ISSN 1000-0054 清华大学学报（自然科学版） 2014 年 第 54 卷 第 5 期 10/24
CN 11-2223/N J Tsinghua Univ (Sci & Technol), 2014, Vol. 54, No. 5 607-612

O_3-BAC 工艺对含溴水体消毒副产物生成势的影响

杨宏伟[1]， 王昊宇[1]， 刘云霞[2]， 刘文君[1]， 杨少霞[2]

（1. 清华大学 环境学院，北京 100084；2. 华北电力大学 可再生能源学院，北京 102206）

摘　要： 该文主要研究了含溴水体在经过臭氧-生物活性炭（O_3-BAC）工艺处理前后消毒副产物生成势的变化。通过加氯培养测定三卤甲烷（THMs）和卤乙酸（HAAs）的生成势。结果表明：进水经过臭氧-生物活性炭系统处理后，总三卤甲烷（TTHM）和 9 种卤乙酸（HAA9）的生成势均降低了 20 μg/L 左右，抑制率在 30% 以上。其中，主要去除的是一些含氯的消毒副产物如三氯甲烷、二氯乙酸和三氯乙酸的前体物。当原水中含有高质量浓度的 Br^- 时，臭氧化可能会导致含溴消毒副产物（如三溴甲烷、一溴乙酸和二溴乙酸）占总消毒副产物的分配比例升高。同时，研究表明：活性炭对于溴代副产物（Br-DBPs）前体物的去除效果低于氯代副产物（Cl-DBPs），因此在经过 O_3-BAC 工艺处理后，消毒副产物生成势中，溴代产物所占分配比例进一步增加。

关键词： 臭氧（O_3）；生物活性炭（BAC）；三卤甲烷（THMs）；卤乙酸（HAAs）；溴

中图分类号： TU 991.2　　**文献标志码：** A

文章编号： 1000-0054(2014)05-0607-06

Ozone-biological activated carbon treatment of DBP in high-bromide water

YANG Hongwei[1], WANG Haoyu[1],
LIU Yunxia[2], LIU Wenjun[1], YANG Shaoxia[2]

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Renewable Energy School, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The disinfection by-product (DBP) formation of high-bromide water was evaluated before and after ozone and biological activated carbon (O_3-BAC) treatment. The objective is to remove trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) formed by adding chlorine. The results showed that the O_3-BAC treatment reduced the total trihalomethanes (TTHM) and nine haloacetic acid (HAA9) by 20 μg/L. The inhibitory rate was above 30%. Precursors of chloro-byproducts (Cl-DBPs) like chloroform, dichloroacetic acid and tichloroacetic acid were also removed. Chloriation of high-bromide water increases the proportion of bromo-byproducts (Br-DBPs) such as bromform, bromoacetic acid and dibromoacetic acid after the pre-ozonation. The BAC treatment reduces the Br-DBP less than that of Cl-DBPs, which resulted in further increases of the Br-DBP proportion.

Key words: ozone (O_3); biological activated carbon (BAC); trihalomethanes (THMs); haloacetic acid (HAAs); bromide

臭氧-生物活性炭（O_3-BAC）联用处理工艺是一种广泛应用的饮用水深度处理技术。原水先经过臭氧氧化，O_3 对原水中有机物进行降解，将水中大部分的有机物分解为小分子状态，提高了有机物的可生化性[1]。活性炭可以吸附水中的有机物，这其中包括一些消毒副产物（DBPs）的前体物。因此，臭氧-生物活性炭工艺相比于传统工艺具有很大的优势，它可以大量提高有机物去除效率，同时对浊度、色度和嗅味物质也有较好的处理效果。

臭氧在饮用水消毒领域已得到广泛运用。von Gunten 等对臭氧消毒的机理和消毒副产物的产生情况有深入的研究[2-3]，但目前对于国内外臭氧和氯消毒同时使用后消毒副产物的产生情况却鲜有研究。臭氧-活性炭对主要有机消毒副产物三卤甲烷（THMs）和卤乙酸（HAAs）的生成有很好的控制作用。其中，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（$CHBr_3$）这 4 种，HAAs 包括一氯乙酸（MCAA）、一溴乙酸（MBAA）、二氯乙酸（DCAA）、三氯乙酸（TCAA）、二溴乙酸（DBAA）、一溴一氯乙酸（BCAA）、一溴二氯乙酸（BDCAA）、二溴一氯乙酸（CDBAA）和三溴乙酸（TBAA）这 9 种。臭氧-生物活性炭工艺对这些后续生成的消毒

