(F)和 RO 浓水(G). 水样取回实验室后,经 0.22 μm 滤膜过滤以去除悬浮物,过滤后的水样保存在 4℃ 冰箱中用于后续测定.

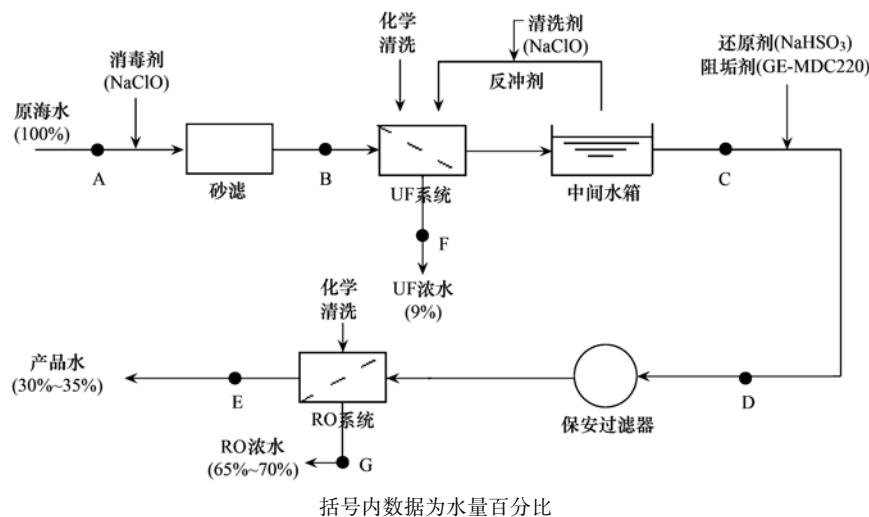


图 1 海水淡化 UF-RO 工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of the seawater desalination UF-RO process

表 1 海水淡化 UF-RO 工艺药剂使用情况

Table 1 Chemical reagents used in the seawater desalination UF-RO process

药剂种类	主要成分		投加方式
进水消毒剂	10% NaClO		连续
UF 反冲洗水清洗剂	10% NaClO		30 min 投加 1 次
还原剂	NaHSO ₃		连续
阻垢剂	有机膦酸盐		连续
UF 在线清洗	2 000 mg·L ⁻¹ NaClO		1~2 月 1 次
	酸洗	1% 柠檬酸	
	碱洗	2 000 mg·L ⁻¹ NaClO 0.1% NaOH	
	酸洗	0.2% HCl 2% 柠檬酸	
RO 清洗	酸洗	0.1% NaOH	3~6 月 1 次
	碱洗	0.025% Na-SDS	

1.2 水质分析方法

溶解性有机碳(DOC)的测定采用 Sievers 5310C(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(NH_3-N)的测定采用 HI96715 型(HANNA,意大利)氨氮浓度测定仪,阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})和阳离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+})的测定分别采用 ICS-2000(DIONEX,美国)和 ICS-1000(DIONEX,美国)型离子色谱, Br^- 的测定采用 $NaClO$ 氧化-碘量法,pH值的测定采用 Mettler Toledo Fe20(Mettler Toledo,瑞士)实验室 pH 计. 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 220~420 nm,间隔 5 nm,发射光波长(emission, E_m)范围 240~600 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. 三维荧光光谱图 5 个区分别代表酪氨酸类芳香族蛋白质(I区)、色氨酸类芳香族蛋白质(II区)、富里酸类有机物(III区)、溶解性微生物代谢产物(IV区)和腐殖酸类有机物(V区)^[12].

1.4 Br-DBPs 的测定

1.4.1 溴代三卤甲烷(Br-THMs)和溴代卤乙腈(Br-HANs)

Br-THMs 和 Br-HANs 的测定采用液液萃取-气相色谱-质谱联用(GC/MS)法^[13,14],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(十氟联苯, $10 \mu g \cdot mL^{-1}$),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 2 次.

测定的三卤甲烷(THMs)包括:三氯甲烷($CHCl_3$)、一溴二氯甲烷($CHCl_2Br$)、二溴一氯甲烷($CHClBr_2$)和三溴甲烷($CHBr_3$). $CHCl_3$ (溶于甲醇, $10.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$)、 $CHCl_2Br$ (溶于甲醇, 0.954

$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、 $CHClBr_2$ (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.

