



溶解性有机物与活性氯物种反应过程中其分子组成对消毒副产物生成的影响

李淑而, 张璧洁, 李梓韶, 王樟新, 张众✉

广东工业大学生态环境与资源学院, 广东省流域水质改善与生态修复重点实验室, 广州 510006

摘要 溶解性有机物 (DOM) 在紫外/氯 (胺) 高级处理过程中会与活性氯物种 ($\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$) 反应生成消毒副产物 (DBPs), 进而影响水质的毒性和安全性。本研究详细研究了单一活性氯物种 ($\text{Cl}^\cdot$ 或 $\text{Cl}_2^\cdot$) 与不同来源 DOM 反应生成 DBPs 的情况, 重点探究了 DOM 分子组成与生成 DBPs 质量浓度、种类、毒性之间的相关关系。结果表明: $\text{Cl}^\cdot$ 与 DOM 反应过程中主要生成的 DBPs 及毒性贡献者分别为三卤甲烷 (THMs) 和卤乙醛 (HALs)。DOM 的分子组成与生成 DBPs 的质量浓度、种类及毒性之间相关性较低, 这可能归因于 $\text{Cl}^\cdot$ 与不同 DOM 之间相似的反应活性, 而在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 与 DOM 反应过程中 HAAs 和非管制类 DBPs 分别为主要生成的 DBPs 和毒性贡献者。此外, 生成 DBPs 的质量浓度、种类及体系的毒性与 DOM 分子的不饱和度、芳香度、含氧量、极性呈负相关, 与 DOM 中含 N、S、P 官能团化合物的相对含量呈正相关。本研究推动了 DOM 在单一活性氯物种介导下生成 DBPs 的研究, 并为高级氧化工艺参数的优化及高毒性副产物的消减提供依据。

关键词 活性氯物种; 溶解性有机物; 消毒副产物; 分子组成

近年来, 水体中广泛检测出包括药品、个人护理品及内分泌干扰物等在内的痕量有机污染物 (trace organic contaminants, TrOCs), 且越来越多的研究表明此类物质对生态系统和人类健康的潜在风险不容忽视^[1-3]。传统水/污水处理工艺对此类污染物的去除效率有限, 而高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 等深度水处理工艺对此类污染物展现出较好的降解能力, 具有广阔的应用前景^[4-5]。其中, 反应性和选择性较强的活性氯物种 (reactive chlorine radicals, RCS), 如氯自由基 ($\text{Cl}^\cdot$, 氧化还原电位 $E^0=2.55\text{ V}$ (vs 标准氢电极 (standard hydrogen electrode, SHE))) 和氯二自由基 ($\text{Cl}_2^\cdot$, $E^0=2.13\text{ V}$ vs SHE) 能与多种 TrOCs 进行靶向反应, 对 TrOCs 展现出较好的去除效果^[6-7], 因此, $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 在高级氧化技术中引起了越来越多的关注。

作为主要的自由基淬灭剂, 水体中广泛存在的溶解有机物 (dissolved organic matter, DOM) 会抑制 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 对 TrOCs 的降解^[8]。与此同时, DOM 在高级氧化过程中与 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 反应生成的消毒副产物 (disinfection byproducts, DBPs), 会直接影响出水的毒性和安全性。DOM 是一种复杂的混合物, 具有不同的官能团和结构, 其分子组成与生成 DBPs 的质量浓度、种类密切相关^[9-11]。有研究^[12-13]表明, DOM 的疏水性部分会比亲水性部分会生成更多的未知有机卤代副产物; 含芳香碳的小分子质量 DOM 会产生更多的三卤甲烷和卤乙酸类 DBPs。然而, 目前的研究常使用亲疏水性、分子质量、溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC)、特定波长吸光度 (如 254 nm 处的吸光度) 等指标来表征 DOM 组成^[14-16], 这些指标无法提供更深入的 DOM 分子组成信息。此外, 先前学者多致力于研究 DOM 在紫外/氯 (胺) 高级氧化过程中的转化, 然而体系中存在多种自由基 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}^\cdot$ 、 $\text{Cl}_2^\cdot$) 共同作用于 DOM, 对于单一自由基, 尤其是单一 RCS 的反应机制尚未进行具体研究^[17-20], 且目前采用单一 RCS 介导 DOM 反应生成 DBPs 的研究相对较少^[8], RCS 与 DOM 反应生成 DBPs 的机理尚存疑问。近年来, 随着超高分辨质谱技术的发展, 傅里叶变换

收稿日期: 2024-03-12; 录用日期: 2024-04-16

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (52370034)

第一作者: 李淑而 (1997—), 女, 硕士研究生, 2112124005@mail2.gdut.edu.cn; ✉通信作者: 张众 (1991—), 男, 博士, 副教授, zhongzh517@gdut.edu.cn

