



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306088

中图分类号 X703

文献标识码 A

何敏, 刘连清, 龚婷婷, 等. 水源地生态工程对消毒副产物生成的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3314-3324. [HE Min, LIU Lianqing, GONG Tingting, et al. The influence of the ecological project in water source area on the production of disinfection by-products[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3314-3324.]

水源地生态工程对消毒副产物生成的影响

何敏¹, 刘连清^{1,3}, 龚婷婷^{1,2}, 皮佳昌¹, 朱光灿^{1,2,✉}

1. 东南大学能源与环境学院, 南京 210096; 2. 东南大学, 环境医学工程教育部重点实验室, 南京 210009; 3. 江苏苏邑设计集团有限公司, 南京 210041

摘要 水源地生态工程可改善饮用水水源水质, 但其中的水生生物代谢物可能是消毒副产物 (DBPs) 前体物的来源。本文构建现场实验装置探究了水源地生态工程对原水水质的影响及原水中主要消毒副产物前体物的来源, 考察了氯投量、温度以及 pH 对香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物氯化后消毒副产物生成的影响。结果表明, 实验装置对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 的平均总去除率分别为 74.93%、53.98% 和 73.02%, 总 DOC 沿程增加。溶解性有机物 (DOM) 中分子质量分布在 <500 Da 的 DOC 含量总体上呈沿程减少的趋势, >3 000 Da 的 DOC 沿程有所增加。总三卤甲烷生成势 (TTHMFP) 和总卤乙酸生成势 (THAAFP) 沿程呈现增加的趋势, 分子质量 <3 000 Da 的有机物中 TTHMFP 和 THAAFP 沿程有所下降, 分子质量 >3 000 Da 的 TTHMFP 和 THAAFP 呈沿程增加的趋势。考察了装置中 3 种水生生物代谢物经氯化后得到的二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、三氯甲烷 (TCM) 和二氯乙腈 (DCAN) 4 种消毒副产物生成势, 均随着氯投量和温度的增加而升高, 主要消毒副产物为 TCAA。酸性条件有利于抑制 DCAA 和 TCM 的生成, 碱性条件有利于抑制 TCAA 的生成, DCAN 的生成量总体上随着 pH 的升高呈现先上升后下降的趋势。

关键词 水源地; 水生生物代谢物; 消毒副产物

水源地生态工程是将人工湿地与水库耦合形成的一种新的人工生态工程系统, 被认为是一种具有改善原水水质的有效措施, 用以改善微污染河流饮用水源的水质并具有应急存储能力^[1]。人工湿地能够有效去除饮用水源中的多种污染物 (如氮、磷)^[2], 然而, 人工湿地本身也可能是溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 的来源^[3]。通过人工湿地处理后 DOM 的增加可能来源于 3 个方面: 水生植物的生长、代谢和分解; 藻类胞外有机物的释放和溶解; 湿地中沉积物的释放^[4]。这些 DOM 通过氯消毒可能形成消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs)^[5], 如三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 和卤代乙酸 (haloacetic acids, HAAs)。PELLERIN 等^[6]研究了香蒲植物浸出液生物降解后的消毒副产物生成, 结果表明, 浸出液经过生物降解后三卤甲烷生成势 (the trihalomethane formation potential, THMFP) 与萨克拉门托-圣华金三角洲的地表水相当, 表明维管植物衍生的 DOM 在地表水中是 THMs 的前体物。由于前体物的大小会影响 DBPs 的形成, DOM 的分子质量 (molecular weight, MW) 是饮用水处理过程中的重要特征^[7]。然而, 在单个 MW 馏分的 DBPs 形成方面没有观察到一致的趋势^[8]。因此, 探究 DOM 分子质量与 DBPs 的形成关系, 有利于更好地控制 DBPs 的生成, 保障饮用水安全。

近年来, 已有大量关于藻类衍生的 DOM 生成消毒副产物的研究^[9-10], 藻类释放的胞外和胞内有机物会导致水中的溶解性有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON) 质量浓度升高, 被认为是含氮消毒副产物 (N-DBPs) 前体物的来源。然而湿地中水生动植物的代谢物引入的 DOM 作为 DBPs 的前体物的研究不足。本研究模拟盐龙湖生态工程构建实验装置, 研究水源地生态工程对水源水水质的影响, 利用分子质量分级研究实

收稿日期: 2023-06-20; 录用日期: 2023-08-02

基金项目: 江苏省科技计划面上项目 (BK20191147)

第一作者: 何敏 (1996—), 女, 硕士研究生, hemin332711719@163.com; ✉通信作者: 朱光灿 (1972—), 男, 博士, 教授, gc-zhu@seu.edu.cn

验装置处理前后微污染原水中 DBPs 前体物的性质。同时，选择系统中的香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物这 3 种水生生物代谢物作为研究对象，探究了氯化消毒反应条件对 3 种水生生物代谢物消毒副产物生成量的影响，为保障饮用水安全提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置设计

模拟盐城市盐龙湖水源地生态水库，构建如图 1 所示的实验装置。装置由挺水植物区、沉水植物区以及深度净化区 3 个单元组成，各单元参数如表 1 所示。在深度净化区引入鲢鱼和鳙鱼，鲢鱼投放密度为 $20\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，鳙鱼投放密度为 $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。原水由泵提升至高位水箱，然后依次通过挺水植物区、沉水植物区以及深度净化区。实验用水取自蟒蛇河取水口，水质 pH 为 7.48~7.56，氨氮为 $0.43\sim0.87\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总磷为 $0.06\sim0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总氮为 $1.78\sim2.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1[11]}$ 。

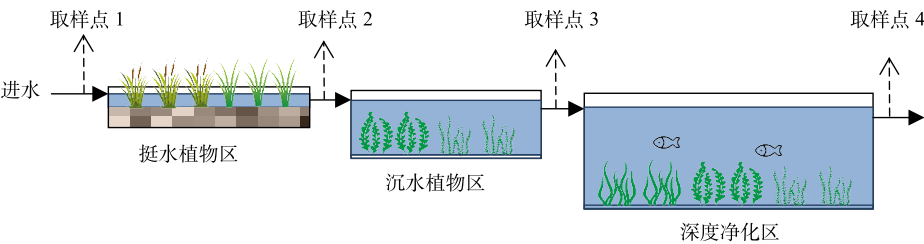


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 A schematic diagram of the pilot-scale constructed wetlands