测定的卤乙腈(HANs)包括:一氯乙腈(C_2H_2ClN)、二氯乙腈(C_2HCl_2N)、三氯乙腈(C_2Cl_3N)、一溴一氯乙腈($C_2HBrClN$)、一溴乙腈(C_2H_2BrN)和二溴乙腈(C_2HBr_2N). C_2H_2ClN (纯度 >97%) 和 C_2H_2BrN (纯度 >97%) 购自日本 TCI 公司, $C_2HBrClN$ (溶于丙酮, $1000 \mu g \cdot mL^{-1}$) 和 C_2HCl_2N (溶于丙酮, $5.0 \text{ mg} \cdot mL^{-1}$) 购自美国 AccuStandard 公司, C_2HBr_2N (纯度 97%) 和 C_2Cl_3N (纯度 99%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.

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^[15,16]. 向 50 mL 水样中兑入 30 μL 替代物 2,3-二溴丙酸($20 \mu g \cdot mL^{-1}$),颠倒振荡两次,混匀;加入 2 mL 浓硫酸进行酸化,使 $pH < 0.5$,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($300 \mu g \cdot L^{-1}$),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℃ 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 $150 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 硫酸钠溶液 7 mL,迅速摇匀后移除水相,剩余水相 <0.3 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. 移取上层有机相至自动进样瓶,密封后进行 GC/MS 分析,每个水样重复测定 2 次.

测定的卤乙酸(HAAs)包括:一氯乙酸($ClCH_2CO_2H$)、二氯乙酸(Cl_2CHCO_2H)、三氯乙酸(Cl_3CCO_2H)、一溴乙酸($BrCH_2CO_2H$)、二溴乙酸(Br_2CHCO_2H)、三溴乙酸(Br_3CCO_2H)、一溴一氯乙酸($BrClCHCO_2H$)、二溴一氯乙酸(Br_2ClCCO_2H)和一溴二氯乙酸(Cl_2BrCCO_2H). Cl_2CHCO_2H (溶于 MTBE, $194 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) 和 Cl_3CCO_2H (溶于 MTBE, $137 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) 购自中国计量科学研究院, $ClCH_2CO_2H$ (溶于 MTBE, $1000 \mu g \cdot mL^{-1}$)、 Br_2CHCO_2H (溶于 MTBE, $1000 \mu g \cdot mL^{-1}$) 和 Br_2ClCCO_2H (溶于 MTBE, $100 \mu g \cdot mL^{-1}$) 购自美国 AccuStandard 公司, $BrCH_2CO_2H$ (纯度 98%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer

公司, $\text{Cl}_2\text{BrCCO}_2\text{H}$ (溶于 MTBE, $1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司, $\text{Br}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (纯度 $>97\%$) 和 $\text{BrClCHCO}_2\text{H}$ (纯度 $>97\%$) 购自美国 Alfa 公司.

1.5 抗雌激素活性

1.5.1 样品浓缩

用 $2\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 H_2SO_4 调节水样 ($500\,\text{mL}$) pH 值至 2.0 ± 0.1 , 然后将水样通过 Waters Oasis HLB 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 $5\,\text{min}$. 采用 $10\,\text{mL}$ 甲醇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. 将干燥的残留物溶于 $250\,\mu\text{L}$ 二甲基亚砜 (DMSO) 中得到浓缩 $2\,000$ 倍 (样品的体积/提取物的体积) 的样品用于抗雌激素活性分析.

1.5.2 抗雌激素活性

通过测定水样浓缩样品抑制 E2 的 β -半乳糖苷酶诱导活性的能力来评价浓缩水样的抗雌激素活性, 方法为酵母双杂交 (Two-hybrid) 实验^[17]. 抗雌激素标准化学物质他莫昔芬 (TAM) 作为对照物质, 通过测定不同浓度样品和 TAM 对 β -半乳糖苷酶的抑制率, 得到水样和 TAM 的抗雌激素活性剂量效应曲线, 然后得到以与其抗雌激素活性相当的 TAM 浓度表征的样品的抗雌激素活性, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 海水的水质特征

2.1.1 常规水质特征

UF-RO 工艺进水海水常规水质如表 2 所示, 其 DOC 和 UV_{254} 分别为 $0.8\sim1.4\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.044\sim0.051\,\text{cm}^{-1}$, 比紫外吸收值 SUVA ($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$) 为 $3.6\sim6.0\,\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$. 可见, 海水中含有相对较少的溶解性有机物 (DOM) 和较高的 SUVA. SUVA 为天然有机物芳香度的代表指标, 当 SUVA 值大于 $3\,\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 时, 水中含有较多的疏水性 DOM 和较多的芳香类及双键结构类物质^[18]. 一般污水处理厂二级处理出水的 SUVA 小于 $3\,\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ ^[19~21], 地表水的 SUVA 则在 $1\sim4.5\,\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 的范围内^[22~25], 与城市污水处理二级出水和地表水相比, 海水中含有较多的芳香类有机物.