收稿日期： 2012-05-08

基金项目： 国家自然科学基金重大项目资助（51290284）；
国家自然科学基金面上项目资助（51278269）

作者简介： 杨宏伟（1975—），男（汉），浙江，副教授。
E-mail: yanghw@mail.tsinghua.edu.cn

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

副产物的产量和分配有一定的影响。

单独臭氧化一般并不作为控制 DBPs 的主要工艺,但有研究表明经臭氧处理后 DBPs 会有所降低,此过程中总有机碳(TOC)基本不发生改变,DBPs 的降低主要是因为臭氧改变了水中天然有机物(NOM)的性质[4]。一方面,由于卤代消毒副产物的前体物主要是一些酚类物质,这部分物质易于和臭氧发生反应,一部分消毒副产物前体物因此得到了降解[5]。另一方面,通过臭氧作用,一部分疏水性的天然有机物(NOM)转变成为亲水性物质[6]。相对而言,疏水性有机物比亲水性有机物更容易转化生成氯代消毒副产物(Cl-DBPs)[7]。

BAC 和臭氧的作用机理不同,对于消毒副产物生成势的去除主要依赖物理吸附和生物降解作用直接降低水中的 TOC,去除水中的 NOM。由于不同消毒副产物的前体物性质不同,BAC 对于它们的去除效果也会有所差异。因此在经过 BAC 处理后,各种三卤甲烷和卤乙酸生成的比例分配会进一步发生变化,但在这方面却极少有人研究和提及。当原水中含有较高浓度的 Br^- 时,卤代消毒副产物的生成和分配就会产生很大的变化。在含溴水消毒过程中,溴代消毒副产物(Br-DBPs)占有机消毒副产物的 90%左右[8]。有研究表明,溴更易和小分子亲水性基团反应,而氯更易与大分子疏水性基团反应,因此臭氧氧化一定程度上会增加溴代副产物的分配比例[9]。同时,大部分的 Br-DBPs 普遍比相应的 Cl-DBPs 具有更高的毒性[10]。然而,目前溴代有机消毒副产物并未作为一个独立的问题引起广泛的关注。

本研究主要针对臭氧-生物活性炭工艺处理后三卤甲烷和卤乙酸生成和分配的变化情况,研究臭氧投加质量浓度对 Br-DBPs 和 Cl-DBPs 分配比例的影响,并分析含溴水经臭氧-生物活性炭工艺处理后 THMs 和 HAAs 生成势的变化规律。

1 材料和方法

1.1 原水水源

实验采用黄河下游某给水厂的处理系统,水体中的 Br^- 质量浓度为 120～150 μg/L,美国和欧洲国家通常认为 Br^- 质量浓度超过 100 μg/L 的水体为高溴水。该水厂采用臭氧-生物活性炭深度处理工艺,取臭氧接触池进水(原水)、臭氧接触池出水和生物活性炭池出水进行分析。原水的水质如表 1 所示,给水厂的工艺流程如图 1 所示。

表 1 原水水质状况

指标	平均值	范围
pH	7.9	7.6～8.5
Br^-/(μg·L^{-1})	135	120～150
COD_{Mn}/(mg·L^{-1})	2.4	2.2～3.1
UV_{254}/(cm^{-1})	0.047	0.039～0.053
DOC/(mg·L^{-1})	2.51	2.24～2.68
碱度/(mg·L^{-1},以 $CaCO_3$ 计)	174	167～183
NH_3－N/(mg·L^{-1})	0.15	0.05～0.23

