



长距离调水水源中溶解性有机物特征及消毒副产物生成势的变化解析

付蔚^{1,2}, 梁建奎³, 吴胜念², 李珏纯³, 季闻翔², 董慧峪^{2,✉}, 于建伟², 张洪刚², 张颖^{1,✉}, 苗钦奎^{1,2}, 强志民²

1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国南水北调集团中线有限公司, 北京 100083

摘要 水体中溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 是消毒副产物的重要前体物, 本研究考察了季节变化对长距离输水干渠中 DOM 特征及消毒副产物生成势 (disinfection by-products formation potential, DBPsFP) 的影响。发现类芳香蛋白和类富里酸是主要荧光类物质, 而夏季类可溶性微生物产物组分的比例显著上升, 且自生源指标表明夏季样本具有更强的内源特性。体积排阻色谱耦合有机碳检测器 (high-performance size exclusion chromatography coupled with an organic carbon detector, HPSEC-OCD) 分析显示输水过程中水质稳定, 腐殖质 (humic substances, HS) 组分在总有机碳中所占比例超过 60%, 而分子质量大于 20 kDa 的生物大分子聚合物 (biopolymers, BP) 在夏季有所增加。不同季节 DOM 的氯反应活性也不同, 夏季反应性更强, 导致更高的 DBPsFP。夏季温度升高, 间接促进浮游生物繁殖和微生物活动, 进而改变了 DOM 的组成结构和反应性。此外, 由于 HPSEC-OCD 几乎可以表征所有类型的有机碳, 因此它所表征的组分与 DBPsFP 的相关性更好, 其中三卤甲烷生成势与 BP 组分呈高度正相关, 卤乙酸生成势则与 HS 组分关联更紧密。了解 DOM 的时空变化特征及其与 DBPsFP 的相互关系, 将有助于更好地优化水处理方法以获得更稳定的水质。

关键词 溶解有机物; 消毒副产物生成势; 三维荧光光谱; 荧光区域积分; 高效体积排阻色谱

天然有机物 (natural organic matter, NOM) 是由腐殖酸、黄腐酸、低分子质量有机酸、碳水化合物、蛋白质等组成的复杂非均相混合物^[1]。地表水中的 NOM 主要来源于周边流域的自然生态系统和人为活动^[2], 并受气候和季节变化的影响^[3]。NOM 中可通过 0.45 μm 过滤器的部分可以定义为 DOM (dissolved organic matter, DOM)^[4]。在水处理过程中, DOM 作为前体物会与消毒剂 (如氯、氯胺和臭氧等) 发生一系列氧化、取代和水解反应, 生成消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs)^[5]。DBPs 因具有较高的细胞毒性、致突变性和致癌性, 会导致呼吸系统、生殖发育、肝脏、肾脏、神经及免疫系统等方面的健康问题^[6-7]。尽管 DBPs 生成不可避免, 我们仍可通过改变 DOM 的数量和性质来控制 DBPs 的形成^[8]。有研究表明, 相较于改变消毒条件或引入其他先进技术去除已形成的 DBPs, 在消毒前去除 DBPs 前体物更具经济性^[9-10]。因此, 了解水源水中 DOM 的特征及其与 DBPs 生成的关系, 对于保障水处理厂达到预期出水水质具有重要意义^[11-12]。

DOM 的化学组成显著受季节变化影响。例如, 深圳市水源水在雨季主要富含类腐殖质荧光组分, 而旱季则以类蛋白质荧光组分为主^[13]; 珠江口的 DOM 在雨季的相对分子质量高于旱季^[14]。这些变化不仅影响着水处理过程, 也与 DBPs 生成密切相关。具体来说, 类腐殖质组分与三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 和卤乙酸 (haloacetic acids, HAAs) 等 DBPs 的生成显著相关; 低分子质量 DOM 在水处理过程中难得到有效去除, 而其生成 DBPs 的能力高于高分子质量 DOM^[15-17]。此外, 水体类型也会影响 DOM 变化规律, 水库由于其庞大的存水量和混合流入水的能力, 其水质稳定性高, 所以其 DOM 受季节变化影响程度远低于河流。

收稿日期: 2024-02-02; 录用日期: 2024-04-08

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC3200904, 2022YFC3203705); 国家自然科学基金项目 (52070184, 52270012)

第一作者: 付蔚 (1997—), 女, 硕士研究生, fuwei279@163.com; ✉通信作者: 董慧峪 (1983—), 男, 博士, 研究员, hydong@rcees.ac.cn; 张颖 (1977—), 女, 博士, 副教授, yzhang_n@tju.edu.cn

当前,对人工修建的大型自流式长距离调水工程中 DOM 变化规律的研究较少。该工程采用明渠输水,且水深相对较浅,易引发藻类过度生长。藻华和腐殖化是引起 DOM 构成变化的 2 个主要因素^[18]。因此,本研究在冬季和夏季于长距离调水工程主干渠采集水样,采用 EEMs 和 HPSEC-OCD 对水样中的 DOM 进行了表征,并对加入过量氯消毒后水样中消毒副产物生成势 (disinfection by-products formation potential, DBPsFP) 进行了测定,为揭示样品中 DOM 沿线变化特征及季节变化对其的影响,探究了 DOM 组分与 THMs、HAAs、卤代酮 (halogenated ketones, HKs) 和卤乙醛 (haloacetaldehydes, HALs) 等含碳消毒副产物 (carbon containing disinfection by-products, C-DBPs) 以及卤乙腈 (haloacetonitrile, HANs)、卤乙酰胺 (haloacetamides, HAMs) 等含氮消毒副产物 (nitrogen containing disinfection by-products, N-DBPs) 生成势的关系。