本研究进水海水的 TDS 为 $33.2\sim33.4\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 为海水中的主要离子, 约占 TDS 的 98.06% ; Br^- 的质量浓度为 $45.6\sim50.9\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在氯消毒时 Br^- 易于被次氯酸 (HOCl) 氧化生成次溴酸 (HOBr), HOBr 的取代活性高于 HOCl , 会与有机物反应生成毒性更高的 Br-DBPs ^[26~31]; 而且在 Br^- 存在的情况下, 活性相对较弱的 DOM 的 DBPs 生成潜能逐步表现出来, 从而导致 THMs 生成量上升^[32].

表 2 海水常规水质指标

Table 2 Seawater samples characteristic parameters

DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}	SUVA / $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$	TDS / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	Cl^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$0.8\sim1.4$	$0.044\sim0.051$	$3.6\sim6.0$	$33.2\sim33.4$	$0.3\sim0.5$	$7.6\sim7.8$	$18\,967.1\sim20\,012.5$
Br^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	K^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
$45.6\sim50.9$	$3\,182.8\sim3\,934.0$	$215.4\sim272.6$	$214.6\sim308.7$	$8\,947.8\sim9\,520.8$	$1\,457.2\sim1\,549.8$	

2.1.2 有机物荧光组分特征

海水中溶解性有机物主要包含色氨酸类芳香族蛋白质 (区域 II)、溶解性微生物代谢产物 (区域 IV) 和富里酸类有机物 (区域 III), 见图 2. 通过对荧光强度体积积分可知, 色氨酸类芳香族蛋白质占 47.17% ; 溶解性微生物代谢产物和富里酸类有机物分别占 17.52% 和 14.22% . 海水中的芳香族蛋白质类物质主要来源于浮游植物和微生物等的残体分解及微生物分泌的胞外酶^[33]; 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^[17,27,34,35].

2.2 UF-RO 系统沿程有机物变化特征

UF-RO 系统沿程 DOC、 UV_{254} 和 SUVA 变化特征如图 3(a)~3(c) 所示. 进水海水的 DOC 在氯消毒后减少了 13.05% , UF 进水 (即砂滤出水) 的 DOC 降为 $0.9\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 同时用于表征 DBPs 前体物的 UV_{254} 和 SUVA 在氯消毒后也分别减少了 20.89% 和 12.79% . 由于 UF-RO 进水端 NaClO 的投加, 使得部分 DOM 氯化生成 DBPs, 而且 Br^- 浓度较高时, 活性较弱的 DOM 也会生成 DBPs^[32]. UF 膜对 DOM 没有去除效果, DOC、 UV_{254} 和 SUVA 在 UF 前后均没有明显变化. 而 RO 装置对 DOC、 UV_{254} 和 SUVA

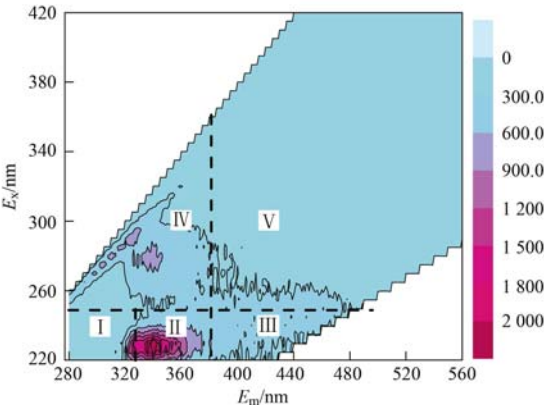


图2 海水有机物三维荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectroscopy of DOM in the seawater

的去除率分别为 79.18%、93.99% 和 71.18%，去除效果显著。

图 3(d) 反映了 UF-RO 沿程主要荧光性 DOM (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) 变化规律。由于色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类有机物均为 DBPs 前体物^[17]，经氯消毒后，色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类有机物的荧光信号分别降低了 6.71% 和 10.97%，与 UV₂₅₄ 和 SUVA 的变化规律一致。UF 装置对这 3 种