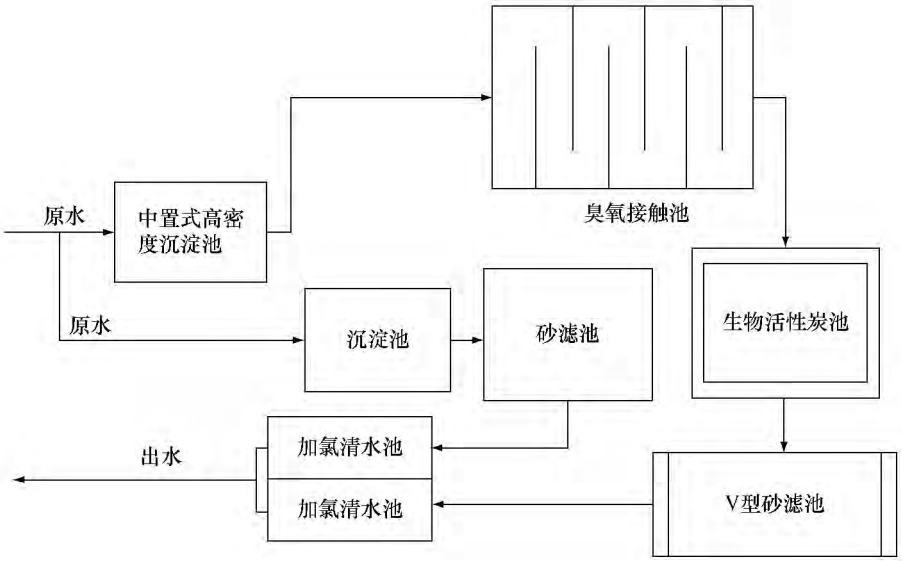

图 1 给水厂工艺流程图

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 化学药品

次氯酸钠、硼酸、氢氧化钠、硫酸、硫酸钠、碳酸氢钠均为分析纯。抗坏血酸从 Sigma 公司（St. Louis，USA）订购，甲基叔丁基醚（MTBE）溶液从 Fisher 公司（Fair Lawn，USA）订购，N，N-二乙基对苯二胺（DPD）试剂从 Hach 公司（Loveland，USA）订购；三卤甲烷（THMs）和卤乙酸（HAAs）的标准样品均从 Supelco 公司（Bellefonto，USA）订购。超纯水由 Millipore 高纯水仪制备。

1.3 仪器及分析方法

三卤甲烷和卤乙酸生成势测定中的加氯培养方法均采用 UFC 培养法[11]。培养结束后立即加入抗坏血酸消除残余自由氯。

自由氯的测定以 Hach 余氯测定仪（Pocket Colorimeter™ Ⅱ）采用 DPD 分光光度法进行测定。

THMs 和 HAAs 的浓度分别采用 USEPA 551.1[12] 和 USEPA 552.3[13] 方法测定。仪器均采用气相色谱（Agilent 7890A，USA），配 ECD 电子捕获检测器。三卤甲烷采用毛细管柱：DB-1701（30 m×0.25 mm×0.25 μm），升温程序为：初始温度 40 ℃ 维持 10 min，然后以 2.5 ℃/min 升至 65 ℃，10℃/min 升至 85 ℃，再以 20 ℃/min 升至 205 ℃，维持 7 min。卤乙酸采用毛细管柱 DB-1（30 m×0.25 mm×1.0 μm），升温程序为：初始温度 35 ℃维持 22 min，以 10 ℃/min 升至 145 ℃维持 2 min，再以 20 ℃/min 升至 225 ℃维持 1 min。

2 结果和讨论

2.1 对三卤甲烷生成和分配的影响

本实验研究了在 3 种不同质量浓度（1.0、1.5、2.0 mg/L）的臭氧投加情况下臭氧-生物活性炭工艺对三卤甲烷（THMs）生成的影响。图 2 是三卤甲烷（THMs）的生成和分配情况，其中图 2a 为臭氧投加质量浓度对总三卤甲烷（TTHM）产量的影响，而图 2b 为在 1 mg/L 臭氧投加质量浓度下 4 种三卤甲烷分配随工艺流程的变化情况。