表 1 实验装置系统组成

Table 1 The composition of pilot-scale constructed wetlands system

名称	尺寸/mm (长×宽×高×厚度)	最大容积/ m ³	植物	种植密度/ (株·m ⁻²)	基质类型	基质 厚度/cm	材料	单元数量
挺水植物区	2 650×800×600×15	0.8	香蒲、菰	25	河沙	30	聚丙烯	2
沉水植物区	2 500×1 350×1 000×15	1.6	菹草、金鱼藻	10	土壤	5	聚丙烯	1
深度净化区	3 800×1 600×1 700×15	5.6	菹草、金鱼藻、黑藻	20	土壤	5	聚丙烯	1

1.2 水样采集及有机物分级分离

1) 实验装置水样的采集。沿实验装置水流方向依次设置 4 个取样点，如图 1 所示，分别位于挺水植物区进水口、挺水植物区出水口、沉水植物区出水口和深度净化区出水口，经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后及时测定或置于 $4\text{ }\text{℃}$ 冰箱冷藏保存不超过 24 h。

2) 水生生物代谢物的制备。提取实验装置中长势良好的香蒲和菰植株，用超纯水洗涤干净植物根系后放入 1 000 mL 的烧杯中，在烧杯中加入超纯水没过植物根系，水面以下避光培养 24 h，经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤，并稀释 TOC 为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，得到相应的根分泌物制备液。取实验装置中的健康鲢鱼置于超纯水中，取其排泄物，加入超纯水后置于漩涡混合仪上振荡 2 min 后，经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤，并稀释至 TOC 为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，得到鲢鱼排泄物制备液。

3) 有机物分级分离。根据研究^[12]方法，超滤杯分级步骤如图 2 所示。在分级前，依次用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠清洗滤膜 30 min，反复清洗 3 次，最后用超纯水清洗，清洗后保存在超纯水中。选用不同分子质量规格的超滤

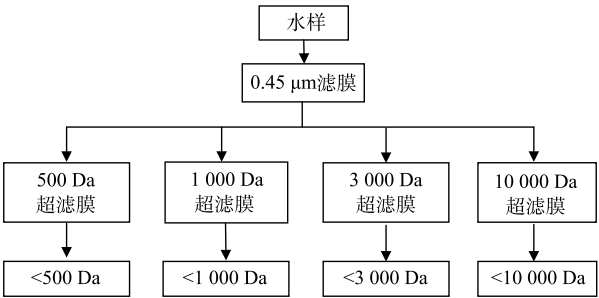


图 2 水样分子质量分级操作步骤
Fig. 2 Operation steps of molecular weight grading

膜(10 000、3 000、1 000、500 Da)对过滤液过滤,将超滤杯装置(MSC300,上海摩速)置于磁力搅拌器上,调节至合适的转速,将超滤杯装置与氮气瓶连接,调节氮气瓶压力在0.1~0.22 MPa,每级分子质量均先过滤100 mL超纯水再过滤水样,弃去50 mL水样初滤液。以平行法进行过滤,各分子质量区间内有机物含量用差减法求得。

1.3 氯化实验

参照文献[13]方法,取100 mL水样于250 mL锥形瓶中,向水样中加入2 mL pH=7的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液后,加入0.5 mL有效氯质量浓度为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的次氯酸钠溶液使水样中的有效氯质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在 $(20\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下避光反应72 h,若反应后使用余氯测定仪(PC II, HACH)测定余氯质量浓度在 $3\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加入0.5 g抗坏血酸终止反应。上述过程中的加氯量仅适用于从装置中采集的原水样,对于实验中的其余水样,加氯量以最终控制余氯在 $3\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为准。

对于水生生物代谢物制备液,其TOC为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,取100 mL水样于250 mL锥形瓶中,加入2 mL pH=7的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液,氯化反应结束后加入0.5 g抗坏血酸终止反应。氯化反应的基本条件为:加氯量 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=7.0,在 $(20\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下避光反应72 h。在反应基本条件的前提下,每次改变1个变量进行氯化消毒反应,考察的变量分别为加氯量(2、4、6、8、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以 Cl_2 计)、温度(10、20、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$)、pH(5、6、7、8、9)。

1.4 水样预处理

1) 卤乙酸的测定。参照文献^[14]方法,使用螺口带聚四氟乙烯瓶盖的样品瓶,取20 mL水样加入1 mL浓硫酸和8 g无水硫酸钠,振荡至无水硫酸钠完全溶解,加入4 mL含内标($300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 1,2-二溴丙烷)甲基叔丁基醚振荡萃取,静置30 min后取上层有机相2 mL至另一样品瓶中,加入2 mL $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:CH}_3\text{OH}$ (10%硫酸酸化的甲醇溶液)体积比为1:9配置而成的新鲜溶液,在水浴锅中 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应2 h。反应2 h后冷却至室温,加入5 mL硫酸钠溶液($150\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),振荡摇匀后静置分层,用5 mL移液枪移取出下层的水溶液,确保下层水溶液不多于0.3 mL,随后向瓶中加入1 mL饱和碳酸氢钠溶液,混合并开盖放气。取1 mL上层有机相放入安捷伦气相小瓶中,上机测定质量浓度。

2) 三卤甲烷及卤乙腈的测定。参照文献[14]方法,取20 mL水样加入4 mL甲基叔丁基醚,后加入8 g无水硫酸钠,振荡萃取后静置30 min后移取1 mL上层有机相于气相小瓶中上机测定。

1.5 水样分析

1) 常规分析项目测定。氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)采用水杨酸盐分光光度法;总氮(TN)采用碱性过硫酸钾氧化法;总磷(TP)采用过硫酸钾消解法;TOC使用TOC分析仪(Aurora 1030W,吉伟仪器股份有限公司)测定。

2) 消毒副产物测定。卤乙酸:参照文献[15]方法,使用Agilent technology7890B气相色谱仪,使用ECD检测器,色谱柱HP-5($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气为高纯氮气,流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温程序为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持3 min,再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持5 min。

三卤甲烷及卤乙腈:参照文献[15]方法,采用液液萃取-气相色谱法,使用Agilent Technology 7890B气相色谱仪,使用ECD检测器,色谱柱HP-5($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气为高纯氮气,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温程序为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持2 min,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持2 min。

2 结果与讨论

2.1 实验装置的氮磷去除效果

8月份考察了实验装置在水力负荷 $0.058\text{ m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 条件下对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN和TP的去除效果,结果如表2所示。出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,优于国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的Ⅱ类水标准,TN和TP分别低于 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (湖、库),优于国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的Ⅲ类水标准。以上结果表明,实验装置对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN和TP去除效果良好。

湿地中氮的去除途径主要有氨化、硝化反硝化以及植物摄取^[16],对磷的去除是通过基质吸附、微生物分

表 2 实验装置对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 的去除效果
Table 2 Removal effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN and TP in system