荧光性 DOM 没有去除效果，而 RO 装置的去除效果显著，去除率分别为 96.23%、95.71% 和 79.22%。

2.3 UF-RO 沿程 Br-DBPs 变化

2.3.1 Br-THMs

UF-RO 工艺沿程 Br-THMs 变化如图 4 所示。在进水海水中只检出 CHBr₃，质量浓度 < 1.42 μg·L⁻¹，经氯消毒后 UF 进水中的 Br-THMs 的质量浓度急剧上升(为 37.54 ~ 58.09 μg·L⁻¹)，除了已有 CHBr₃ 的质量浓度增加到 34.35 ~ 40.94 μg·L⁻¹，还有 CHCl₂Br 和 CHClBr₂ 生成，质量浓度分别为 0.53 ~ 2.10 μg·L⁻¹ 和 1.09 ~ 16.62 μg·L⁻¹；UF 进水中 CHBr₃ 占总 Br-THMs 的 70.48% ~ 91.50%，是主要的 Br-THMs。

由于海水中表征有机物芳香构造程度的 SUVA 值较高(表 2)，含有大量的芳香类和富里酸类有机物，是生成 THMs 的主要活性成分^[10,34,35]；而且，当 NH₄⁺ 浓度较低时(< 2 mg·L⁻¹)，高浓度的 Br⁻ (45.6 ~ 50.9 mg·L⁻¹) 会被 NaClO 消毒产生的 HOCl 氧化为取代活性更强的 HOBr，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

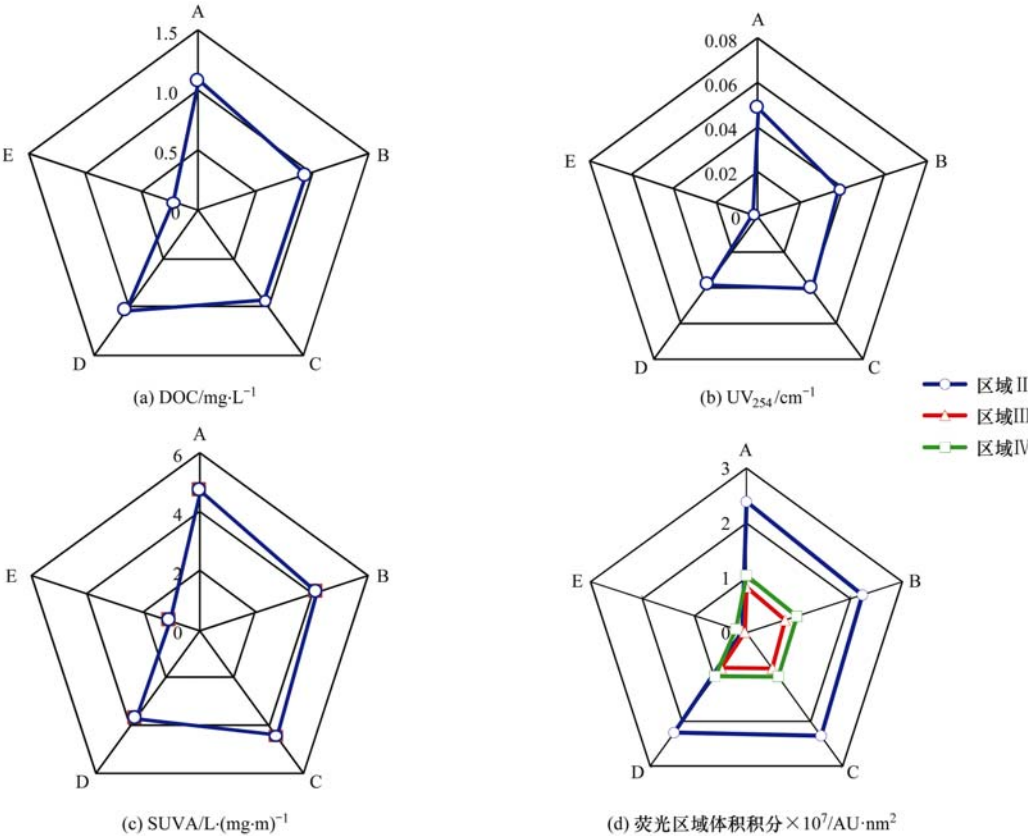
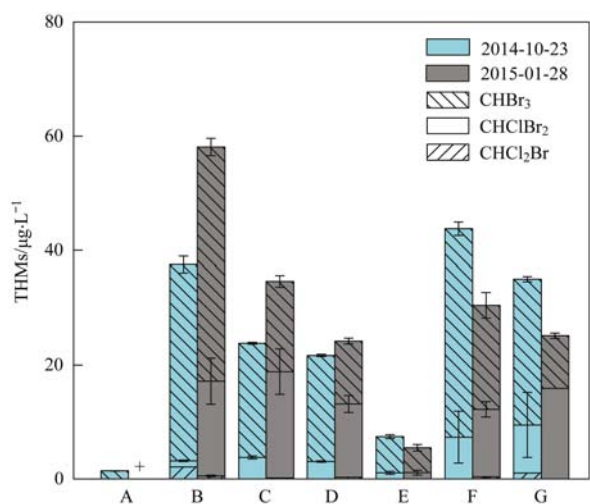