原水中 TTHM 生成势浓度为 55～65 μg/L，从图 2a 可以看出，TTHM 生成势质量浓度在经过 O_3 处理后有所降低。在臭氧投加质量浓度为 1.0、1.5、2.0 mg/L 时，出水中 TTHM 生成势质量浓度相对于原水分别降低了大约 5.0、9.6、8.5 μg/L。这表明臭氧对于三卤甲烷生成势有一定的去除能力，而且在一定程度上加大臭氧投加质量浓度对其

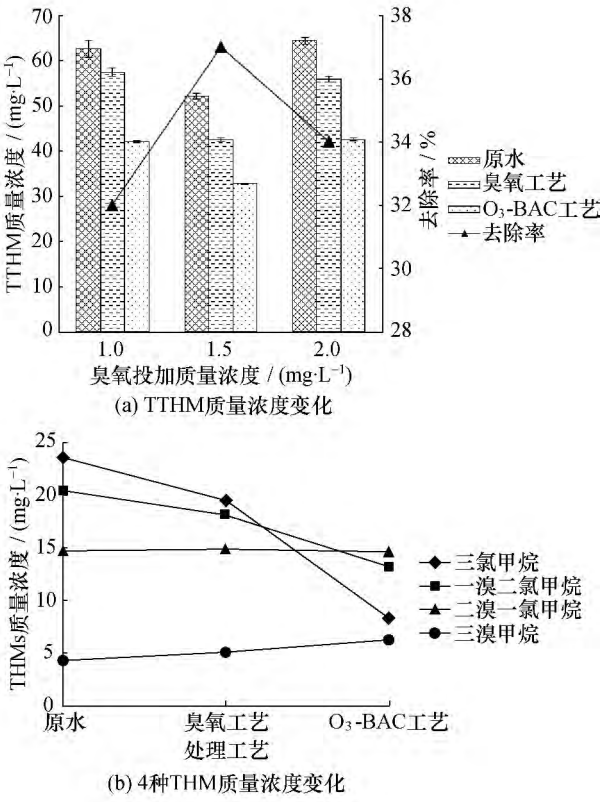

图 2 三卤甲烷的生成和分配情况

去除效率提高作用不明显。这个结果和国外的一些研究是十分吻合的，即在臭氧化后 TTHM 生成势会有所降低[14]。由于臭氧化后 TOC 质量浓度几乎未发生变化，因此 TTHM 生成势的降低主要是由于水中天然有机物（NOM）的结构发生了改变，导致三卤甲烷生成前体物的降低。此外，在经过生物活性炭处理后，TTHM 生成势与臭氧化处理后相比有了进一步的降低，约 15 μg/L 左右，这主要是由于活性炭颗粒对三卤甲烷前体物的吸附和降解作用。整个臭氧-生物活性炭系统对于总三卤甲烷生成势去除率在 35% 左右，而 O_3 投加质量浓度对去除率的影响并不明显。

经过处理后的 4 种三卤甲烷生成分配比例发生了明显的变化。以 O_3 投加质量浓度为 1 mg/L 为例，图 2b 反映了系统在常规运行条件下 4 种三卤甲烷生成质量浓度在各工艺条件出水中的变化情况。系统对 4 种三卤甲烷生成势的抑制效率从高到低依次为 $CHCl_3$、$CHBrCl_2$、$CHBr_2Cl$、$CHBr_3$。在经过臭氧-生物活性炭处理后，$CHCl_3$ 和 $CHBrCl_2$ 生成质量浓度降低十分明显，而 $CHBr_2Cl$ 和 $CHBr_3$ 的质量浓度则没有明显的降低。其中，经过臭氧处理后 $CHCl_3$ 和 $CHBrCl_2$ 生成质量浓度分别降低了约 4 μg/L 和 2 μg/L，在经过生物活性炭处理后又分别