离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS) 和静电场轨道阱质谱 (Orbitrap MS) 等已被用于揭示 DOM 更详细的分子组成^[21], 有助于深入理解单一 RCS 介导过程中 DOM 分子组成与生成 DBPs 之间的构效关系, 探讨 RCS 介导 DOM 反应生成 DBPs 的机理。

基于以上研究背景, 本研究收集了 15 个不同来源的 DOM 样品, 并采用超高分辨质谱 Orbitrap MS 深入分析 DOM 的分子组成特征。在此基础上, 测定 DOM 在单一 RCS 介导下反应体系中生成 DBPs 的种类和质量浓度, 并评估其毒性。通过统计学手段分析了 DOM 分子组成与生成 DBPs 质量浓度、种类、毒性之间的相关关系, 揭示了 DOM 分子组成对 DBPs 生成和毒性的影响机制。该研究将为高级氧化处理中核心工艺参数的优化及高毒性副产物的消减提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 溶解性有机物来源

本研究共选取了 15 个不同来源的 DOM, 具体信息如表 1 所示。其中 5 个购自国际腐殖物质学会 (IHSS), 包括 2 个天然有机物 (natural organic matter, NOM)、2 个富里酸 (fulvic acid, FA) 和 1 个腐殖酸 (humic acid, HA) 分离物。IHSS 标准品直接在超纯水中溶解, 得到 DOM 溶液样品。其余 10 个 DOM 样品分别从污水厂二级出水 (effluent organic matter, EfOM) 和地表水 (surface water DOM, SW) 中提取得到。具体提取方法为: 首先用 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤水样, 并用 32% 盐酸 (分析纯) 将滤液 pH 调至 2。依次使用 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水淋洗活化 Agilent Bond Elut 固相萃取小柱 (5 mg/6 mL)。随后利用真空泵将样品以低于 40 mL·min⁻¹ 的速度通过柱体, 此时样品中的有机质将吸附在柱子上。水样完全过柱后, 依次使用 12 mL 0.01 mol·L⁻¹ 盐酸及 12 mL 超纯水淋洗萃取柱以去除盐分, 随后使用氮气吹扫 5 min 以完全去除萃取柱中的水分, 再使用 10 mL 的甲醇洗脱并收集萃取柱上的有机质。样品用氮气吹扫挥发溶剂至完全干燥, 复溶于 10 mL 超纯水, 于 4 °C 避光保存, 直至分析。

表 1 本研究中使用的 DOM 样品的基本信息
Table 1 Information of DOM samples used in this work

样品来源	DOM组分类型	样品名称
帕霍基泥炭富里酸标准品II	富里酸	FA-1
苏万尼河富里酸标准品II	富里酸	FA-2
帕霍基泥炭腐殖酸标准品	腐殖酸	HA-1
苏万尼河天然有机物标准品II	天然有机物	NOM-1
密西西比河上游天然有机物标准品	天然有机物	NOM-2
广州市某污水处理厂	二级出水有机物	EfOM-1
佛山市某污水处理厂	二级出水有机物	EfOM-2
佛山市某污水处理厂	二级出水有机物	EfOM-3
佛山市某污水处理厂	二级出水有机物	EfOM-4
佛山市某污水处理厂	二级出水有机物	EfOM-5
佛山市某处地表水	地表水有机物	SW-1
上海市某处地表水	地表水有机物	SW-2
广州市某处地表水	地表水有机物	SW-3
广州市某处地表水	地表水有机物	SW-4
潮州市某处地表水	地表水有机物	SW-5

1.2 试剂与设备

次氯酸钠溶液、抗坏血酸、无水硫酸钠、1,2-二溴丙烷、碳酸氢钠、过硫酸钠 (peroxydisulfate, PDS)、二水合磷酸二氢钠、十二水合磷酸氢二钠、氯化钠购自 Sigma-Aldrich 公司 (分析纯); 硫酸、盐酸购自广州

牌 (优级纯)、甲基叔丁基醚、甲醇购自 Thermo Fisher 公司 (HPLC 级); DBPs 标准品: 三卤甲烷混标 (三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷)、卤乙酸混标 (氯乙酸、溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、氯溴乙酸、二溴乙酸、一溴二氯乙酸、二溴一氯乙酸、三溴乙酸)、三氯乙腈、二氯乙腈、氯溴乙腈、二溴乙腈、二氯乙醛、三氯乙醛、二氯一溴乙醛、二溴一氯乙醛、三溴乙醛、二氯丙酮、三氯丙酮以及三氯硝基甲烷购自美国 AccuStandard 公司 (标准品)。