1 材料与方法

1.1 采样区域与样品采集

本研究涉及的长距离调水工程是世界上最长的跨流域调水工程,其水质特性独特且复杂,其他河流、大型水库和湖泊水质的研究并不适用于该工程水体^[19]。该工程的水体基础水质良好,除总氮 (TN) 外,其他诸如溶解氧、高锰酸盐指数、总磷、氨氮、氟化物、汞等 16 项水质参数均达到或优于 I 或 II 类地表水标准^[20]。随着工程运行时间的推移,多种水质参数呈下降趋势,水质状况持续改善^[21]。为进一步了解其中 DOM 组成,本研究在长达 1 000 km 的输水主干渠设置了 9 个采样点,其中,点位 N1~N6 位于 N 省, B7~B9 位于 B 省。样本于 2023 年 2 月和 7 月采集,分别代表冬季和夏季条件。样本于水面下 0~0.5 m 处采集,每个点位取 2 个重复样本,分别装入清洁塑料瓶中并立即运回实验室。所有样本到达实验室后,立即使用 0.45 μm 的膜进行过滤,并在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下储存备用。

1.2 材料和试剂

次氯酸钠为分析级,购自国药集团化学试剂有限公司。氯化铵为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。浓硫酸为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。无水硫酸钠为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。所有标准品为色谱纯,购自阿尔塔第一标准科学有限公司。甲基叔丁基醚 (Methyl tert-Butyl Ether, MtBE) 为液相级,购自费希尔化学公司。N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺为液相级,购自 J&K Science Ltd。

1.3 三维荧光光谱

水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,装入 1 cm 四面通光的石英比色皿,使用 Cary Eclipse 型荧光分光光度计测定荧光光谱。使用的仪器设置如下:光电倍增电压设置为 700 V,所有测量的激发和发射狭缝均保持在 5 nm,扫描速度设置为 1 200 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。激发波长设置为 200~420 nm(间隔 5 nm),发射波长设置为 280~550 nm(间隔 5 nm)。通过减去超纯水的三维荧光光谱去除拉曼散射效应,后续采用 MATLAB R2018b 软件处理数据。

荧光区域积分法 (fluorescence regional integration, FRI) 将三维荧光光谱 (excitation emission matrices, EEMs) 分为 5 个区域,区域 I (Ex/Em=200~250 nm/280~330 nm) 和区域 II (Ex/Em=200~250 nm/330~380 nm) 统称为类芳香蛋白 (aromatic proteins-like, AP-like) 组分,其中区域 I 为类酪氨酸成分,区域 II 为类色氨酸成分;区域 III (Ex/Em=200~250 nm/380~550 nm) 为类富里酸 (fulvic acid-like, FA-like) 组分;区域 IV (Ex/Em=250~400 nm/280~380 nm) 为类可溶性微生物产物 (soluble microbial by products-like, SMP-like) 组分;区域 V (Ex/Em=250~400 nm/380~550 nm) 为类腐殖酸 (humic acid-like, HA-like) 组分,然后用不同范围内荧光强度积分来量化分析 DOM 组成和含量变化^[22]。

BIX 是激发波长为 310 nm 时,380 nm 发射波长处荧光强度和 430 nm 发射波长处荧光强度的比值,BIX 越大,自生源特性越强。当 BIX<0.8 时,DOM 受陆源输入或受人类活动影响较大;当 0.8<BIX<1.0 时,DOM 具有较强的自生源特征;当 BIX>1 时,DOM 主要由生物活细菌等产生^[23]。

1.4 体积排阻色谱耦合有机碳检测器

高效尺寸排阻色谱耦合有机碳检测器 (high-performance size exclusion chromatography-organic carbon detector, HPSEC-OCD) 主要包括高效液相色谱和在线有机碳检测两大系统。采用磷酸盐缓冲溶液

(2.500 g·L⁻¹ KH₂PO₄+3.018 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·2H₂O) 为流动相, 流速设置为 1 mL·min⁻¹, 进样体积为 500 μL。该检测器基于色谱柱洗脱时间的差异性将有机物分为 4 个组分, 即生物大分子聚合体 (biopolymers, BP)、腐殖质物质 (humic substances, HS), 腐殖质类物质构建块 (building blocks of humic substances, BB) 以及小分子物质 (low molecular weight, LMW)^[24]。

1.5 消毒实验及消毒副产物测定

水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后, 转移至 100 mL 顶空自动进样瓶中进行消毒实验, 消毒剂为次氯酸钠, 加氯量通过式 (1) 确定。样品加氯后在室温 (25 ℃) 下避光反应 72 h, 反应完成后使用哈希试剂包在 DR6000 分光光度计测定余氯量。然后加入氯化铵进行淬灭, 氯化铵与余氯的摩尔比为 1.5:1。

a=10+3b

(1)