水样	$\text{NH}_4^+\text{-N}$		TN		TP	
	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
进水	0.84 ± 0.042	—	1.92 ± 0.071	—	0.11 ± 0.010	—
挺水植物区出水	0.55 ± 0.042	48.62 ± 7.65	1.25 ± 0.057	34.91 ± 0.55	0.07 ± 0.013	36.63 ± 5.87
沉水植物区出水	0.36 ± 0.028	41.90 ± 0.85	1.04 ± 0.071	16.84 ± 1.89	0.05 ± 0.004	27.93 ± 7.04
深度净化区出水	0.24 ± 0.014	15.78 ± 3.87	0.89 ± 0.106	15.05 ± 4.42	0.03 ± 0.010	40.63 ± 14.76
总去除率	—	74.93 ± 2.95	—	53.98 ± 3.83	—	73.02 ± 6.57

解和植物吸收的共同作用^[17]，同时也有研究^[18]认为，植物的根分泌物也是影响湿地污染物去除的机制之一，当水中碳源有限时，植物根系分泌的有机物可以作为有机碳源被反硝化细菌利用，从而促进氮的去除。然而植物的根分泌物中也含有氨基酸、蛋白质等有机物^[19]，具有增加消毒副产物生成量的风险。

2.2 实验装置对消毒副产物前体物的影响

1) 有机物分子质量分布沿程变化。装置总溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 呈现沿程增加的趋势，由进水 (10.53 ± 0.62) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至深度净化区出水 (11.51 ± 1.08) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表明实验装置中有溶解性有机物的生成。李海燕等^[20]发现美人蕉、风车草和水鬼蕉 3 种湿地植物根系单位质量 DOC 的分泌量分别为 4.21、5.28 和 4.03 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ，说明湿地中的植物根系分泌物是湿地中 DOC 的来源之一。由图 3 可知，<500 Da 组分的 DOC 总体上呈沿程减少的趋势，1 000~3 000 Da 的 DOC 在挺水植物区和深度净化区分别增加了 2.7% 和 9.9%，而在经过沉水植物区后降低了 34.9%，>3 000 Da 的 DOC 呈现沿程增加的趋势。YANG 等^[17]的研究表明，微生物的同化作用可以将小分子有机物 (如氨基酸和核糖) 转化为大分子细胞物质，因此，微生物的分泌物大多为大分子有机物。GUO 等^[21]对生物降解过程中有机物的转化进行了研究，表明在生物降解过程中，低分子质量 (MW<1 000 Da) 的组分逐渐减少，具有较高芳香性的难降解化合物逐渐聚集，并通过粒径排阻色谱证实了生物降解过程中有 MW>10 000 Da 的生物聚合物的生成。同时，PI 等^[4]的研究表明微污染原水经过表流湿地后腐殖质物质和含量和分子质量均有明显增加，其主要来源可能为陆地土壤、落叶、湿地和水环境中动植物分解的残留物。

2) 消毒副产物生成势的沿程变化。消毒副产物生成势沿程变化如图 4。由图 4 可知，总三卤甲烷生成势 (total trihalomethane formation potential, TTHMFP) 和总卤乙酸生成势 (total haloacetic acid formation potential, THAAFP) 沿程总体上略有增加，表明水源地生态工程能产生消毒副产物前体物。通过实验装置，TTHMFP 增加了 28.40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，THAAFP 增加了 25.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，沉水植物区对 TTHMFP 的增加贡献最大，TTHMFP 和 THAAFP 分别增加了 25.32 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 17.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，深度净化区对 THAAFP 的增加贡献最大，通过此单元 THAAFP 增加了 33.68 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。挺水植物区对 TTHMFP 的增加有一定贡献，通过此单元 TTHMFP 增加了 5.96 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。尽管实验装置中总 DOC 沿程增加，但其生成消毒副产物的潜能不同，说明不同单元中生成的 DOC 具有结构差异。

系统中三氯甲烷 (trichlormethane, TCM) 和三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA) 前体物含量较高。值得注意的是，系统中二氯一溴甲烷 (bromodichloromethane, BDCM)、一氯二溴甲烷

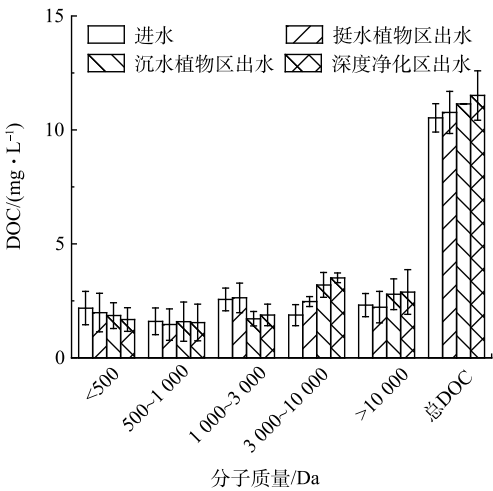


图 3 各分子质量区间 DOC 沿程变化
Fig. 3 Change in DOC in each molecular weight range along the process