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

降低了约 11 μg/L 和 5 μg/L。而 $CHBr_2Cl$ 和 $CHBr_3$ 的生成质量浓度几乎没有变化，$CHBr_3$ 略有上升。当臭氧投加质量浓度为 1.5 mg/L 和 2.5 mg/L 时也有相同的变化趋势。有研究表明即使在不加氯消毒的情况下，O_3 氧化也会造成少量 $CHBr_3$ 的生成，这主要是由于臭氧氧化 Br^- 产生的 HOBr/OBr^- 与 NOM 反应的结果[15]。因此可知在此条件下 TTHM 生成势的降低主要是由于三氯和二氯代 THMs 生成质量浓度的减少，显然臭氧-生物活性炭对于氯代三卤甲烷(Cl-THMs)生成势的抑制效果要高于溴代三卤甲烷(Br-THMs)。

2.2 对卤乙酸生成和分配的影响

研究了在不同质量浓度(1.0、1.5、2.0 mg/L)的臭氧投加情况下臭氧-活性炭工艺对卤乙酸(HAAs)生成和分配的影响。图 3 是卤乙酸(HAAs)的生成和分配情况，其中图 3a 为臭氧投加质量浓度对总卤乙酸(HAA9)产量的影响，而图 3b 为在 1 mg/L 的臭氧投加下 9 种 HAA 随工艺流程的分配比例的变化情况。

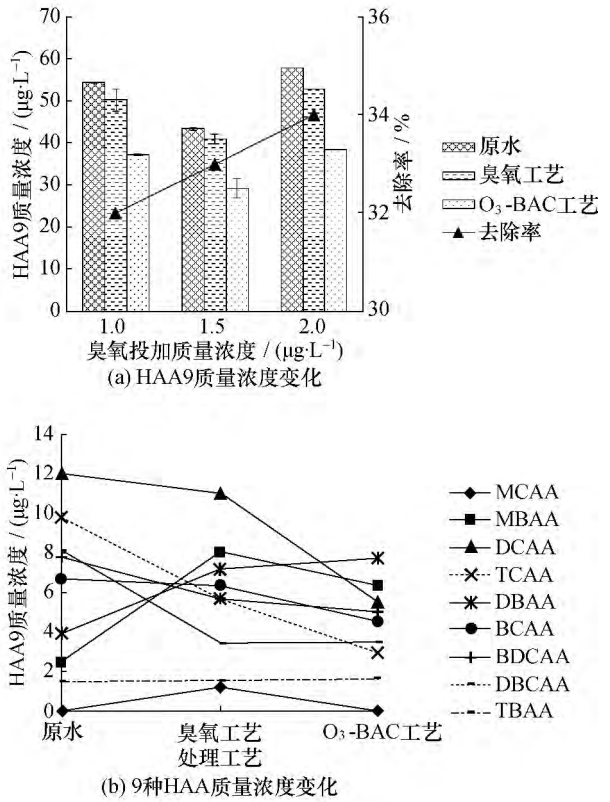

图 3 卤乙酸的生成和分配情况

总 9 种卤乙酸(HAA9)的生成变化规律和总三卤甲烷(TTHM)类似。如图 3a 所示，原水中 HAA9 的生成质量浓度为 50 μg/L 左右，经过臭氧-生物活性炭系统处理后的降解率在 30%～35%。经过单独臭氧处理后，HAA9 的生成质量浓度降低了 3～5 μg/L，再经过活性炭处理后又降低了 15 μg/L 左右，提高臭氧投加质量浓度对 HAA9 生成浓度的抑制效果影响不大。

与 THMs 类似，分别经过臭氧和活性炭处理后，9 种卤乙酸的产量和分配比例也都发生了明显的改变，常规运行条件下(O_3 投加的质量浓度为 1 mg/L)9 种卤乙酸的生成浓度在各构筑物出水之中的变化情况如图 3b 所示。氯代乙酸的生成浓度明显降低，而溴代乙酸生成浓度的降低趋势则不明显。其中，DCAA 和 TCAA 是生成质量浓度下降最多的 2 种物质，均下降了 7 μg/L 左右。而 MBAA 和 DBAA 的生成质量浓度反而分别上升了约 4 μg/L。同时含有氯和溴的卤乙酸(BCAA、BDCAA、CDBAA)均有所下降，但下降趋势不如氯代乙酸明显。因此可推断卤乙酸(HAA9)生成质量浓度的下降主要由氯代乙酸(Cl-HAAs)贡献，臭氧-活性炭体系对于溴代乙酸(Br-HAAs)生成势的处理效果远不如 Cl-HAAs。图中 MCAA 的检出含量较低，这可能由于 ECD 检测器对其响应较差[16]，而 TBAA 在水中极不稳定[17]，因此检测值一般在 2 μg/L 以下。