式中: *a* 为加氯量, mg·L⁻¹; *b* 为样品溶解有机碳质量浓度, mg·L⁻¹。

将 100 mL 消毒后的水样转移至蓝盖瓶中, 使用浓硫酸将 pH 调至 1 以下, 加入 15 g 无水硫酸钠以提高有机相纯度。然后使用液液萃取提取 DBPs, 加入 8 mL MtBE 萃取液, 使用腕式振荡器在 500 r·min⁻¹ 下振荡 10 min 后静置 10 min, 水层与有机相明显分层时将有机相转移至玻璃管中, 该步骤重复 2 次。将得到的约 16 mL 有机相通过无水硫酸钠柱以除水。然后将提取物氮吹至 200 μL, 转移至气相色谱进样小瓶中。加入 10 μL 内标物 (1, 2-二溴丙烷, 25 mg·L⁻¹), 充分混合后, 取出 100 μL 进行衍生化 (加入 10 μL N,O-双 (三甲基硅基) 三氟乙酰胺, 在 50 ℃ 下衍生 30 min) 用于非挥发性 HAAs 测定, 剩下的一份用于测定挥发性 DBPs (包括 THMs、I-THMs, HALs、HKs、HANs 和 HAMs)。

通过安捷伦气相色谱-质谱仪 (7890A-5975C) 检测 DBPs 的浓度。仪器条件设置如下: 进样器温度 250 ℃, 进样量为 2 μL, 测定非挥发性 HAAs 时载气流速为 0.8 mL·min⁻¹, 测定其他挥发性 DBPs 时载气流速为 1.2 mL·min⁻¹。升温程序: 35 ℃ 保持 2 min, 以 4 ℃·min⁻¹ 的速度上升至 100 ℃ 并保持 2 min, 再以 9 ℃·min⁻¹ 的速度上升至 130 ℃ 并保持 1 min, 最后以 12 ℃·min⁻¹ 的速度上升至 220 ℃ 并保持 1 min。方法详情见文献^[25], 22 种目标 DBPs 的名称及缩写见表 1。

2 结果与讨论

2.1 DOM 荧光特性分析

本研究利用 EEMs 对采集水样中的 DOM 进行表征分析, FRI 结果如图 1 所示。DOM 主要由类芳香蛋白组分和类富里酸组分构成, 且所有样品 4 种荧光组分的相对丰度基本一致, 说明水体拥有强大的自净能力。夏季水样中, 类富里酸组分的体积占比在 32.89%~42.33%, 平均为冬季水样的 1.14 倍。类富里酸组分是腐殖质物质, 与陆源输入密切相关^[26]。由于夏季降雨量增多、地表径流增强, 陆源输入的 DOM 量有所上升, 从而导致类富里酸组分占比增大。在冬季采集的样品中, 类芳香蛋白组分的荧光积分体积占比在 39.39%~57.73%, 平均为夏季样品的 1.19 倍。类芳香蛋白组分占比大暗示水体在一定程度上受到了人为活动

表 1 22 种目标 DBPs 的相关信息
Table 1 Information about 22 target DBPs

消毒副产物	中文名称	英文名称	缩写
卤乙酸 (HAAs)	氯乙酸	chloroacetic acid	CAA
	二氯乙酸	dichloroacetic acid	DCAA
	三氯乙酸	trichloroacetic acid	TCAA
	溴乙酸	bromoacetic acid	BAA
	二溴乙酸	dibromoacetic acid	DBAA
	溴氯乙酸	bromochloroacetic acid	BCAA
三卤甲烷 (THMs)	三氯甲烷	trichloromethane	TCM
	三溴甲烷	tribromomethane	TBM
	二溴一氯甲烷	dibromochloromethane	DBCM
	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	BDCM
碘代三卤甲烷 (I-THM)	三碘甲烷	triiodomethane	TIM
卤代酮 (HKs)	氯丙酮	chloropropanone	CP
	1, 1, 1-三氯丙酮	1,1,1-trichloropropanone	1,1,1-TCP
	1, 1, 3-三氯丙酮	1,1,3-trichloropropanone	1,1,3-TCP
卤代醛 (HALs)	二氯乙醛	dichloroacetaldehyde	DCAL
	三氯乙醛	trichloroacetaldehyde	TCAL
卤乙腈 (HANs)	三氯乙腈	trichloroacetonitrile	TCAN
	二氯乙腈	dichloroacetonitrile	DCAN
	溴乙腈	bromoacetonitrile	BAN
	二溴乙腈	dibromoacetonitrile	DBAN
	碘乙腈	iodoacetonitrile	IAN
卤乙酰胺 (HAM)	二氯乙酰胺	dichloroacetamide	DCAM