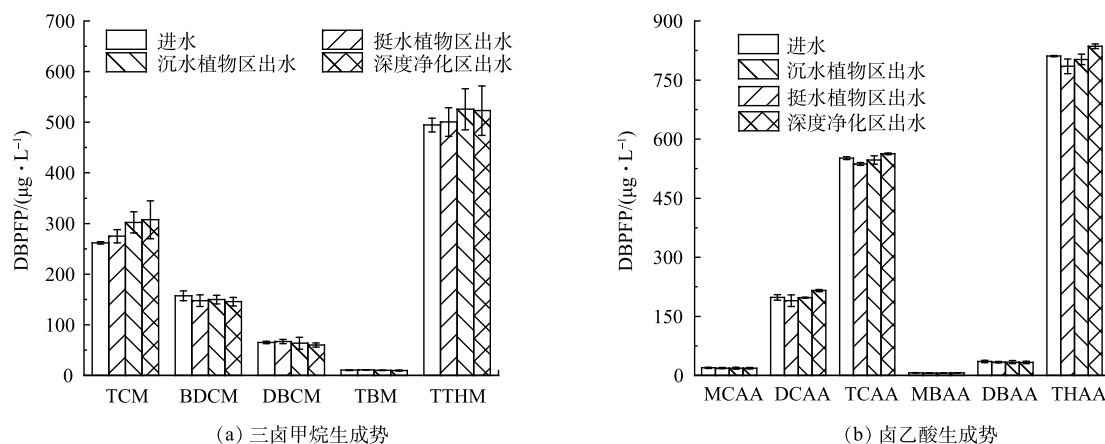


图 4 消毒副产物生成势沿程变化

Fig. 4 Change in DBPFP along the process

(dibromochloromethane, DBCM)、三溴甲烷 (tribromomethane, TBM) 均具有较高的生成势, 而溴代消毒副产物 (Br-DBPs) 相较于同类别的氯代消毒副产物 (Cl-DBPs) 具有更高的毒性^[22]。这可能是由于盐城临近黄海, 盐化工污染和海水入侵导致地表水中 Br^- 质量浓度较高。WANG 等^[23] 测定了通榆河的溴化物平均质量浓度为 $309 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 盐龙湖水源地生态工程中溴化物的平均质量浓度为 $179 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溴化物质量浓度高的源水在通过氯化消毒后更易生成高质量浓度 Br-DBPs^[22]。在本研究中共测定了 5 种 Br-DBPs, 进水时测定的 5 种 Br-DBPs 的总生成势为 $263.94 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 深度净化区出水时下降至 $244.55 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是由于湿地中动植物的富集作用。XU 等^[24] 研究了 2 种湿地植物香蒲和芦苇对 Br 的吸收, 表明 Br 会在植物的叶、茎和根中累积, 从而导致水样中的 Br-DBPs 前体物减少。

3) 各分子质量区间生成三卤甲烷的沿程变化。由图 5 可知, 分子质量 $<3\ 000 \text{ Da}$ 的有机物的 TTHMFP 沿程减少, 分子质量 $>3\ 000 \text{ Da}$ 的组分的 TTHMFP 沿程增加, 这与各分子质量区间 DOC 的变化基本一致, 说明装置对小分子质量的三卤甲烷前体物有一定的去除效果, 而水生生物代谢物成为大分子质量的三卤甲烷前体物。PI 等^[25] 的研究表明水菖蒲根系分泌物和千屈菜根系分泌物主要是由 $<1\ 000 \text{ Da}$ 和 $>10\ 000 \text{ Da}$ 的有机物组成, 且分子质量在 $1\ 000 \sim 100\ 000 \text{ Da}$ 的千屈菜根系分泌物的 SUVA 值最高, 表明这部分有机可能具有更高的消毒副产物生成潜能, 因此水生植物根系分泌物可能是本系统中消毒副产物前体物的来源之一。

同时, 系统中 $<1\ 000 \text{ Da}$ 的有机组分生成的 Br-DBPs 沿程减少, 而 $>3\ 000 \text{ Da}$ 的组分生成的 Br-DBPs 沿程呈现增加的趋势。因为本实验装置是一个开放系统, 且进水原水中有藻类存在, HUA 等^[26] 的研究发现溴化物可以在淡水藻类 (如铜绿微囊藻和小球藻) 的胞内有机物 (intracellular organic matter, IOM) 中累积, 导致 IOM 作为前体物的 Br-DBPs 形成显著增加, 导致氯化水的毒性呈指数上升, 而随着藻类的死亡破碎, 会向水体释放有机物, 破裂后溶出的有机物主要为大分子有机物^[27]。这可能是 Br-DBPs 前体物由小分子有机物转化为大分子有机物的原因之一。

4) 各分子质量区间生成卤乙酸的沿程变化。由图 6 可知, $>3\ 000 \text{ Da}$ 有机物对本系统中 HAAs 生成的贡献较大, 占全部生成量的 $50.13\% \sim 59.74\%$ 。此外, $<3\ 000 \text{ Da}$ 的组分 THAAFP 呈现沿程减小的趋势, 而 $>3\ 000 \text{ Da}$ 的组分 THAAFP 沿程增大, 这与系统中各分子质量区间的 DOC 和 TTHMPF 的变化基本一致。HUA 等^[28] 研究表明, 对于具有中高 SUVA 值的水, 高分子质量有机物相较于低分子质量有机物可能是更重要的 HAA 前体物。然而 KITIS 等^[29] 在关于 2 种地表水 NOM 的研究中, 美特尔海滩饮用水厂进水的 HAA 产量随着分子质量的增加而增加, 而汤汉诺克水库的水样产生的 HAA 在 $1\ 000 \sim 3\ 000 \text{ Da}$ 达到最高。这些结果表明, 不同分子质量下生成 HAA 的能力受水样来源而异, 环境条件对分子质量分布及各分子质量组分消毒副产物生成势发挥重要作用。