主要仪器: 气相色谱质谱联用仪 (GCMS TQ8050 NX, 日本岛津公司), 总有机碳测定仪 (TOC-L, 日本岛津公司), 静电场离子轨道阱质谱仪 (Orbitrap MS)(美国赛默飞世尔科技公司), 激光闪解瞬态吸收光谱仪 (LKS80, 英国应用光物理公司), pH 计 (美国奥豪斯公司), 固相萃取装置 (德国默克公司)。

1.3 Orbitrap MS 分析方法

所有 DOM 样品以 $20 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率直接注入 Orbitrap MS 中 (电喷雾电离源, 负离子模式), 具体参数设置为: 全扫描范围 100~1 500, 分辨率 140 000, 喷雾电压-2.00 kV。选择信噪比大于 5 的信号峰, 并结合 MATLAB 软件的复合识别算法匹配 DOM 分子式, 分子式限制在 $\text{C}_{1\sim50}\text{H}_{1\sim120}\text{O}_{1\sim50}\text{N}_{0\sim5}\text{S}_{0\sim3}\text{P}_{0\sim2}$ 的组合范围内^[22]。

获得 DOM 样品的分子式后, 按照分子元素类型将其分为 CHO、CHON、CHOP、CHOS、CHONP、CHONS、CHOSP 等 7 类有机物, 这些有机物的相对丰度通过对应有机物分子式的峰值幅度之和除以样品分子式的总峰值幅度计算得来; 通过各分子式的相对幅度来计算 DOM 化学性质指标如元素比 (即氢碳比 (H/C)、氧碳比 (O/C)、氮碳比 (N/C)、硫碳比 (S/C)、磷碳比 (P/C))、基于等价双键当量的参数 (DBE、DBE/C)、修正芳香指数 (AI_{mod}) 和碳的名义氧化程度 (NOSC) 的加权值, 计算公式如式 (1)~式 (10) 所示。

$$a_{\text{wa}} = \Sigma(n_{\text{X}}/n_{\text{C}}M_i), \text{X}=\text{H}, \text{O}, \text{N}, \text{S或P} \quad (1)$$

$$b = 1/2 \times (2n_{\text{C}} + n_{\text{N}} - n_{\text{H}} + 2) \quad (2)$$

$$b_{\text{wa}} = \Sigma(a_iM_i) \quad (3)$$

$$c = b/n_{\text{C}} \quad (4)$$

$$c_{\text{wa}} = \Sigma(b_iM_i)/n_{\text{C}} \quad (5)$$

$$d = (1 + n_{\text{C}} - 0.5n_{\text{O}} - n_{\text{S}} - 0.5n_{\text{H}} - 0.5n_{\text{N}})/(n_{\text{C}} - 0.5n_{\text{O}} - n_{\text{S}} - n_{\text{N}}) \quad (6)$$

$$d_{\text{wa}} = \Sigma(d_iM_i) \quad (7)$$

$$e = 4 - (4n_{\text{C}} + n_{\text{H}} - 3n_{\text{N}} - 2n_{\text{O}} + 5n_{\text{P}} - 2n_{\text{S}})/n_{\text{C}} \quad (8)$$

$$e_{\text{wa}} = \Sigma(e_iM_i) \quad (9)$$

$$M_i = I_i/\Sigma I_i \quad (10)$$

式中: 下标 wa 表示加权值, a 、 b 、 c 、 d 和 e 分别为元素比、DBE、DBE/C、 AI_{mod} 和 NOSC; a_{wa} 、 b_{wa} 、 c_{wa} 、 d_{wa} 和 e_{wa} 分别为 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的加权值; n_{C} 、 n_{H} 、 n_{O} 、 n_{N} 、 n_{S} 、 n_{P} 分别为每个分子式中碳、氢、氧、氮、硫、磷原子的化学计量数。相对幅度 (M_i) 的计算方法是将样品内第 i 个分子式的峰值幅度 (I_i) 除以样品总峰值 (I)。

1.4 激光闪光光解实验

由于激光闪光光解技术具有测量时间尺度极短 (纳秒-皮秒级别) 及所用的激光单色性极强等优点, 极大程度上避免了自由基的链式反应及其他活性物种对体系的干扰, 因此, 本研究采用激光闪光光解来产生单一活性氯物种。在 266 nm 激光下, $\text{Cl}^\cdot$ 由 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PDS 光解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与低浓度 ($0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Cl^- 反应生成, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 由 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PDS 光解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与过量 Cl^- ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应生成, 反应式如式 (11)~式 (13) 所示。自由基暴露量 (自由基浓度×时间) 通过光学吸收曲线的积分面积计算, 单次激光照射 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 的暴露量分别为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$, 自由基的暴露量通过激光照射次数来控制。本实