2.3 溴结合因子

为更加清晰明确地表述在经过臭氧-活性炭系统处理后 Cl-DBPs 和 Br-DBPs 的分配情况，本文引入溴结合因子(N_{Br})对 THMs 和 HAAs 中的溴取代程度进行评价[9]：

$$N_{Br}(\mathrm{THMs}) = \frac{[CHBrCl_2] + 2[CHBr_2Cl] + 3[CHBr_2]}{[CHCl_2] + [CHBrCl_2] + [CHBr_2Cl] + [CHBr_2]}. \tag{1}$$

$$N_{Br}(\mathrm{HAAs}) = \frac{[\mathrm{MBAA}] + [\mathrm{BCAA}] + 2[\mathrm{DBAA}] + [\mathrm{BDCAA}] + 2[\mathrm{DBCAA}] + 3[\mathrm{TBAA}]}{[\mathrm{MCAA}] + [\mathrm{MBAA}] + [\mathrm{DCAA}] + [\mathrm{BCAA}] + [\mathrm{DBAA}] + [\mathrm{TCAA}] + [\mathrm{EDCAA}] + [\mathrm{DBCAA}] + [\mathrm{TBAA}]}. \tag{2}$$

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其中：所有浓度单位均采用 mol/L，N 的取值范围为[0,3]，N 的值越大，说明消毒副产物中的溴代程度越高。

图 4 反映了 THMs 和卤乙酸中溴代程度随工艺流程的变化情况。可以看出，溴结合因子在经臭氧化和活性炭处理后都有一定程度的提高，这反映了水中生成消毒副产物溴代程度的增大。以三卤甲烷为例(图 4a)，原水中三卤甲烷溴结合因子(N_{Br}(THMs))为 0.75～0.77，流经臭氧接触池后增加至 0.8～0.9，流出生物活性炭池后能达到 1.1～1.2。同样，卤乙酸溴结合因子的变化也呈现出逐步升高的趋势(图 4b)。

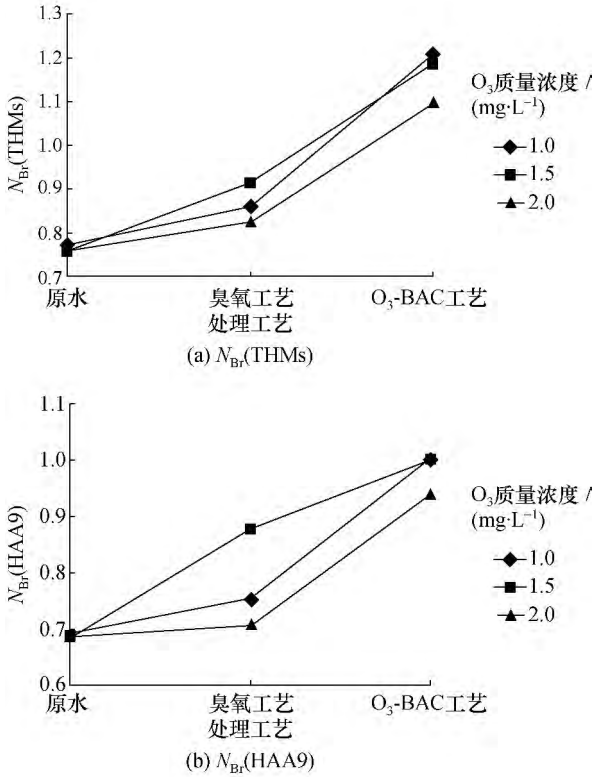

图 4 溴结合因子(N_{Br})随流程变化

由此可以说明臭氧化会提高消毒副产物中三卤甲烷和卤乙酸的溴代程度。这一方面是由于经臭氧氧化和生物活性炭处理后氯代副产物(Cl-DBPs)前体物的减少；另一方面，O_3 改性的有机物性质更加有利于溴代消毒副产物的生成。O_3 将大分子疏水性的有机物分解转化为小分子亲水性的有机物，而小分子亲水性物质更有利于发生溴代反应，因此提高了溴代消毒副产物的比例。