2.3 水生生物代谢物的消毒副产物生成势

1) 不同种类水生生物代谢物的消毒副产物生成势。将不同来源水样测得的消毒副产物生成量除以对应

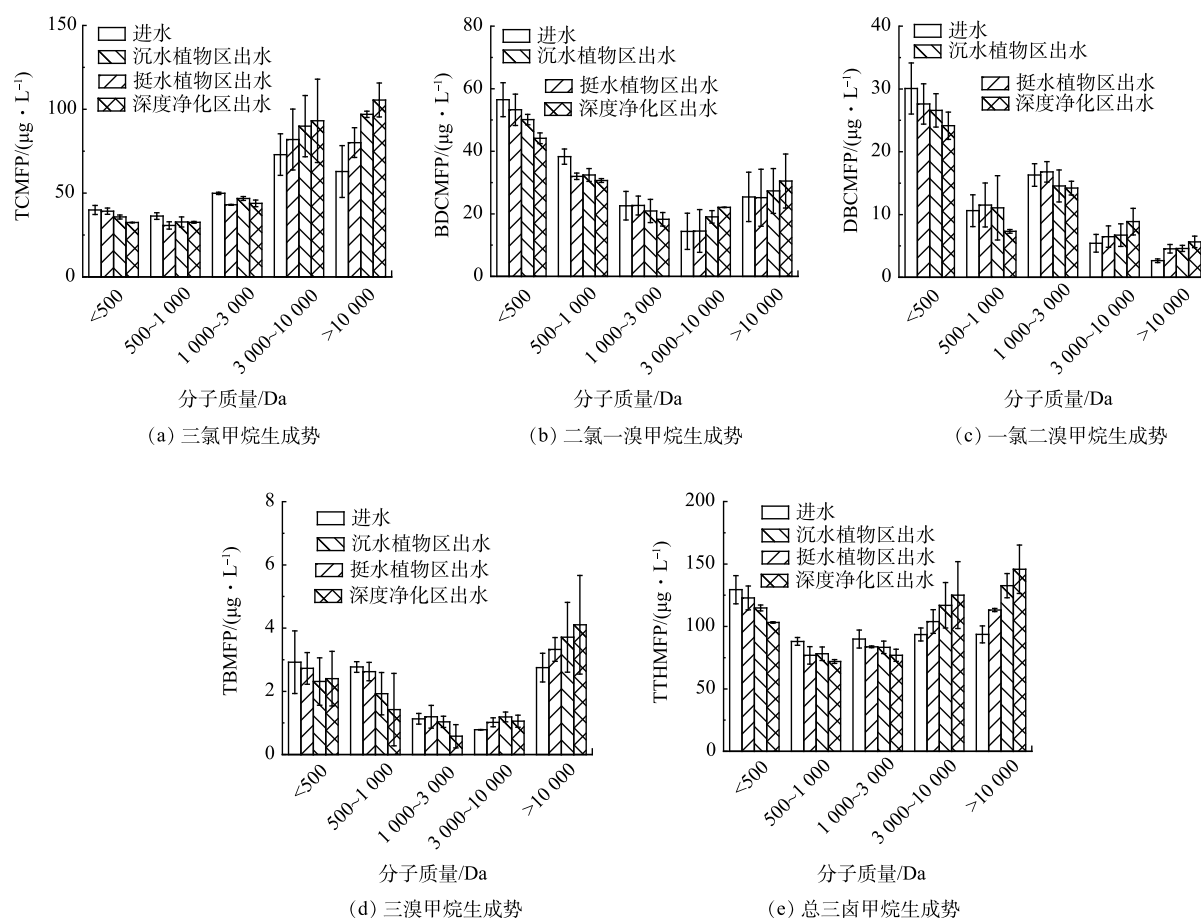


图 5 各分子质量区间生成三卤甲烷的沿程变化

Fig. 5 Change in THMFP in various molecular weight intervals along the process

DOC, 进行单位化, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 本实验装置水样相较于松花江^[30]与长江流域^[31] TTHMFP 较小, 而 THAAFP 较大。本研究提取香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物 3 种水生生物代谢物进行氯化消毒, 结果表明, 2 种水生植物根分泌物的 THAAFP 与松花江和长江流域地表水的水平相当, 低于于桥水库^[32]。HAAs 形成的主要途径是氯与腐殖质等有机物之间发生反应, 特别是具有芳香结构的物质^[33]。有研究^[34]表明, 植物的根分泌物以小分子有机物酸和芳香族蛋白质为主。SCHOLZ 等^[3]关于北威尔士某湿地的研究发现, 进水 COD 为 $(7.22 \pm 0.17) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水增加到 $(11.43 \pm 0.21) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 增加量平均为 60%, 并且呈季节性变化。KRAUS 等^[35]关于萨克拉门托-圣华金三角洲内不同 DOM 来源对 DBPs 形成影响的研究表明, THMFP 和 HAAFP 均与 DOC 质量浓度高度相关 (R^2 分别为 0.87 和 0.84), 湿地增加的 DOM 来源主要是维管植物, 并且在植物生长季节 (5 月和 6 月) DOC 质量浓度增幅更高, 说明在春季和夏季新鲜的维管植物是湿地中 DOM 的主要贡献者, 而不是腐殖化的泥炭土。VILLA 等^[36]针对佛罗里达大沼泽地这个湿地生态系统的研究表明, 植被是湿地出水 DOC 中的部分来源。张希丽^[37]利用三维荧光光谱技术研究了鸢尾、水莎草、风车草、千屈菜、水芹和芦苇 6 中湿地植物的根分泌物, 均存在类酪氨酸、类色氨酸物质和微生物代谢产物, 粗根型湿地植物的根分泌物中还含有类富里酸类物质, 这些物质理论上可以作为消毒副产物前体物。以盐龙湖水库为例, 水生植物根系分泌物对出水中 TCMFP、DCAAAP 和 TCAAAP 的贡献率分别为 3.34%、3.32% 和 3.05%^[25]。在通过本装置的挺水植物区后, 虽然 TTHMFP 有所降低, 但 TCMFP 增加了 $13.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 香蒲根分泌物和菰根分泌物作为 TCM 的前体物, 可能为系统中 TCMFP 的增加做出贡献。本研究中投放的滤食性鱼类也会产生代谢产物, 孙兴滨等^[38]的研究表明, 摇蚊幼虫代谢物经氯化消毒后可生成水合氯醛 (chloral hydrate, CH)、三氯乙烷 (trichloroethane, TCA)、二氯丙酮 (dichloroacetone, DCP) 和三氯丙酮 (trichloroacetone, TCP), 水生动物产生的溶解性有机物理论上也可以作为消毒副产物前体