验的反应体系在室温下进行,并用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液将反应溶液的 pH 调至 7.0 ± 0.3 , DOM 投加质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实际应用中, $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 多在紫外/氯(胺)、紫外/过硫酸盐高级氧化过程中生成,传统紫外辐射时间为 $30 \sim 60 \text{ s}^{[23]}$, $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 在体系中的稳态浓度分别为 $10^{-16} \sim 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-14} \sim 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 的暴露量分别约为 $3.0 \times 10^{-15} \sim 6.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.0 \times 10^{-13} \sim 6.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}^{[24-25]}$ 。基于此,本研究中的激光照射次数均设置为 6 次, $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 的暴露量分别为 $6.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.62 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在每次激光照射之间旋转和移动样品,使反应器获得几乎相等的照射。尽管 $\text{ClO}^\cdot$ 也是重要的活性氯物种之一,但相比于 $\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^\cdot$, 其产生途径更为有限。此外,选择性地产生 $\text{ClO}^\cdot$ 需要不同的溶液化学条件,且其信号在瞬态光谱中难以被捕获并受到其他共存自由基的影响^[8], 因此,本文并未讨论 $\text{ClO}^\cdot$ 介导 DOM 生成消毒副产物的情况。



1.5 DBPs 质量浓度测定

收集激光闪光光解反应完的样品,根据美国环保局方法 551.1 和 552.3^[23] 使用含有内标 1,2-二溴丙烷的甲基叔丁基醚 (methyl tert butyl ether, MtBE) 萃取样品,并采用气相色谱质谱联用仪进行分析。色谱柱型号为日本岛津公司的 SH-I-5il MS ($0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$), 进样口温度设置为 170°C , 检测器温度设置为 230°C , 进样方式为不分流进样,进样体积为 $2 \mu\text{L}$, 氮气流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其中非卤乙酸 (XDBPs) 类 DBPs 的升温程序为起始温度 35°C 并保持 20 min , 再按 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 120°C , 再按 $59^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 280°C , 并持续 2 min 。卤乙酸 (HAAs) 类 DBPs 的升温程序为起始温度 35°C 并保持 10 min , 再按 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率至 120°C , 再按 $59^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率至 280°C , 并持续 4 min 。

1.6 水样毒性评估

DBPs 毒性效应值用生成的 DBPs 除以中国仓鼠卵巢 (CHO) 细胞的细胞毒性 (LC_{50} 值) 或与 50% 的终生癌症风险增加相关的浓度 (LECR_{50} 值) 中的较小值得^[26-27], 对所有生成 DBPs 的毒性效应值求和得到水样总毒性效应值。

2 结果与讨论

2.1 DOM 分子组成解析

如图 1 所示,主成分分析 (principal component analysis, PCA) 可以用于确定 DOM 样品与 DOM 分子

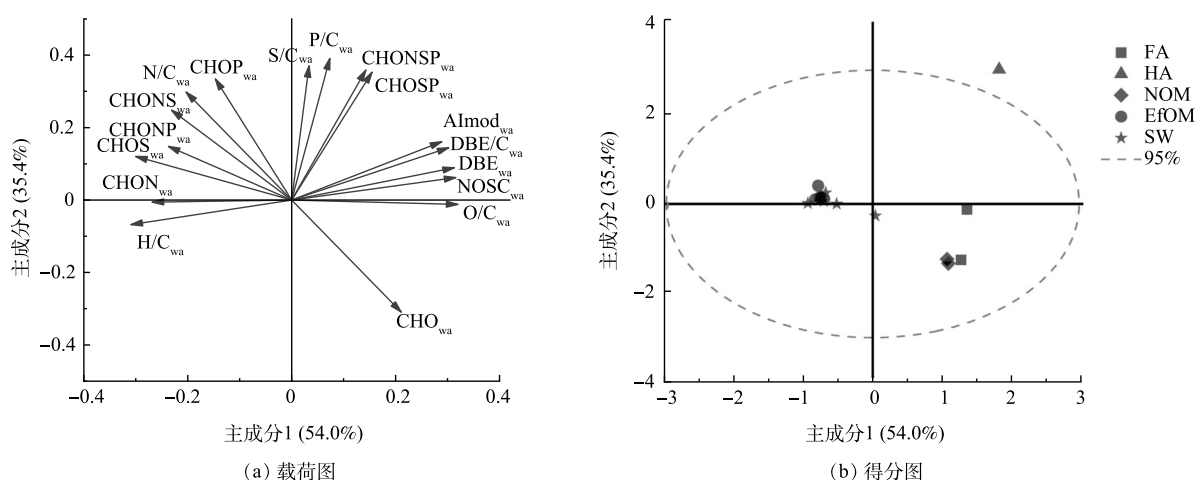


图1 DOM 样品中分子组成的主成分分析

Fig. 1 Principal component analysis of the DOM molecular composition among DOM samples