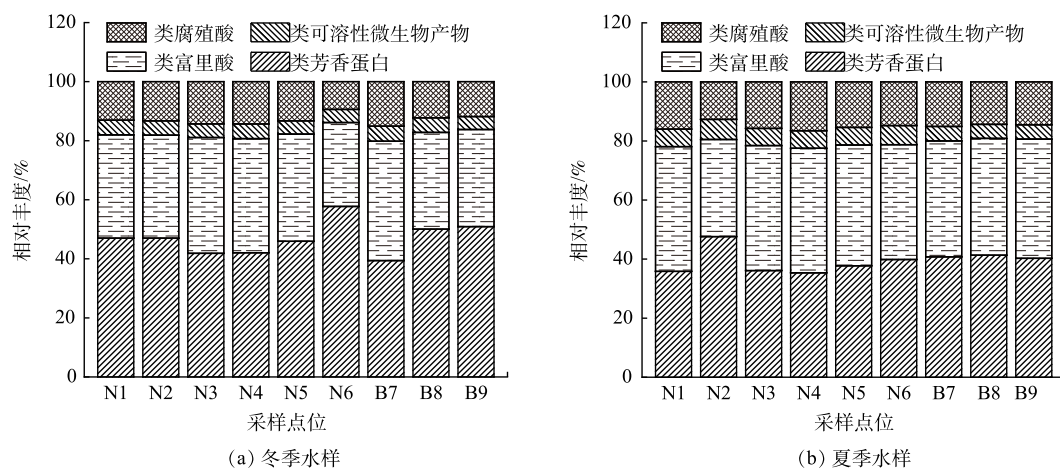


图1 长距离调水工程冬季和夏季沿线水样中 DOM 荧光组分的相对丰度

Fig. 1 Relative abundance of DOM fluorescence components in water samples along the long-distance water diversion project in winter and summer

的影响^[27]。在冬季,由于水体内部的生物活动和陆源 DOM 影响减小,人为活动对水质的影响力增加。此外,类可溶性微生物产物组分反映了水体中生物的代谢状态^[23],因夏季水体内部微生物、藻类等生物更活跃,夏季水样中该组分占比(4.73%~12.6%)明显高于冬季水样(4.40%~5.09%)。

如图2所示,荧光特征参数 BIX 的分析结果表明大部分水样中的 DOM 均具有自生源特性。在冬季水样中,BIX 平均值为 0.89,而在夏季水样中,该值为 0.97。这说明夏季水样中的 DOM 具有更强的自生源特性。值得注意的是,相比于冬季,夏季水样的 BIX 具有更大的波动性。这可能是因为夏季水体内部的生物活动和外部的陆源输入都增强,DOM 受到内外双方面的强烈影响。

2.2 分子质量分布特性

如图3所示,通过 HPSEC-OCD 表征,研究将水样中的 DOM 划分为 4 大组分,即分子质量大于 20 kDa 的 BP 组分,分子质量为 1.5~7 kDa 的 HS 组分,分子质量为 0.5~1.5 kDa 的 BB 组分和低分子质量组分 LMW^[24]。冬季和夏季采集的样品的色谱图分别展现了较好的一致性,表明 DOM 的分子质量分布在同一季节内基本保持不变。无论是冬季与夏季水质的差异,还是夏季各采样点水质的些许波动,都主要反映在 BP 组分。这个组分通常是由水体生物活动产生,如藻类的代谢和衰亡过程^[28]。夏季水温升高,为生物提供了适宜的环境条件,导致更多 BP 组分产生。夏季下游点位(N6、B7、B8 和 B9)的 BP 组分含量明显高于上游点位,也进一步证实了该工程藻细胞密度从上游向下游呈增加的趋势^[19]。鉴于 BP 组分与色谱柱缺乏疏水相互作用,推测此组分更倾向于亲水性组分,较高的亲水性会导致传统的混凝沉淀工艺效率下降^[29]。

图4进一步展示了不同的分子质量组分含量,发现水样中的主要成分为 HS 组分,其在所有水样中的总有机碳占比均超过 60%。HS 主要源于陆源有机物和水中植物有机物的微生物、化学和光降解过程^[30]。HS 不易被微生物降解,还能与许多金属离子和有机污染物形成可溶性络合物,易导致供水系统中形成生物膜。在水处理过程中,通常在混凝工艺中大量去除 HS^[31],同时可以增设如臭氧氧化等预氧化工艺来进一步提高其生物降解性^[30]。对于主要差异所在的 BP 组分,其在夏季水样中的占比(7.77%~14.65%)明显高于冬季(4.69%~7.97%)。BP 组分对不可逆的膜污染具有重要影响^[32],因此,当夏季 BP 组分含量增大时,采用膜处理

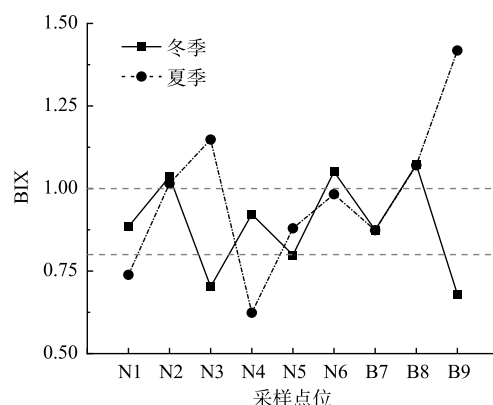


图2 长距离调水工程沿线水样的自生源指标 (BIX) 值

Fig. 2 BIX value of the water samples along the route of the long-distance water diversion project