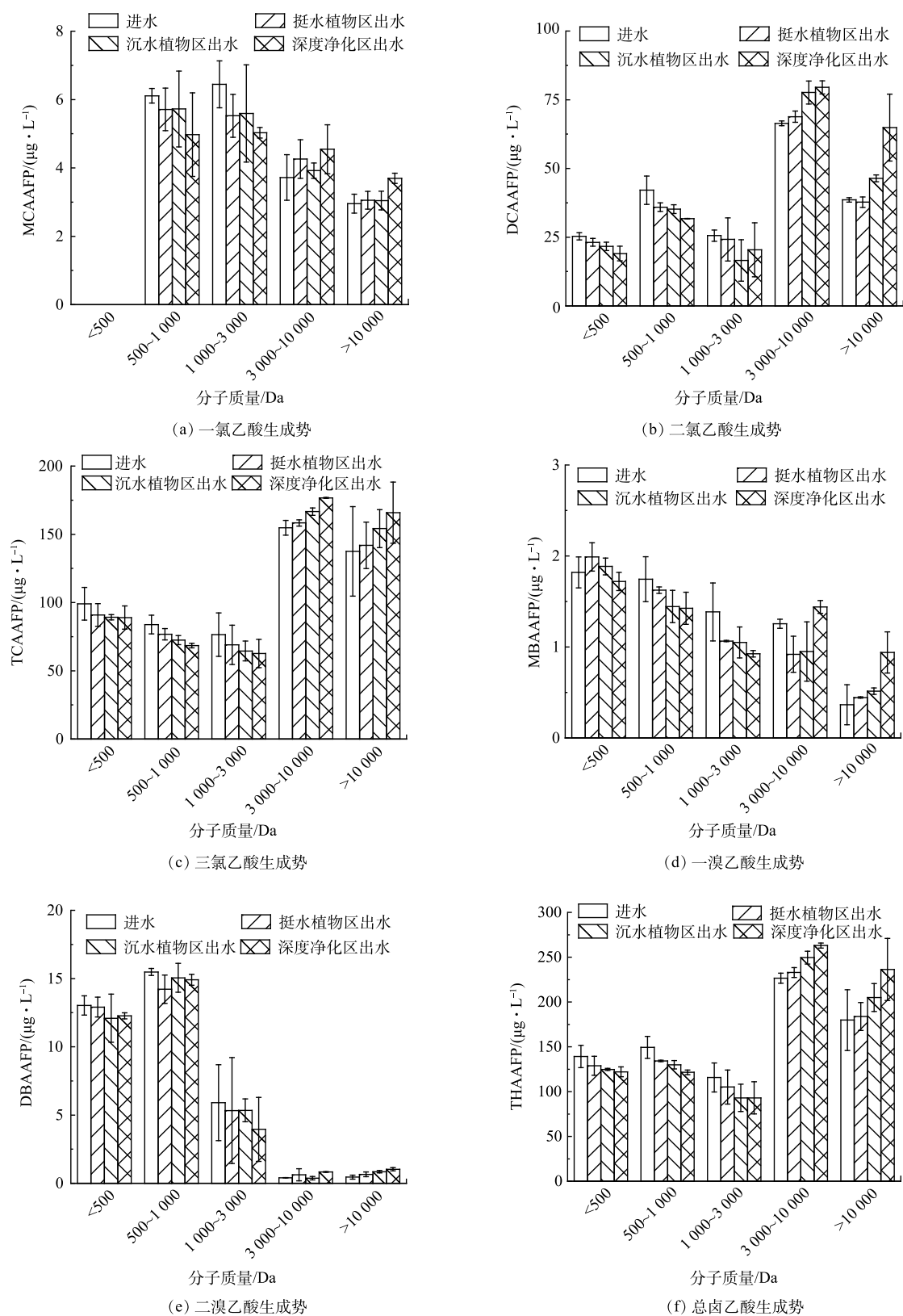


图 6 各分子质量区间卤乙酸沿程变化

Fig. 6 Change in HAAFP in various molecular weight intervals along the process

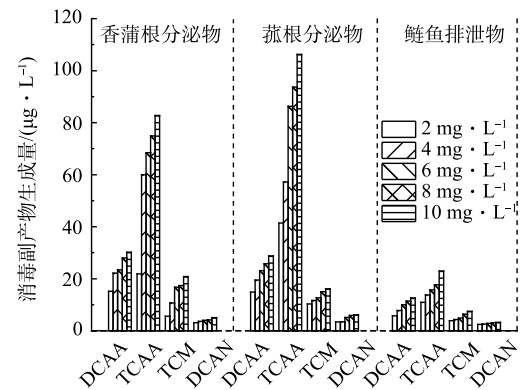
物。因此，对本系统中的水生生物代谢物对消毒副产物生成势的增加具有一定贡献，需进一步探究消毒反应条件对香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物消毒副产物生成的影响，以期为饮用水中消毒副产物的生成和控制提供参考数据。

2) 分别考察加氯量、温度和 pH 对水生生物代谢物生成消毒副产物的影响。氯投量对水生生物代谢物生成消毒副产物的影响如图 7 所示。由图 7 可知，同等条件下两种植物根分泌物的消毒副产物生成量远大于鲢鱼排泄物，这可能是不同水生生物代谢物中消毒副产物前体物的含量和种类不同所致。木质素和单宁等大分子疏水化合物被鉴定为水生植物根系分泌物中主要的 DBPs 前体物^[25]，而鲢鱼排泄物主要的 DBPs 前体物可能为蛋白质等有机物^[39]，木质素和单宁具有较高的消毒副产物生成势能，因此，水生植物根分泌物相较于水生动物代谢物具有更高的消毒副产物生成潜能。测定的 3 种水生生物代谢物生成的 4 种消毒副产物的生成量均随着氯投量的增加而增加。对于香蒲根分泌物，TCAA 和 TCM 的生成量受氯投量的影响较大，对比氯投量为 2 mg·L⁻¹ 和 10 mg·L⁻¹ 时 TCAA 和 TCM 的生成量，产量增幅分别达到了 278.1% 和 272.8%。对于菰根分泌物，TCAA 的生成量受氯投量的影响较大，对于鲢鱼排泄物，DCAA 的生成量受氯投量影响较大。总体而言，二氯乙腈 (dichloroacetonitrile, DCAN) 的生成量受氯投量的影响较小，随着投氯量的增加，DCAN 的产量增幅较小，这说明 DCAN 的形成主要受其前体物的浓度影响，控制 DCAN 的前体物而不是氯投量是控制 DCAN 生成的更好方式。

温度对水生生物代谢物生成消毒副产物的影响如图 8 所示。由图 8 可知，随着反应温度的升高，4 种消毒副产物生成量均呈现增加的趋势。说明温度的升高可以加快反应速度，促进消毒副产物的生成。香蒲根分泌物氯化消毒后 DCAA 的生成量受温度影响最大，在 30 ℃ 条件下氯化生成的 DCAA 生成量相较于 10 ℃ 下的生成量增加了 197.4%，TCAA、TCM 和 DCAN 的生成量分别增加了 111.2%、182.9% 和 157.2%。菰根分泌物氯化消毒后 TCM 的生成量受温度影响最大，在 30 ℃ 条件下 TCM 的生成量相较于 10 ℃ 下的生成量增加了 178.6%，DCAA、TCAA 和 DCAN 在 30 ℃ 条件下相比于 10 ℃ 时生成量分别增长了 121.7%、52.4% 和 127.8%。鲢鱼排泄物的消毒副产物生成量相较于 2 种植物根分泌物的受温度影响更大，DCAA、TCAA、TCM 和 DCAN 在

表 3 不同来源水样消毒副产物生成势
Table 3 Formation potential of disinfection by-products of water samples from different sources

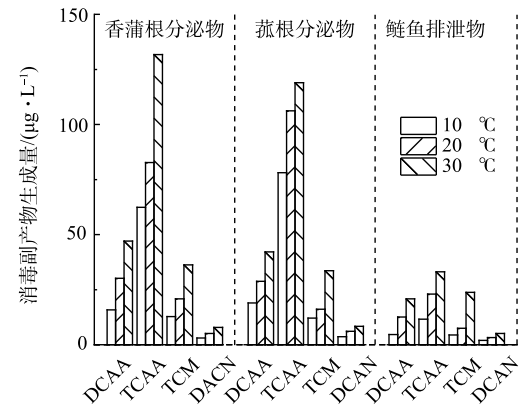
来源	TTHMFP/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	THAAFP/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	参考文献
实验装置进水	46.96	77.00	本文
实验装置挺水植物区出水	47.53	74.55	本文
实验装置沉水植物区出水	49.93	76.10	本文
实验装置深度净化区出水	49.66	79.39	本文
香蒲根分泌物	10.43	56.46	本文
菰根分泌物	8.06	67.48	本文
鲢鱼排泄物	3.73	17.77	本文
松花江	50.64	38.35	[30]
于桥水库	51.21~123.00	74.72~107.65	[32]
长江流域	152.44	45.90	[31]



注：TOC为2 mg·L⁻¹；pH=7.0；温度为20 ℃；反应时间为72 h。

图 7 氯投量对水生生物代谢物氯化消毒副产物生成量的影响

Fig. 7 The influence of chlorine dosage on DBPs formation during the chlorination process of aquatic metabolites