由图 4 可知经生物活性炭处理后溴代程度又有了进一步的升高。这可能是由于生物活性炭对于作为不同消毒副产物前体物的有机物降解效率不同，相对溴代副产物，氯代消毒副产物的前体物更易于被生物活性炭吸附和去除。此外，O_3 接触池出水中残余的溶解性臭氧也可能对消毒副产物溴代程度的提高有一定的作用。

3 结 论

臭氧-生物活性炭工艺对含溴水氯消毒后 THMs 和 HAAs 的生成和分配有重要的影响。臭氧-生物活性炭对总三卤甲烷(TTHM)和总卤乙酸(HAA9)的生成有一定抑制作用。在原水 THMs 和 HAAs 生成质量浓度分别为 40～60 μg/L 和 50 μg/L 时，其抑制率均能达到 35%左右。

消毒副产物生成势中降低的部分主要为氯代产物，包含氯代甲烷和氯代乙酸。而臭氧-生物活性炭系统对于溴代副产物的抑制效果较差，有些溴代产物如 MBAA 和 DBAA 的质量浓度还有所上升。

在臭氧-生物活性炭流程中三卤甲烷和卤乙酸的溴结合因子随流程逐步提高(原水＜臭氧工艺出水＜Q_3-BAC 工艺出水)，反应溴代产物占总产物的分配比例增大。由于某些溴代产物的毒性要高于相应的氯代产物，这就对臭氧-生物活性炭工艺在抑制消毒副产物，尤其是溴代消毒副产物方面提出了一定的挑战和新的要求。

参考文献 (References)

[1] 舒诗湖，严敏，苏定江，等. 臭氧-生物炭对有机物分子量分布的影响[J]. 中国环境科学，2007，**27**(5)：638-641.
SHU Shihu，YAN Min，SU Dingjiang，et al. Influence of ozonation/BAC process on molecular weight distribution of organic matter [J]. *China Environmental Science*，2007，**27**(5)：638-641. (in Chinese)

[2] von GuntenU. Ozonation of drinking water：Part I. kinetics and product formation [J]. *Water Research*，2003，**37**(7)：1443-1467.

[3] von GuntenU. Ozonation of drinking water：Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide，iodide or chlorine [J]. *Water Research*，2003，**37**(7)：1469-1487.

[4] Kleiser G，Frimmel F H. Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs)—Differences between ozone and OH-radical-induced oxidation [J]. *The Science of the Total Environment*，2000，**256**(1)：1-9.

[5] Norwood D L，Johnson J D，Christman R F，et al. Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material [J]. *Environmental Science & Technology*，1980，**14**(2)：187-190.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[6] Swietlik J, Dabrowska A, Raczyk-Stanislawiak U, et al. Ractivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 547-558.

[7] Amy G, Siddiqui M, Ozekin K, et al. Empirically Based Models for Predicting Chlorination and Ozonation Disinfection By-product: Trihalomethanes, Haloacetic Acids, Chloral Hydrate, and Bromate. EPA-815-R-98-005 [R]. Washington DC, USA: Office of Water of US Environmental Protection Agency, 1998.

[8] **李波, 曲久辉, 刘会娟, 等. 含溴离子水氯化过程中消毒副产物生成和分配的研究** [J]. **科学通报**, 2007, **52**(17): 2071-2076.
LI Bo, QU Jiuhui, LIU Huijuan, et al. Study on DBP formation and speciation during chlorination of water rich in bromide [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, **52**(17): 2071-2076.

[9] Eric C W, Fernando L R. Effect of ozonation on trihalomethane and haloacetic acid formation and speciation in a full-scale distribution system [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, **33**(1): 14-22.

[10] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine [J]. *Water Research*, 2004, **38**(6): 1502-1513.