组成参数之间的关系。总体来说, PCA 揭示了 2 个主成分, 主成分 1(PC1) 和主成分 2(PC2) 分别解释了 54.0% 和 35.4% 的总方差, 表明这 2 个主成分对 DOM 分子组成有良好的解释度。变量载荷离原点越远, 说明该变量对样本方差的影响越大, 而样本点和对应载荷图中的箭头之间的距离则反映了样本与原始变量的关系^[28]。

在主成分 1 的正轴上, 离原点较远的分子组成参数是 O/C_{wa} 、 $NOSC_{wa}$ 、 DBE_{wa} 、 DBE/C_{wa} 、 AI_{modwa} , 而 H/C_{wa} 在主成分 1 的负轴上离原点最远 (图 1(a))。这些参数与样品的含氧量 (O/C_{wa})、不饱和程度 (H/C_{wa} 、 DBE_{wa} 、 DBE/C_{wa})、极性 ($NOSC_{wa}$)、芳香度 (AI_{modwa}) 相关^[21,29-30], 这说明主成分 1 由含氧量、极性、不饱和度、芳香度高的 DOM 分子组成参数构成, 其中, HA、FA、NOM 与 SW-2 均分布在主成分 1 的正轴上 (图 1(b)), 表明这些 DOM 样品具有较高的含氧量、极性、不饱和度与芳香度, 而分布在主成分 1 负轴上的 EfOM 与其他 SW 样品则具有相反的结构特征。

同样, 主成分 2 则由杂原子与碳的比例 (即 P/C_{wa} 、 S/C_{wa} 、 N/C_{wa})、含杂原子的 DOM 分子式 (即 $CHONSP_{wa}$ 、 $CHOSP_{wa}$ 、 $CHOP_{wa}$) 与 CHO_{wa} 组成, FA、NOM 与 SW-2 分布在主成分 2 的负轴上, 表明这些样品结构组成较为简单, 主要由 CHO 分子式组成, 此前也有研究表明在 FA 与 NOM 的元素组成中, CHO 分子式占主导地位^[31-32], 而 HA、EfOM 与其他 SW 样品则由较多的杂原子组成, 这可能是由于这些样品含有更多的 N、S 和 P。例如 EfOM 中的 S、P、N 可能来源于污水中的表面活性剂、洗涤剂、药品和氨基酸等^[33], SW 中的杂原子可能由人为活动排放引起^[34]。综上所述, 主成分分析结果表明, 本研究选取的 DOM 样品构成了一组有代表性的研究样本, 可用于后续 DOM 和 RCS 之间的反应性及其反应过程中 DBPs 生成情况的研究。

基于主成分的分析结果, 为了研究不同类型 DOM 的分子组成特征, 进一步从其分子强度加权平均值参数、分子元素结构组成进行了分析, 结果如图 2 和图 3 所示。具体来说, 主成分 1 的结果显示 H/C_{wa} 、 O/C_{wa} 、 $NOSC_{wa}$ 、 DBE_{wa} 、 DBE/C_{wa} 及 AI_{modwa} 具有较高的载荷得分, 其中 DOM 的平均 H/C_{wa} 值遵循 $SW > EfOM > NOM > FA > LL$ 的顺序, 平均 O/C_{wa} 值则遵循 $HA > NOM > FA > EfOM > SW$ 的顺序, 而平均值 AI_{modwa} 、 DBE_{wa} 、 DBE/C_{wa} 和 $NOSC_{wa}$ 的排序为 $HA > FA > NOM > SW > EfOM$ 。这些结果表明, 与 SW 和 EfOM 相比, HA、FA 和 NOM 中不饱和、芳香和含氧组分比例更高, 与先前的研究一致^[8,35-36]。此外,