注：TOC为2 mg·L⁻¹；氯投量为10 mg·L⁻¹；pH=7.0；反应时间为72 h。

图 8 温度对水生生物代谢物氯化消毒副产物生成量的影响

Fig. 8 The influence of temperature on DBPs formation during the chlorination process of aquatic metabolites

30 ℃ 条件下的生成量相较于 10 ℃ 条件下分别增长了 353.8%、185.5%、441.4% 和 165.8%。张小璐等^[40]的研究表明温度升高能明显提高 TCM、DCAA 和 TCAA 的生成速率和最高生成质量浓度,且最高生成质量浓度随着温度的升高近似呈指数增长 ($R^2>0.90$)。DCAN 生成量的增加可能是由于温度升高后分子的动能增大,活化分子增多,使得 DCAN 的生成量增加^[41]。

pH 对水生生物代谢物生成消毒副产物的影响如图 9 所示。pH=7 时,香蒲根分泌物和菰根分泌物的总消毒副产物生成量最高,分别为 138.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 157.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。pH=9 时,鲢鱼排泄物的总消毒副产物生成量最高,为 69.76 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。3 种水生生物代谢物在中性和碱性条件下 DCAA 的生成量大于在酸性条件下的生成量,说明酸性条件对 DCAA 的生成有抑制作用。3 种水生生物代谢物氯化后 TCAA 的生成量随着 pH 的增大呈现先增大后减小的趋势,在酸性和中性条件下, TCAA 的生成量远大于碱性条件。原因之一可能是在碱性条件下, TCAA 的水解能力更强,由于 TCAA 的大量水解,导致了检测到的 TCAA 量较低。3 种水生生物代谢物氯化后 TCM 的生成量随着 pH 的增大而增大,这可能是由于 TCM 在酸性和碱性条件下均相对稳定,并且 TCM 是其他许多 DBPs 的常见水解产物^[42],在碱性条件下会促进他们的水解反应,使得 TCM 的质量浓度升高。对于 DCAN 而言,生成量随着 pH 的增大呈现先升高后降低的趋势。这可能是由于游离氯存在的形式取决于 pH, pH 低时主要以 HOCl 的形式存在, pH 高时主要以 OCl⁻ 的形式存在,而 HOCl 具有更强的氧化性,有利于氧化反应的进行。另外 DCAN 会发生碱催化分解,随着 pH 的升高,水解速率增大,使得 DCAN 的消毒副产物生成量减少^[43]。

3 结论

1) 本研究中实验装置对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 的平均去除率分别为 74.93%、53.98% 和 73.02%。出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 优于国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 的Ⅱ类水标准, TN 和 TP 分别优于国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 的Ⅲ类水标准。

2) 水源水经实验装置处理后,总三卤甲烷生成势和总卤乙酸生成势沿程总体上略有增加。分子质量<3 000 Da 的 TTHMFP 和 THAAFP 沿程减少,而分子质量>3 000 Da 的 TTHMFP 和 THAAFP 沿程增加。

3) 香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物在氯化消毒过程中产生的主要消毒副产物为 TCAA,且香蒲根分泌物和菰根分泌物相较于鲢鱼排泄物具有更大的消毒副产物生成潜力。

4) 总体而言,香蒲根分泌物、菰根分泌物和鲢鱼排泄物的消毒副产物生成量随着氯投量和温度的增加而升高。DCAA 和 TCM 的产量受温度影响较大, TCAA 和 TCM 的产量受氯投量的影响较大。

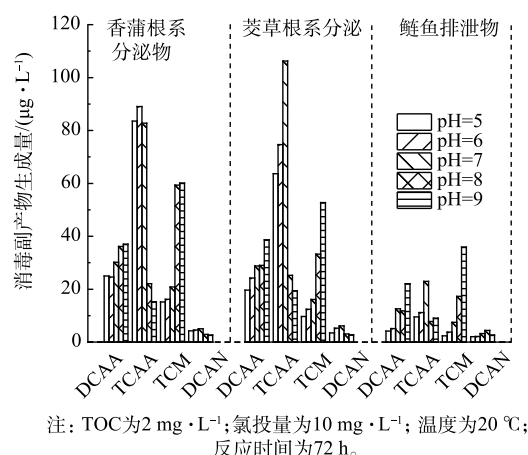


图 9 pH 对水生生物代谢物氯化消毒副产物生成量的影响

Fig. 9 The influence of pH on DBPs formation during the chlorination process of aquatic metabolites

参考文献

- [1] GUO Q, YU J, LI X, et al. A systematic study on the odorants characterization and evaluation in a plain reservoir with wetlands ecosystem[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122404.
- [2] FAN Y, SUN S, HE S. Iron plaque formation and its effect on key elements cycling in constructed wetlands: Functions and outlooks[J]. Water Research, 2023, 235: 119837.
- [3] SCHOLZ C, JONES T G, WEST M, et al. Constructed wetlands may lower inorganic nutrient inputs but enhance DOC loadings into a drinking water reservoir in North Wales[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(18): 1-8.
- [4] PI J, ZHU G, GONG T, et al. Dissolved organic matter derived from aquatic plants in constructed wetlands: Characteristics and disinfection byproducts formation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107991.
- [5] CAI L, HUANG H, LI Q, et al. Formation characteristics and acute toxicity assessment of THMs and HAcAms from DOM and its different fractions in source water during chlorination and chloramination[J]. Chemosphere, 2023, 329: 138696.