[11] Summers R S, Hopper S M, Solarik G, et al. Assessing DBP yield: Uniform formation conditions [J]. *Journal American Water Works Association*, 1996, **88**(6): 80.

[12] USEPA 551.1. Determination of Chlorination Disinfection Byproducts and Chlorinated Solvents in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection [S]. Ohin, USA: National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, 1990.

[13] USEPA 552.3. Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction Derivatization and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection [S]. Ohin, USA: Technical Support Center Office of Ground Water and Drinking Water, 2003.

[14] Gallard H, von Gunten U. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation [J]. *Water Research*, 2002, **36**(1): 65-74.

[15] ZHANG Xiangru, Echigo S, LEI Hongxia, et al. Effects of temperature and chemical addition on the formation of bromoorganic DBPs during ozonation [J]. *Water Research*, 2005, **39**(2-3): 423-435.

[16] XIE Yuefeng, David A R, Denise C S. Analyzing HAAs and ketoacids without diazomethane [J]. *Journal American Water Works Association*, 1998, **90**(4): 131-138.

[17] XIE Yuefeng. Disinfection Byproducts in Drinking Water Formation, Analysis and Control [M]. Boca Raton, USA: Lewis Publishers, 2004.

(上接第 606 页)

本文尝试在房地产经济学问题研究中引入实验方法,具有一定的创新性,但在实验设计和被试样本数量等方面还有待改进,在后续研究中应放松实验假设,扩大样本数量,以提高研究结论的可信度和稳定性。

参考文献 (References)

[1] **卢佳平. 基于价格信息传递的住房市场效率研究**[D]. **清华大学**, 2008.
LU Jiaping. Housing market efficiency based on the price information transmission [D]. Tsinghua University, 2008. (in Chinese)

[2] Gau G. Weakform test of the efficiency of real estate investment markets [J]. *Financial Review*, 1984, **19**(4): 301-320.

[3] Guntermann K, Smith R. Efficiency of the market for residential real estate [J]. *Land Economics*, 1987, **63**(1): 34-46.

[4] Shiller R J. Speculative prices and popular models [J]. *Journal of Economic Perspectives*, 1990, **4**(2): 55-65.

[5] Guntermann K L, Stefan C N. Empirical tests of real estate market efficiency [J]. *Journal of Real Estate Finance and Economics*, 1991, **4**(3): 297-313.

[6] Darrat A F, Glascock J L. On the real estate market efficiency [J]. *Journal of Real Estate Finance and Economics*, 1993, **7**(1): 55-72.

[7] **郑思齐, 刘洪玉. 房地产市场有效性研究——以北京和上海为例** [J]. **商业研究**, 2006, **339**(7): 191-195.
ZHENG Siqi, LIU Hongyu. Real estate market efficiency [J]. *Commercial Research*, 2006, **339**(7): 191-195. (in Chinese)

[8] Clapp J M, Tirtiroglu D. Positive feedback trading and diffusion of asset price changes: evidence from housing transactions [J]. *Journal of Economic Behavior and Organization*, 1994, **24**(3): 337-355.

[9] Stevenson S. House price diffusion and inter-regional and cross-border house price dynamics [J]. *Journal of Property Research*, 2004, **21**(4): 301-320.

[10] **卢佳平, 张红. 基于价格信息传递的住房市场空间效率** [J]. **清华大学学报: 自然科学版**, 2008, **48**(12): 2041-2043.
LU Jiaping, ZHANG Hong. Housing market spatial efficiency based on pricing information transmission [J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*, 2008, **48**(12): 2041-2043. (in Chinese)

[11] Holly S, Pesaran M H, Yamagata T. A spatio-temporal model of house prices in the USA [J]. *Journal of Econometrics*, 2010, **158**(1): 160-173.

[12] Dolde W, Dogan T. Temporal and spatial information diffusion in real estate price changes and variances [J]. *Real Estate Economics*, 1997, **25**(4): 539-565.

[13] Fischbacher U. z-Tree: Zurich toolbox for ready-made economic experiments [J]. *Experimental Economics*, 2007, **10**(2): 171-178.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net