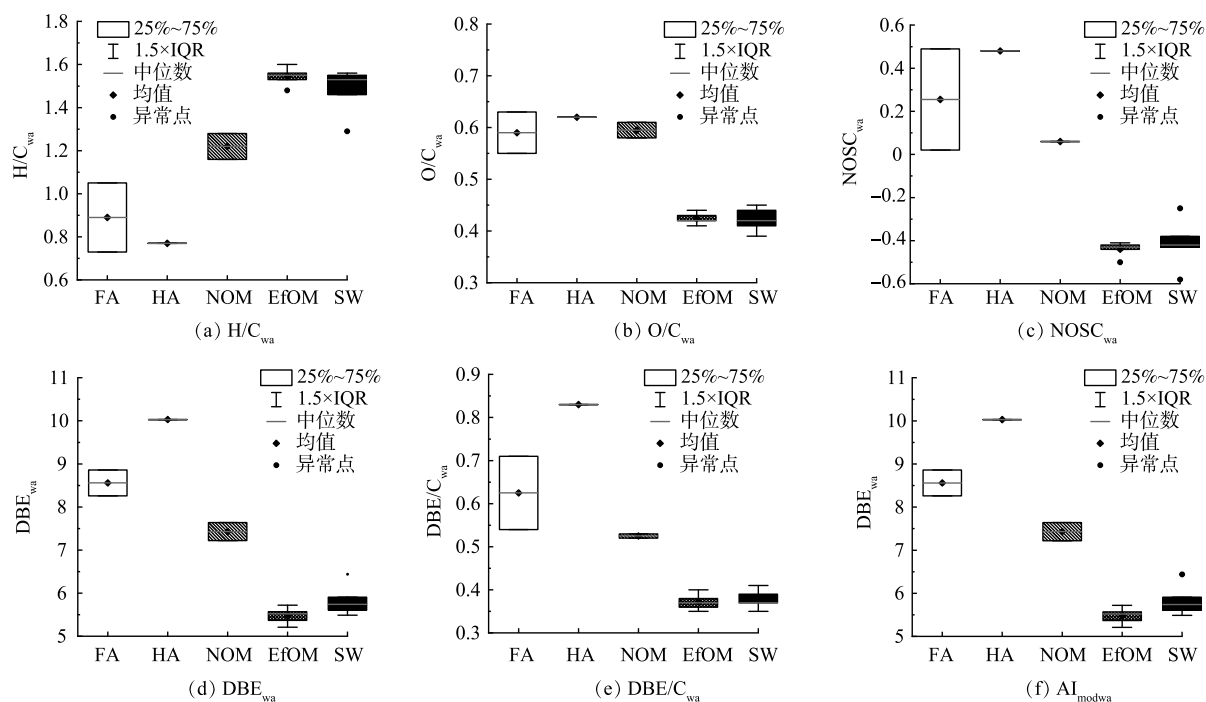


图 2 DOM 样品分子加权平均值参数的箱型图

Fig. 2 Box plot of weighted average molecular parameters for DOM samples

EfOM 和 SW 的 $NOSC_{wa}$ 为负值, 而 HA、FA 和 NOM 的 $NOSC_{wa}$ 为正值, 表明 EfOM 和 SW 的极性更低 (即更疏水), 含氧芳香族化合物含量低于 FA 和 NOM。值得注意的是, EfOM 和 SW 的分子加权参数较为接近, 说明他们具有相似的分子组成特征, PCA 的得分图上 EfOM 和 SW 聚集在一起, 也说明了这一点。

根据 Orbitrap MS 获得 DOM 样品的分子式, 将 DOM 的组成为 CHO、CHON、CHOP、CHOS、CHONP、CHONS、CHOSP 等 7 类化合物, 如图 3 所示。在所有类型的 DOM 样品中, NOM 和 FA 的组成相对简单, 主要由 CHO 类化合物组成, 具体占比达 70% 以上, 而在 HA、EfOM 和 SW 中, 则主要由含 N、S、P 的化合物组成, 且其主导类型不同。HA 中的 CHONSP、CHOSP 类化合物远多于其他类型 DOM, 其占比分别为 30%、22%, 而 EfOM 和 SW 的组成结构也较为接近, 主要由 CHOP、CHO、CHONS 这 3 类化合物组成, 其占比分别达 33%、17% 及 9% 以上。如图 3 所示, 从元素组成的角度清晰地展示了各种类型 DOM 组成之间的显著差异, 为后续建立 DOM 分子组成与 DBPs 之间的构效关系提供了新的研究途径。