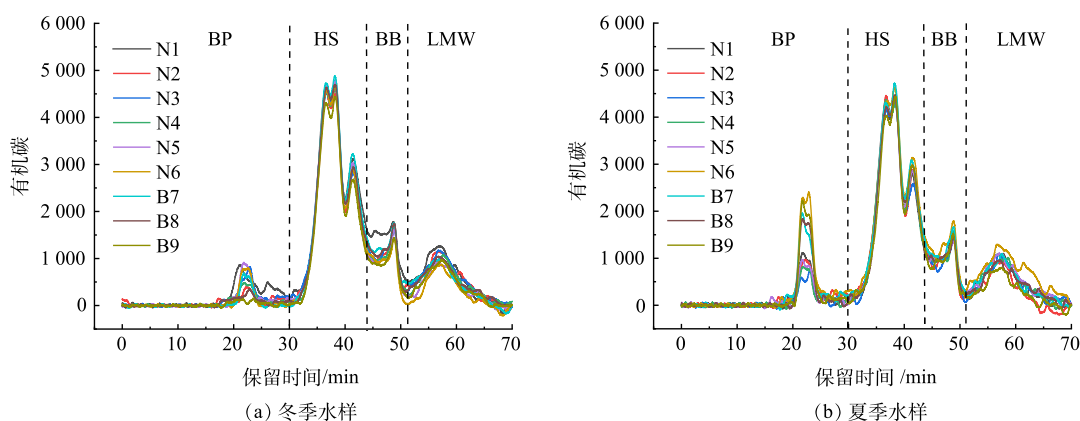


图3 长距离调水工程冬季和夏季水样中 DOM 的 HPSEC-OCD 色谱图

Fig. 3 HPSEC-OCD chromatograms of DOM in water samples along the route of the long-distance water diversion project during winter and summer

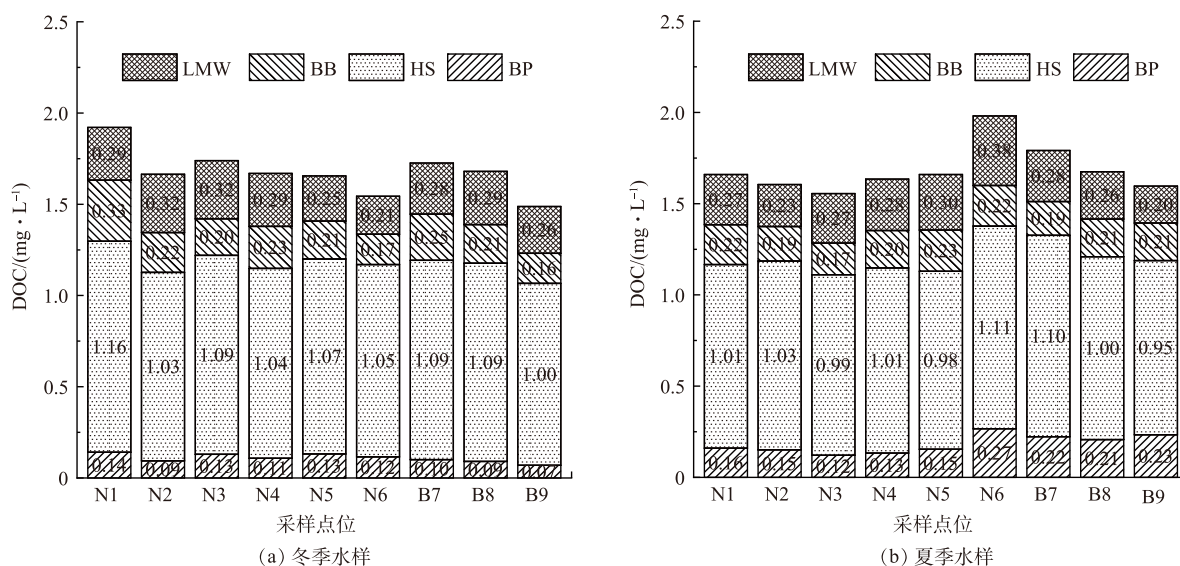


图4 长距离调水工程冬季和夏季水样中 DOM 的不同有机碳沿线变化图

Fig. 4 Variations of DOM organic carbon in water samples along the route of the long-distance water diversion project during winter and summer

工艺的水处理厂应格外注意防范和解决膜污染问题。

2.3 消毒副产物生成势

本研究对采集的水样进行了 DBPsFP 测定, DBPsFP 可理解为原水经过量氯消毒后放大 DBPs 生成规律的结果, 与最终的水处理厂出水质量无直接关系, 具体测定结果见图 5。冬季水样的目标 DBPsFP 总质量浓度为 $210.74\sim 338.05\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而夏季的总质量浓度提升至 $239.55\sim 489.34\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。尽管冬季与夏季 DOC 水平未显现出明显差异 (图 4), 但夏季样本的 DBPs 的生成水平总体上高于冬季, 这反映出季节对溶解有机碳物质氯反应活性的影响, 夏季反应性高于冬季^[33]。但无论是冬季还是夏季, THMs 和 HAAs 均为两类主要的 DBPs^[2,34]。进一步分析发现, 在冬季 THMs 生成质量浓度平均值为 $190.58\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占总 DBPs 的 69.74%; 而在夏季, THMs 生成质量浓度平均值升至 $286.17\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比也增至 82.30%, 说明夏季 THMs 的生成势和占比都高于冬季。THMs 类中的 TCM、BDCM 和 DBCM 都有检出, 但以 TCM 为主, 其生成量占 THMs 总量的 96% 以上。对于 HAAs, 冬季生成量为 $21.51\sim 94.72\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比为总 DBPsFP 的 9.15%~35.17%, 而夏季则降至 $9.28\sim 57.07\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比为 2.94%~13.04%, 足见夏季 HAAs 的生成量和占比都低于冬季。HAAs 与 THMs 的不同生成趋势说明形成两者的前体物可能有所区别。其他 C-DBPs(HKs 和