图3 UF-RO 沿程有机物变化特征

Fig. 3 Characteristics of DOM in the UF-RO process

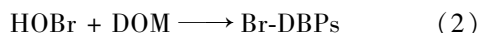


“+”代表未检出,下同

图4 海水淡化 UF-RO 系统的 Br-THMs

Fig. 4 Br-THMs of the seawater desalination UF-RO system

的 Br-DBPs^[10,26,36],相应的反应方程如下:



本研究中海水的 NH_4^+ 浓度为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,因此在 UF-RO 进水端投加 NaClO 后,UF 进水中检测出大量 Br-DBPs;又因为 HOBr 比 HOCl 的取代活性强,溴会首先消耗 DOM 中可取代的位置,所以在 Br^- 浓度较高时,UF 进水中生成的 3 种 THMs 均为 Br-THMs,且其质量浓度顺序为 $\text{CHBr}_3 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHCl}_2\text{Br}$.

UF 出水中 THMs 的质量浓度明显下降,UF 膜过滤对总 THMs 的去除率为 $36.63\% \sim 40.39\%$,其中对 CHCl_2Br 和 CHBr_3 的去除率分别为 $69.81\% \sim 100\%$ 和 $41.72\% \sim 61.41\%$,但是 UF 出水中 CHClBr_2 的质量浓度有所增加.这可能是由于 UF 反冲洗水中投加了 NaClO 的缘故,而且 UF 进水中仍然含有较高浓度的 Br^- ($37.6 \sim 45.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在存在 Br^- 的情况下投加 NaClO 可能使 CHCl_2Br 转化为 CHClBr_2 ,从而导致 CHClBr_2 增加.由于中间水箱出水中还原性脱氯剂 NaHSO_3 的投加,使得 RO 进水中的 CHClBr_2 和 CHBr_3 与 UF 出水相比有所降低^[37~40],分别减少了 $19.36\% \sim 31.23\%$ 和 $7.09\% \sim 30.32\%$.

RO 膜对 CHClBr_2 和 CHBr_3 的去除率分别为 $64.80\% \sim 91.36\%$ 和 $60.49\% \sim 65.81\%$,对 CHCl_2Br 的去除率则达到了 100% .但是,RO 出水中少量的 CHClBr_2 和 CHBr_3 检出,质量浓度分别为 $1.07 \sim 1.11 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.35 \sim 6.36 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$,其含

量低于文献[41]中规定的 THMs 质量浓度限值 ($\text{CHClBr}_2 < 100 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CHBr}_3 < 100 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$).

在进水海水和 UF-RO 工艺氯化预处理过程中生成的 THMs 最终被截流到了 UF 浓水和 RO 浓水中,质量浓度分别为 $30.43 \sim 43.78 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25.12 \sim 35.02 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$,是海水中本底 THMs 的 $25 \sim 31$ 倍,且均为 Br-THMs.

2.3.2 Br-HAAs

UF-RO 工艺沿程 Br-HAAs 变化如图 5 所示.进水海水中只检出 $\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$,质量浓度 $< 0.92 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$,经氯消毒后 UF 进水(即砂滤出水)中的 HAAs 的质量浓度和种类明显增加,质量浓度增加到 $6.28 \sim 24.65 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$;其中除了已检出的 $\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ 的质量浓度增加为 $6.28 \sim 20.00 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ (占 $81.14\% \sim 100\%$),还生成了新的 $\text{BrClCHCO}_2\text{H}$,质量浓度 $< 4.65 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$.在氯消毒过程中,海水中的 Br^- 被 HOCl 氧化为 HOBr,HOBr 的取代活性高于 HOCl,会首先与 DOM 反应生成 Br-HAAs,所以 UF 进水中只检测出 Br-HAAs (包括 $\text{BrClCHCO}_2\text{H}$ 和 $\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$);与 Br-THMs 相比,Br-HAAs 的生成量较低,这是因为 Br-THMs 的生成比 Br-HAAs 更容易^[42,43].