2.2 $Cl^{\cdot}$ 或 $Cl_2^{\cdot-}$ 与 DOM 反应过程中 DBPs 的生成及其毒性评估

自由基暴露量为 0 时, 体系中仅生成了微量 DBPs, 质量浓度均不高于 $0.5 \mu g \cdot L^{-1}$ 。扣除背景 DBPs 生成量后, 图 4 展示了 $Cl^{\cdot}$ 和 $Cl_2^{\cdot-}$ 与 DOM 反应过程 (分别简称“ $Cl^{\cdot}$ 体系”和“ $Cl_2^{\cdot-}$ 体系”) 中生成的 DBPs 质量浓度及其毒性评估。图 4 结果表明 DOM 和 $Cl^{\cdot}$ 或 $Cl_2^{\cdot-}$ 之间的相互作用会产生 DBPs, 且种类、质量浓度有较大的差异。由于激光脉冲持续时间极短 (纳秒级), 激光照射过程中 DBPs 的直接光解可能对 DBPs 的脱卤作用很小^[37]。如图 4(a) 所示, $Cl^{\cdot}$ 体系中生成的 DBPs 质量浓度为 $0.88 \sim 2.70 \mu g \cdot L^{-1}$, 平均值为 $1.91 \mu g \cdot L^{-1}$ 。总的来说, $Cl^{\cdot}$ 体系中与不同类型 DOM 生成 DBPs 的质量浓度排序为 FA($2.40 \mu g \cdot L^{-1}$) > SW($1.99 \mu g \cdot L^{-1}$) > EfOM($1.97 \mu g \cdot L^{-1}$) > NOM($1.60 \mu g \cdot L^{-1}$) > HA($0.88 \mu g \cdot L^{-1}$)。在各类型 DOM 中, 生成的 THMs 质量浓度最高 (FA 除外), 质量浓度约为 $1.00 \mu g \cdot L^{-1}$, 且均未检测出 HNMs 类 DBPs, 这可能是因为 $Cl^{\cdot}$ 与各类 DOM 反应生成的 HNMs 质量浓度低于仪器检出限 ($0.1 \mu g \cdot L^{-1}$) 或 DOM 中缺少相应的反应位点。FA、HA 和 NOM 这三类 DOM 中生成的 DBPs 组成相比于 EfOM 和 SW 来说较为简单, 仅生成了 2~3 类 DBPs。在 FA 和 NOM 中, 均生成了 THMs、HAAs 和 HALs 类 DBPs, 而在 EfOM 和 SW 这两类 DOM 中分别还检测出 HKs 和少量 HANs 类 DBPs。这有可能是因为 EfOM 和 SW 中的分子组成更复杂, 含有更多的杂原子, 从而有更大的潜力生成 HKs 和 HANs 类 DBPs 的前体物质 (图 3)。这两类 DBPs 中 CHON、CHOS、CHONS 的占比总和分别为 55.8%、54.2%, 多于其他 3 类 DBPs (10.5%~31.0%), 此前的研究表明, $Cl^{\cdot}$ 可以通过单电子转移途径与含 N 或 S 官能团 (如 NO_x 和 NH_x 或硫化物) 反应, 向 C-H 键提供电子, 并增强 $Cl^{\cdot}$ 的抽氢反应, 从而生成更多 DBPs^[38-39]。尽管 HA 的分子组成中也含有大量 N、S 原子, 其与 $Cl^{\cdot}$ 生成的 DBPs 并不多, 可能的原因有两个, 一是本研究中使用的 HA 是陆地源 DOM, 其酚类含量不足, 不容易被卤化生成 DBPs^[17]; 二是嵌入 HA 大型复杂结构中的发色团或者芳香碳基团受到杂原子结构的立体阻碍和保护, 从而限制了它们和 $Cl^{\cdot}$ 的相互作用, 不容易生成 DBPs^[40]。另外, 值得注意的是 FA 中生成的 HAAs 约占生成 DBPs 的 50%, 远多于其他类型 DBPs 中生成的 HAAs, 这有可能是因为 FA 中有较多的共轭双键和酚环 (如图 2(d)~2(e) 的结果所示), $Cl^{\cdot}$ 会攻击这些结构产生羧基化合物, 而羧基化合物被认为是 HAAs 的前体物质^[41-42]。

如图 4(b) 所示, 对于 $Cl_2^{\cdot-}$ 体系来说, 生成的 DBPs 质量浓度为 $4.69 \sim 12.77 \mu g \cdot L^{-1}$, 平均值为 $9.75 \mu g \cdot L^{-1}$, 该值高于 $Cl^{\cdot}$ 体系, 可能是因为体系中 $Cl_2^{\cdot-}$ 暴露量更高或者 $Cl_2^{\cdot-}$ 选择性更强。不同类型 DOM 生成 DBPs 的质量浓度排序为: EfOM($12.41 \mu g \cdot L^{-1}$) > SW($9.84 \mu g \cdot L^{-1}$) > HA($7.69 \mu g \cdot L^{-1}$) > NOM($7.11 \mu g \cdot L^{-1}$) >