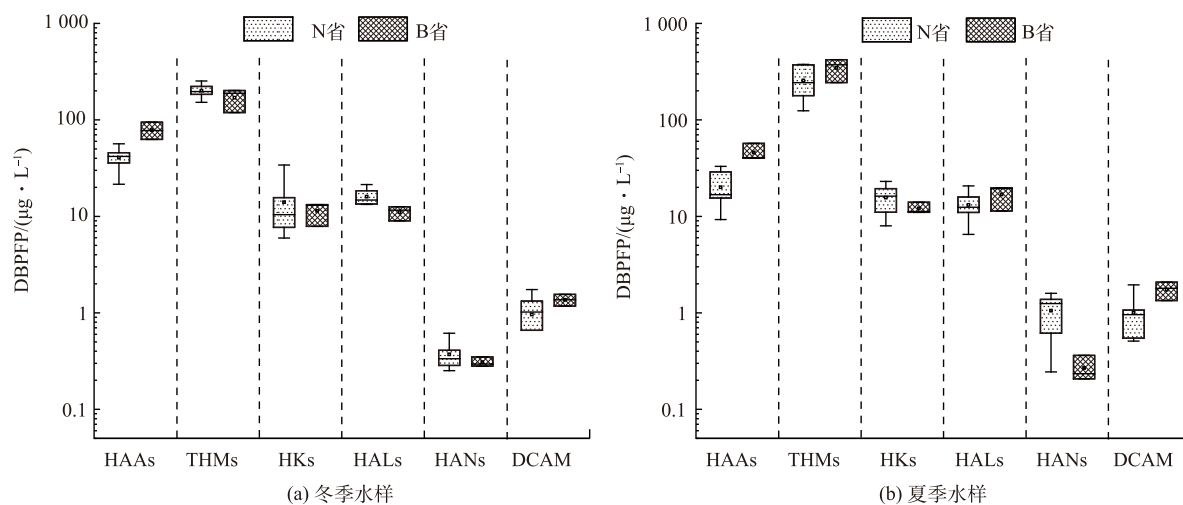


图5 长距离调水工程冬季和夏季水样 DBPsFP 箱式图

Fig. 5 Box plots of the DBPsFP in water samples along the route of the long-distance water diversion project during winter and summer

HALs), 2个季节的生成量并无显著差异。另外,被检出的 N-DBPs(包括 DCAN、TCAN 和 DCAM)的生成质量浓度很低,均小于 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,夏季占比 (0.36%~0.88%) 稍高于冬季 (0.12%~0.75%)。

2.4 DOM 特性与 DBPsFP 的主成分分析

主成分分析是一种强大的统计方法,能够清晰且全面地揭示水样 DOM 特征的变化及其与 DBPsFP 的关系。在本研究中,PC1 和 PC2 分别解释了整个数据集的 32.1% 和 20.4% 的方差。PC1 的正负荷主要与 EEMs 中表征的类腐殖酸、类富里酸和类可溶性微生物产物组分关联,而其负负荷则主要与类芳香蛋白和 HAAs 相关。PC2 的正负荷主要来自 HALs、THMs、DCAM 和 BP 组分,而负负荷主要与 HANs 相关。通过样本点在图 6 中的投射位置发现,冬季样本点 PC1 得分在 $-2.01 \sim 0.20$, PC2 得分在 $-0.81 \sim 0.42$ 。相比之下,夏季样本点 PC1 得分在 $0.11 \sim 1.55$, PC2 得分在 $-1.69 \sim 1.99$ 。HAAs 成为冬季的特征 DBPs,而 N-DBPs、THMs 和 HKs 在夏季更具有特异性。

在考察各变量间相关性时,发现主要生成的 THMs 和 HAAs 均与 HS 成正相关,说明 HS 是 DBPs 形成的主要前体物^[35]。HS 组分主要包括腐殖酸和黄腐酸,呈疏水性,含有丰富的芳香碳、酚类结构和共轭双键^[36]。与 THMs 相比,HAAs 前体疏水性更强且芳香碳含量更高^[36-37],所以 HAAs 生成量与 HS 组分相关性更高。此外,THMs 与 BP 组分也呈现高度正相关性。BP 组分包含脂肪族蛋白和氨基酸等物质^[30,38],脂肪族 BP 是 THMs 的主要前体^[39],氨基酸易与氯反应先生成不稳定中间体 DCAN 后转化为稳定的 THMs^[40]。然而,三维荧光表征的组分并未显示出良好的规律性特征,可能因样品中有机物结构的影响,或是三维荧光光谱仅能表征具有荧光特性的有机物,有一定的局限性。这也再次证明在有机物预测方面,基于 HPSEC-OCD 组分的精度比基于 EEMs 组分的更高,适应性更广^[41]。

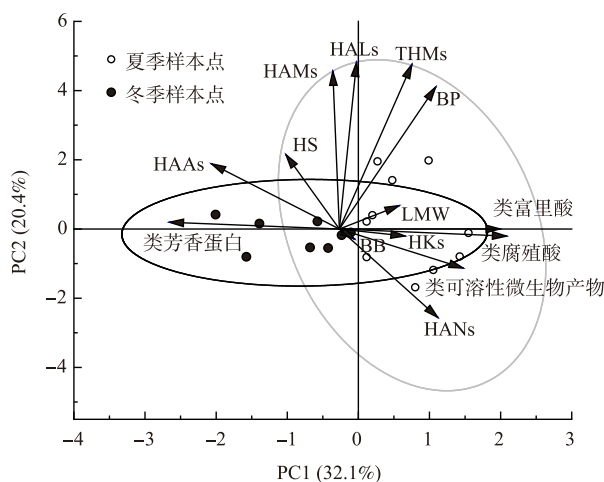


图6 长距离调水工程水样 DOM 特性与 DBPsFP 的主成分分析

Fig. 6 PCA of DOM characteristics and DBPsFP in water samples along the route of the long-distance water diversion project