UF 膜对 $\text{BrClCHCO}_2\text{H}$ 和 $\text{Br}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ 的去除率分别为 100% 和 $73.95\% \sim 95.38\%$,但是 UF 出水中检测出了新的氯代卤乙酸(Cl-HAAs): $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$,质量浓度 $< 1.24 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$.由此可见虽然 HOBr 的取代活性高于 HOCl,但是 HOBr 和 HOCl 存在竞争的关系^[42],当投加的 NaClO 浓度较高时 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),仍然会有少量的氯代消毒副产物生成.

RO 出水中未检出 HAAs,RO 膜对 HAAs 的去

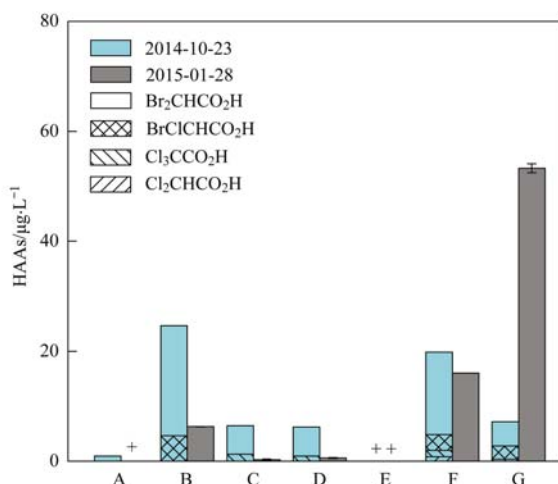


图5 海水淡化 UF-RO 系统的 Br-HAAs

Fig. 5 Br-HAAs of the seawater desalination UF-RO system

除率达到 100%。进水海水和 UF-RO 工艺氯化预处理过程中生成的 HAAs 最终被截流到了 UF 浓水和 RO 浓水中,质量浓度分别为 $16.02 \sim 19.84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.17 \sim 53.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,是海水中本底 HAAs 浓度的 8 ~ 22 倍,且 Br-HAAs 占总 HAAs 的 89.97% ~ 100%,Cl-HAAs 的浓度小于总 HAAs 的 10.03%。

2.3.3 Br-HANs

UF-RO 工艺沿程 Br-HANs 变化如图 6 所示。进水海水中未检测出 Br-HANs,但是在氯消毒后,UF 进水中检测出 C_2HBrClN 和 $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{N}$,质量浓度分别为 $0.62 \sim 0.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.20 \sim 4.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,且 $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{N}$ 占 83.77% ~ 87.45%,是主要的 Br-HANs。氨基酸和腐殖质等含氮有机物是 HANs 前体物^[44~47],因此,海水中的色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类含氮有机物在氯消毒过程中会生成 Br-HANs^[48],这与海水经氯消毒后色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类物质的荧光峰强度降低的现象相一致。

UF 出水中未检出 Br-HANs,UF 膜对 Br-HANs 的去除率达到 100%。UF-RO 工艺氯化预处理过程中生成的 HANs 最终被截留到了 UF 浓水中,质量浓度为 $3.18 \sim 6.60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