- [6] PELLERIN A B, HERNES J P, SARACENO J, et al. Microbial degradation of plant leachate alters lignin phenols and trihalomethane precursors[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(3): 946-954.
- [7] NISSINEN T K, MIETTINEN I T, MARTIKAINEN P J, et al. Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 865-873.
- [8] BOLEA E, GORRIZ P M, BOUBY M, et al. Geckeis. Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach[J]. *Journal of Chromatography A* 2006, 1129: 236-246.
- [9] HUA L, LAI C, WANG G, et al. Algogenic organic matter derived DBPs: Precursor characterization, formation, and future perspectives: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(19): 1-32.
- [10] WANG X, QIAN Y, CHEN Y, et al. Application of fluorescence spectra and molecular weight analysis in the identification of algal organic matter-based disinfection by-product precursors[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163589.
- [11] 刘连清. 盐城市水源水质特征分析及盐龙湖生态工程对原水水质的影响研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [12] 赵艳. 太湖原水微量有机污染物高级氧化与生物预处理耦合降解技术研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [13] 魏晓婷. 于桥水库典型消毒副产物及其前体物研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [14] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机理与控制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [15] 夏岩. 城乡统筹区域供水管网中消毒副产物生成规律及影响因素研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [16] 卢少勇, 金相灿, 余刚. 人工湿地的氮去除机理[J]. *生态学报*, 2006, 26(8): 2670-2677.
- [17] YANG Y, LU J, YU H, et al. Characteristics of disinfection by-products precursors removal from micro-polluted water by constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93: 262-268.
- [18] ZHOU X, WANG R, LIU H, et al. Nitrogen removal responses to biochar addition in intermittent-aerated subsurface flow constructed wetland microcosms: Enhancing role and mechanism[J]. *Ecological Engineering*, 2019, 128: 57-65.
- [19] HAICHAR F E, SANTAELLA C, HEULIN T, et al. Root exudates mediated interactions belowground[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 77(7): 69-80.
- [20] 李海燕, 陈章和. 三种湿地植物的生长及根系溶解性有机碳分泌物研究[J]. *热带亚热带植物学报*, 2011, 19(6): 536-542.
- [21] GUO J, SHENG F, GUO J, et al. Characterization of the dissolved organic matter in sewage effluent of sequence batch reactor: The impact of carbon source[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, 6(2): 280-287.
- [22] WATSON K, FARRE M J, BIRT J, et al. Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3): 1963-1978.
- [23] WANG Y, ZHU G. Risk associated with increasing bromide in drinking water sources in Yancheng City, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 192(1): 36.
- [24] XU S, LERI A C, MYNENI S C B, et al. Uptake of bromide by two wetland plants (*Typha latifolia* L. and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 38(21): 5642-5648.
- [25] PI J, GONG T, HE M, et al. Aquatic plant root exudates: A source of disinfection byproduct precursors in constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 165590.
- [26] HUA L, TSIA S, WANG G, et al. Increasing bromine in intracellular organic matter of freshwater Algae growing in bromide-elevated environments and its impacts on characteristics of DBP Precursors[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(4): 307-312.
- [27] 裴海燕, 李富生, 汤浅晶, 等. 藻细胞破碎释放有机物的特性[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(3): 272-275.
- [28] HUA G, RECKHOW D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size[J]. *Environmental Science & Technology*. 2007, 41(9): 3309-3315.
- [29] KITIS M, KARANFIL T, WIGTON A, et al. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation[J]. *Water Research*, 2002, 36(15): 3834-3848.
- [30] LU J, TAO Z, MA J, et al. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 140-145.
- [31] FANG C, YANG X, DING S, et al. Characterization of Dissolved Organic Matter and Its Derived Disinfection Byproduct Formation along the Yangtze River[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(18): 12326-12336.
- [32] NIU Z, WEI X, ZHANG Y. Characterization of the precursors of trihalomethanes and haloacetic acids in the Yuqiao Reservoir in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 17508-17517.
- [33] KANOKKANTAPONG V, MARHABA T F, PANYAPINYOPHOL B, et al. FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 188-196.
- [34] 陆松柳, 胡洪营, 孙迎雪, 等. 3种湿地植物在水培条件下的生长状况及根分泌物研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(7): 1901-1905.
- [35] KRAUS T E C, BERGAMASCHI B A, HERNES P J, et al. Assessing the contribution of wetlands and subsided islands to dissolved organic matter and disinfection byproduct precursors in the Sacramento-San Joaquin River Delta: A geochemical approach[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(9): 1302-1318.
- [36] VILLA J A, MITSCH W J, SONG K, et al. Contribution of different wetland plant species to the DOC exported from a mesocosm experiment in the Florida Everglades[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 71: 118-125.
- [37] 张希丽. 湿地植物在水培条件下的根系分泌特征研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
- [38] 孙兴滨, 卢颖, 孙雷, 等. 摇蚊幼虫代谢产物生成氯化消毒副产物的特征[J]. *北京工业大学学报*, 2013, 39(11): 1700-1703.
- [39] SUN X, SUN L, LU Y, et al. Influencing factors of disinfection byproducts formation during chloramination of cyclops metabolite solutions[J]. *Journal of*

- Environmental Sciences, 2014, 26: 575-580.
- [40] 张小璐, 杨宏伟, 王小仉, 等. 消毒副产物生成的温度影响和动力学模型[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 4046-4051.
- [41] 张涛. 饮用水中消毒副产物二氯乙腈的形成过程和控制技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [42] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: A critical review[J]. Water Research. 2008, 42: 13-51.
- [43] STEFAN D, ERDELYI N, IZSAK B, et al. Formation of chlorination by-products in drinking water treatment plants using breakpoint chlorination[J]. Microchemical Journal, 2019, 149: 104008.

(责任编辑: 曲娜)

The influence of the ecological project in water source area on the production of disinfection by-products

HE Min¹, LIU Lianqing^{1,3}, GONG Tingting^{1,2}, PI Jiachang¹, ZHU Guangcan^{1,2,*}

1. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Key Laboratory of Environmental Medicine Engineering of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210009, China; 3. Jiangsu Suyi Design Group Co.Ltd, Nanjing 210041, China

*Corresponding author, E-mail: gc-zhu@seu.edu.cn

Abstract The ecological project in water source area can improve the quality of drinking water sources, but the aquatic metabolites in it may be the source of disinfection by-product (DBPs) precursors. Small-scale experiments were conducted to study the effects of the ecological project in water source area on the water quality and the origin of main DBPs precursors in raw water. The impacts of reaction time, chlorine dosage, temperature, and pH on the production of DBPs after chlorination of cattail root exudates, zizania root exudates, and silver carp excretions were studied. The results showed that the average total removal rates of NH_4^+ -N, TN, and TP were 74.93%, 53.98%, and 73.02% by the experiments devices, respectively, and DOC increased along the process. The DOC content for the dissolved organic matter (DOM) with the molecular weight distribution <500 Da showed a general decreasing trend, while the DOC content in >3 000 Da DOM increased along the process. The total trihalomethane formation potential (TTHMFP) and total haloacetic acid formation potential (THAAFP) increased along the process. The TTHMFP and THAAFP of organic compounds with a molecular weight less than 3 000 Da showed a decreasing trend along the process, while TTHMFP and THAAFP with a molecular weight more than 3 000 Da showed an increasing trend along the process. The study also determined the formation potential of four DBPs (DCAA, TCAA, TCM, and DCAN) after chlorination and disinfection of three aquatic biological metabolites. TCAA was found to be the primary DBPs. Their output increased with an increase of chlorine dosage and temperature. Acidic conditions were found to be conducive to inhibiting the formation of DCAA and TCM, while alkaline conditions were conducive to inhibiting the formation of TCAA. Overall, the production of DCAN increased initially and then decreased with pH increasing.

Keywords water source area; aquatic metabolites; disinfection by-products