3 结论

1) 本研究所考察水样中的 DOM 具有较强的内源性, 主要包含类富里酸和类芳香蛋白成分, 夏季由于生物代谢活动的增强, 类可溶性微生物产物组分的荧光体积占比明显高于冬季。

2) 长距离调水工程可在总体上保证水质稳定及良好性, 为沿线受水区提供优质水源, 有效保障了沿线受水区供水安全。HS 组分占总有机碳 60% 以上, 水处理厂可以主要通过混凝工艺进行去除, 还可以增设臭氧氧化等预氧化工艺来提升其生物降解性, 防止它在供水系统中形成生物膜。夏季因微生物活动增强, 大分子 BP 组分导致水质轻微波动。受水区水厂需特别注意膜处理工艺中 BP 组分增加可能引发的膜堵塞等问题。

3) 季节因素对水样中 DBPs 的生成有显著影响, 夏季 DBPsFP 总质量浓度显著高于冬季。其中, THMs 的生成量和占比在夏季更高, 而 HAAs 则呈相反的趋势, 生成量和占比都在夏季更低。

4) PCA 分析反映出冬季和夏季水样有机物特征存在差异性, HAAsFP 与 HS 组分呈正相关, THMsFP 与 BP 组分的关联性更高。相比 EEMs 表征, HPSEC-OCD 所表征的组分与 DBPsFP 相关性更好, 这可能与样品中有机物的结构复杂性和荧光光谱技术的局限性有关。

参考文献

- [1] HER N, AMY G, MCKNIGHT D, et al. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection[J]. *Water Research*, 2003, 37(17): 4295-4303.
- [2] AVŞAR E, TORÖZ İ. Seasonal determination and investigation of disinfection by product formation potentials (DBPFPs) of surface waters, İstanbul Ömerli and Büyükçekmece case study[J]. *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi - B Teorik Bilimler*, 2018, 6(1): 22-35.
- [3] AWAD J, VAN LEEUWEN J, CHOW C W K, et al. Seasonal variation in the nature of DOM in a river and drinking water reservoir of a closed catchment[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 788-796.
- [4] AVSAR E, TOROZ I, HANEDAR A. Physical characterisation of natural organic matter and determination of disinfection by-product formation potentials in İstanbul surface waters[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2015, 24(9).
- [5] ZHOU H, TIAN L, NI M, et al. Effect of dissolved organic matter and its fractions on disinfection by-products formation upon karst surface water[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136324.
- [6] VILLANUEVA C M, CORDIER S, FONT-RIBERA L, et al. Overview of disinfection by-products and associated health effects[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2015, 2(1): 107-115.
- [7] LI X F, MITCH W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: Multidisciplinary challenges and opportunities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1681-1689.
- [8] XUE C, YU Y, HUANG X. Comparison of organic matter properties and disinfection by-product formation between the typical groundwater and surface water[J]. *Water*, 2022, 14(9): 1418.
- [9] BOND T, GOSLAN E H, PARSONS S A, et al. Treatment of disinfection by-product precursors[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(1): 1-25.
- [10] HU C Y, ZHU H Z, LIN Y L, et al. Dissolved organic matter fractions and disinfection by-product formation potential from major raw waters in the water-receiving areas of south-to-north water diversion project, China[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 56(6): 1689-1697.
- [11] WANG X, TONG Y, CHANG Q, et al. Source identification and characteristics of dissolved organic matter and disinfection by-product formation potential using EEM-PARAFAC in the Manas River, China[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(46): 28476-28487.
- [12] ZHANG J, YU J, AN W, et al. Characterization of disinfection byproduct formation potential in 13 source waters in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2): 183-188.
- [13] MAQBOOL T, LI C, QIN Y, et al. A year-long cyclic pattern of dissolved organic matter in the tap water of a metropolitan city revealed by fluorescence spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144850.
- [14] LIU Y, YE Q, HUANG W L, et al. Spectroscopic and molecular-level characteristics of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136307.
- [15] ZHANG Y, ZHANG N, ZHAO P, et al. Characteristics of molecular weight distribution of dissolved organic matter in bromide-containing water and disinfection by-product formation properties during treatment processes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 179-189.
- [16] RIBAU TEIXEIRA M, ROSA S M, SOUSA V. Natural organic matter and disinfection by-products formation potential in water treatment[J]. *Water Resources Management*, 2011, 25(12): 3005-3015.
- [17] FERNÁNDEZ-PASCUAL E, DROZ B, O'DWYER J, et al. Fluorescent dissolved organic matter components as surrogates for disinfection byproduct formation in drinking water: A Critical Review[J]. *ACS ES& T Water*, 2023, 3(8): 1997-2008.
- [18] MAQBOOL T, QIN Y, LY Q V, et al. Exploring the relative changes in dissolved organic matter for assessing the water quality of full-scale drinking water treatment plants using a fluorescence ratio approach[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116125.
- [19] NONG X, SHAO D, SHANG Y, et al. Analysis of spatio-temporal variation in phytoplankton and its relationship with water quality parameters in the South-to-North Water Diversion Project of China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(9): 593.
- [20] NONG X, SHAO D, ZHONG H, et al. Evaluation of water quality in the South-to-North Water Diversion Project of China using the water quality index (WQI) method[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115781.
- [21] XU Y, LIN J, LEI X, et al. Assessment of the spatiotemporal water quality variations in the Middle Route of China's South-to-North Water Diversion Project