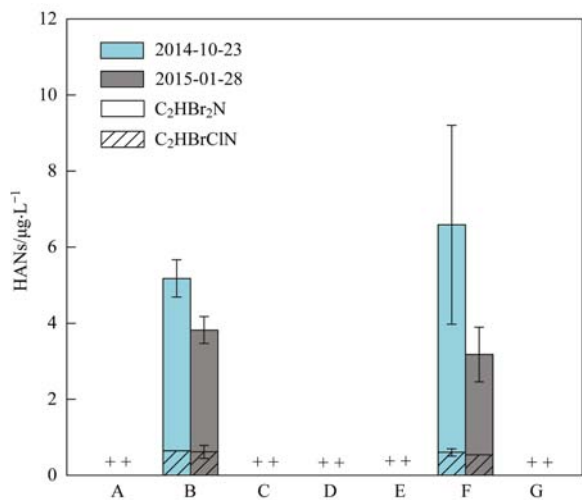


图 6 海水淡化 UF-RO 系统的 Br-HANs

Fig. 6 Br-HANs of the seawater desalination UF-RO system

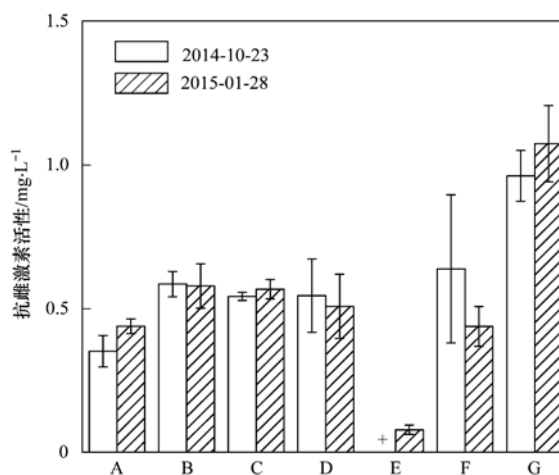
2.4 UF-RO 沿程抗雌激素活性变化

海水淡化 UF-RO 工艺沿程抗雌激素活性变化如图 7 所示。进水海水的抗雌激素活性为 $0.35 \sim 0.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经氯消毒后,检测到 UF 进水中的抗雌激素活性为 $0.58 \sim 0.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,增加了 31.82% ~ 68.57%。由海水的三维荧光光谱可知,色氨酸类芳香族蛋白质和富里酸类有机物是主要荧光物质。

在氯消毒过程中,芳香族蛋白质和富里酸类物质会与 NaClO 反应生成具有抗雌激素活性的 DBPs,是引起海水氯消毒后抗雌激素活性显著上升的重要有机物^[17];同时海水中高浓度 Br^- ($45.6 \sim 50.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的存在会导致生成的 DBPs 具有更高的抗雌激素活性^[20],这也是海水氯消毒后抗雌激素活性显著升高的重要原因。

UF 出水的抗雌激素活性为 $0.54 \sim 0.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与 UF 进水相比没有明显变化,说明 UF 膜对抗雌激素活性基本没有去除效果。RO 进水的抗雌激素活性为 $0.51 \sim 0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,RO 出水的抗雌激素活性小于 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,RO 膜对抗雌激素活性的去除率为 84.31% ~ 100%。RO 出水的抗雌激素活性可能来自于受污染海水本身而未能被 RO 膜去除,也有可能是消毒过程中生成的 DBPs 所导致的,例如 NaClO 会与海水中的溶解性有机含氮化合物反应生成亚硝基二甲胺和卤代硝基甲烷等 DBPs,它们具有更强的毒性作用,且难以被 RO 膜完全去除^[31,48~50]。

RO 浓水的抗雌激素活性为 $0.96 \sim 1.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是 RO 进水的 1.75 ~ 2.28 倍,是进水海水的 2.43 ~ 2.74 倍。一般污水处理厂二级处理出水的抗雌激素活性为 $0.17 \sim 2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20,50,51],RO 浓水的抗雌激素活性与二级出水相似,直接排放会对水生生态环境造成危害。



被测水样浓缩 2 000 倍

图 7 UF-RO 系统沿程抗雌激素活性变化

Fig. 7 Changes in the antiestrogenic activity during UF-RO system

3 结论

(1) 与二级出水和地表水相比,海水淡化 UF-RO 工艺进水海水中含有较多的芳香类化合物

(SUVA 为 $3.6 \sim 6.0 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$), 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。进水海水经 NaClO 消毒后, UF 进水(即砂滤出水)中 THMs、HAAs 和 HANs 的种类和浓度显著增加; 由于海水中较高浓度 Br^- ($45.6 \sim 50.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的存在, 使得在 UF 进水中检出的 DBPs 均为 Br-DBPs。同时, 进水海水的抗雌激素活性经氯消毒后增加了 $31.82\% \sim 68.57\%$ 。UF-RO 系统生成的 DBPs 和其他生物毒性物质最终被截留到了 UF 浓水和 RO 浓水中, RO 浓水的抗雌激素活性是进水海水的 $2.43 \sim 2.74$ 倍。

(2) 海水淡化 UF-RO 系统 DBPs 和抗雌激素活性的增加均与海水中高浓度的 Br^- 有关, 因此, 建议在设计海水淡化 RO 系统时, 考虑增加适当的预处理系统来去除海水中存在的 Br^- , 并关注 UF 浓水和 RO 浓水的处理与处置问题, 减少 Br-DBPs 给水环境健康和生态平衡带来的风险。

参考文献:

- [1] Fritzmann C, Löwenberg J, Wintgens T, *et al.* State-of-the-art of reverse osmosis desalination[J]. *Desalination*, 2007, **216**(1-3): 1-76.
- [2] Kloppmann W, Vengosh A, Guerrot C, *et al.* Isotope and ion selectivity in reverse osmosis desalination: geochemical tracers for man-made freshwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(13): 4723-4731.
- [3] Darwish M, Hassabou A H, Shomar B. Using seawater reverse osmosis (SWRO) desalting system for less environmental impacts in Qatar[J]. *Desalination*, 2013, **309**: 113-124.
- [4] Morillo J, Usero J, Rosado D, *et al.* Comparative study of brine management technologies for desalination plants [J]. *Desalination*, 2014, **336**: 32-49.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Borges E P, Lavorante A F, dos Reis B F. Determination of bromide ions in seawater using flow system with chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **528**(1): 115-119.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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 & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [13] 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].
- [14] 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.
- [15] 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].
- [16] Xie Y F. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2001, **35**(6): 1599-1602.
- [17] Wu Q Y, Hu H Y, Zhao X, *et al.* Effect of chlorination on the estrogenic/antiestrogenic activities of biologically treated wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(13): 4940-4945.
- [18] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants [J]. *Water Science and Technology*, 1993, **27**(11): 21-35.
- [19] Tang F, Hu H Y, Sun L J, *et al.* Fouling of reverse osmosis membrane for municipal wastewater reclamation: autopsy results from a full-scale plant[J]. *Desalination*, 2014, **349**: 73-79.
- [20] Wu Q Y, Tang X, Huang H, *et al.* Antiestrogenic activity and related disinfection by-product formation induced by bromide during chlorine disinfection of sewage secondary effluent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **273**: 280-286.
- [21] Huang H, Wu Q Y, Tang X, *et al.* Formation of haloacetonitriles and haloacetamides during chlorination of pure culture bacteria[J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(4): 375-381.
- [22] Uzun H, Kim D, Karanfil T. Seasonal and temporal patterns of NDMA formation potentials in surface waters [J]. *Water Research*, 2015, **69**: 162-172.
- [23] Li A Z, Zhao X, Mao R, *et al.* Characterization of dissolved organic matter from surface waters with low to high dissolved organic carbon and the related disinfection byproduct formation potential[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **271**: 228-235.
- [24] Xue C H, Wang Q, Chu W H, *et al.* The impact of changes in

- source water quality on trihalomethane and haloacetonitrile formation in chlorinated drinking water [J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 251-255.
- [25] Sirivedhin T, Gray K A. 2. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters [J]. *Water Research*, 2005, **39** (6): 1025-1036.
- [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] Liang L, Singer P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (13): 2920-2928.
- [33] 吴琳琳, 樊雄, 张薛, 等. 渤海湾膜法海水淡化的中试研究 [J]. *水处理技术*, 2013, **39** (5): 104-107.
- [34] Boyce S D, Hornig J F. Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17** (4): 202-211.
- [35] Norwood D L, Christman R F, Hatcher P G. Structural characterization of aquatic humic material. 2. phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, **21** (8): 791-798.
- [36] Duong H A, Berg M, Hoang M H, *et al.* Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam [J]. *Water Research*, 2003, **37** (13): 3242-3252.
- [37] Le Roux J, Nada N, Khan M T, *et al.* Tracing disinfection byproducts in full-scale desalination plants [J]. *Desalination*, 2015, **359**: 141-148.
- [38] 魏杰, 王丽莎, 宁大亮, 等. 脱氯对降低消毒污水致生物毒性的作用 [J]. *中国给水排水*, 2004, **20** (4): 16-19.
- [39] Wu Q Y, Li Y, Hu H Y, *et al.* Removal of genotoxicity in chlorinated secondary effluent of a domestic wastewater treatment plant during dechlorination [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19** (1): 1-7.
- [40] Li X C, Ma J, Liu G F, *et al.* Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (13): 7342-7349.
- [41] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S].
- [42] 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.
- [43] Yang X, Shang C, Huang J C. DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater [J]. *Water Research*, 2005, **39** (19): 4755-4767.
- [44] Ueno H, Moto T, Sayato Y, *et al.* Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from kynurenine [J]. *Chemosphere*, 1996, **33** (8): 1425-1433.
- [45] 王超, 胡洪营, 王丽莎, 等. 典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究 [J]. *中国给水排水*, 2006, **22** (15): 9-12.
- [46] Oliver B G. Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17** (2): 80-83.
- [47] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24** (11): 1655-1664.
- [48] 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.
- [49] 徐倩, 徐斌, 覃操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (7): 1967-1973.
- [50] Tang X, Wu Q Y, Zhao X, *et al.* Transformation of anti-estrogenic-activity related dissolved organic matter in secondary effluents during ozonation [J]. *Water Research*, 2014, **48**: 605-612.
- [51] Tang X, Wu Q Y, Huang H, *et al.* Removal potential of anti-estrogenic activity in secondary effluents by coagulation [J]. *Chemosphere*, 2013, **93** (10): 2562-2567.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

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.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行