- by multivariate analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(15): 44206-44222.
- [22] 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.
- [23] 韩港胜, 侯嫔, 储文斌, 等. 水源水 Fe(VI) 与 Mn(VII) 预氧化对天然有机物的组成特征及消毒副产物生成势的影响[J]. *环境化学*, 2023. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2022092904.
- [24] ZUO Y T, CHENG S, JIANG H H, et al. Release and removal of algal organic matter during prechlorination and coagulation treatment of cyanobacteria-laden water: Are we on track?[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 824: 153793.
- [25] WU S, DONG H, ZHANG L, et al. Formation characteristics and risk assessment of disinfection by-products in drinking water in two of China's largest basins: Yangtze River basin versus Yellow River basin[J]. *ACS ES&T Water*, 2023 [2023-12-21]. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00355>.
- [26] XU L, HU Q, JIAN M, et al. Exploring the optical properties and molecular characteristics of dissolved organic matter in a large river-connected lake (Poyang Lake, China) using optical spectroscopy and FT-ICR MS analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 162999.
- [27] 申钊颖, 弓晓峰, 江良, 等. 利用荧光区域积分法解析鄱阳湖 DOM 组成及来源[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 196-203.
- [28] WANG Z, WU Z. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2-3): 396-402.
- [29] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 879-885.
- [30] TRAN N H, NGO H H, URASE T, et al. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193: 523-533.
- [31] QUANG V L, CHOI I, HUR J. Tracking the behavior of different size fractions of dissolved organic matter in a full-scale advanced drinking water treatment plant[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(22): 18176-18184.
- [32] KIMURA K, TANAKA K, WATANABE Y. Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers[J]. *Water Research*, 2014, 49: 434-443.
- [33] UYAK V, OZDEMIR K, TOROZ I. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390(2/3): 417-424.
- [34] LI A, 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.
- [35] NGUYEN H V M, TAK S, HUR J, et al. Fluorescence spectroscopy in the detection and management of disinfection by-product precursors in drinking water treatment processes: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140269.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] HUA L C, LIN J L, CHEN P C, et al. Chemical structures of extra- and intra-cellular algogenic organic matters as precursors to the formation of carbonaceous disinfection byproducts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1022-1030.
- [39] HIDAYAH E N, CHOU Y C, YEH H H. Using HPSEC to identify NOM fraction removal and the correlation with disinfection by-product precursors[J]. *Water Supply*, 2016, 16(2): 305-313.
- [40] WESTERHOFF P, MASH H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2002, 51(8): 415-448.
- [41] HIDAYAH E N, CHOU Y C, YEH H H. Comparison between HPSEC-OCD and F-EEMs for assessing DBPs formation in water[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2017, 52(4): 391-402.

(责任编辑: 曲娜)

Characteristics of dissolved organic matter in the long-distance water diversion source and analysis of changes in disinfection by-products formation potential

FU Wei^{1,2}, LIANG Jiankui³, WU Shengnian², Li Juechun³, JI Wenxiang², DONG Huiyu^{2,*}, YU Jianwei², ZHANG Honggang², ZHANG Ying^{1,*}, MIAO Qinkui^{1,2}, QIANG Zhimin²

1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. China South-to-North Water Diversion Middle Route Corporation Limited, Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: hydong@rcees.ac.cn; yzhang_n@tju.edu.cn

Abstract Dissolved organic matter (DOM) in water bodies serves as a crucial precursor for the formation of disinfection by-products (DBPs). This study investigates the impact of seasonal changes on the characteristics of dissolved organic matter (DOM) and the formation potential of disinfection by-products (DBPsFP) in the trunk canal of the long-distance water transfer. It was found that aromatic protein-like and fulvic acid-like substances are the predominant fluorescent materials, with a significant increase in the proportion of soluble microbial product-like components in the summer, and the biogenic index indicates stronger endogenous characteristics in the summer samples. Analysis using High-Performance Size Exclusion Chromatography coupled with an Organic Carbon Detector (HPSEC-OCD) shows that water quality is stable during the transfer process, with humic substances (HS) accounting for over 60% of the total organic carbon, and an increase in biopolymers (BP) with molecular weights greater than 20 kDa during the summer. The chlorination reactivity of DOM varies with the season, being higher in the summer, which leads to the increased total DBPsFP. The rise in temperature during summer indirectly promotes the proliferation of plankton and microbial activity, thereby altering the composition and reactivity of DOM. Moreover, since HPSEC-OCD can characterize nearly all types of organic carbon, the components it represents correlate better with DBPsFP. Specifically, the formation potential of trihalomethanes shows a high positive correlation with BP components, while the formation potential haloacetic acids is more closely related to HS components. Understanding the spatiotemporal characteristics of DOM and its relationship with DBPsFP will aid in optimizing water treatment methods to achieve more stable water quality.

Keywords dissolved organic matter; disinfection by-products formation potential; three-dimensional fluorescence matrix; fluorescence regional integration; high performance size exclusion chromatography