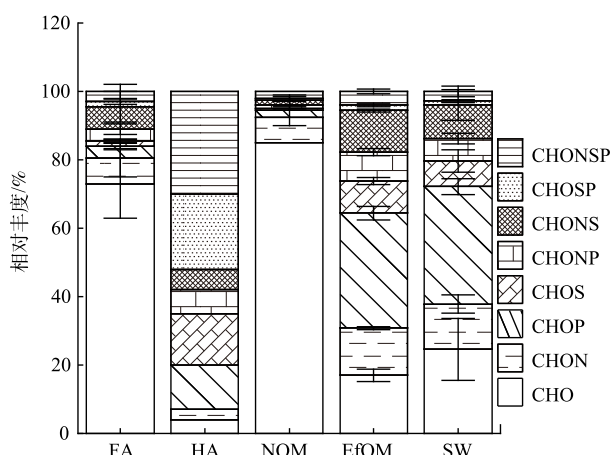
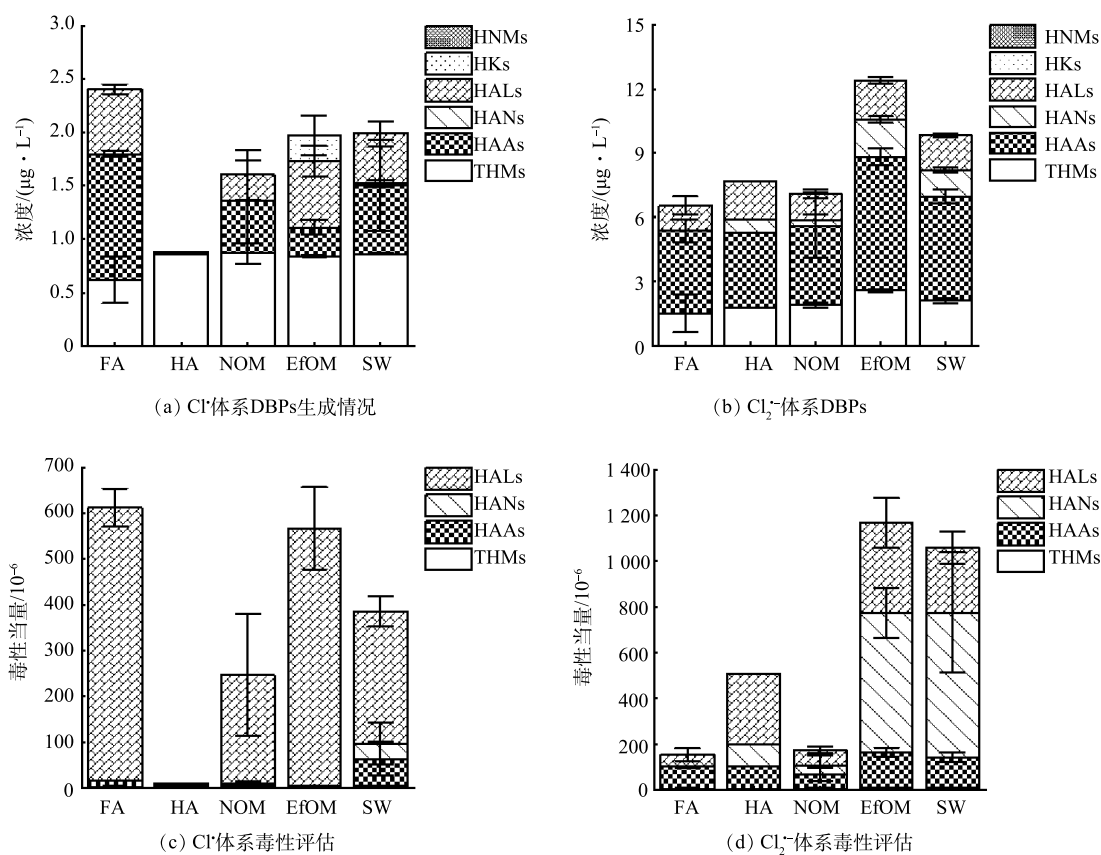


图 3 DOM 分子式相对丰度百分比

Fig. 3 The relative abundance percentages of DOM samples

图4 $\text{Cl}^\cdot$ 或 $\text{Cl}_2^\cdot$ 介导 DOM 反应生成 DBPs 情况及毒性评估Fig. 4 DBPs formation from the reaction of DOM mediated by $\text{Cl}^\cdot$ or $\text{Cl}_2^\cdot$ and toxicity assessment

FA($6.56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。各类 DOM 在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系中生成的 DBPs 种类、质量浓度与 $\text{Cl}^\cdot$ 体系有显著区别。在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系中, 各类 DOM 生成最多的是 HAAs 而不是 THMs, 这可能是由于 $\text{Cl}_2^\cdot$ 倾向攻击高芳香度的物质, 而 HAAs 的前体物质相比 THMs 具有更高的芳香含量^[8,43]。与 $\text{Cl}^\cdot$ 体系不同的是, $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系中均未检测出 HNMs 和 HKs 类 DBPs。未检测出 HKs 类 DBPs 的原因可能是该类低分子量羰基化合物与 $\text{Cl}_2^\cdot$ 反应过程中引发了一系列复杂的链式反应, 中间体大量积累, 自由基自终止, 重新形成了原始分子以及较大的脂肪族分子, 从而难以与 $\text{Cl}_2^\cdot$ 反应生成 HKs^[44]。HA 中 DBPs 的组成比 $\text{Cl}^\cdot$ 体系中的更复杂, 生成了 HAAs 及 HANs 类 DBPs, 而 NOM、EfOM 和 SW 中, HANs 类 DBPs 的占比比 $\text{Cl}^\cdot$ 体系中的更高。含氮有机物 (如蛋白质、氨基酸、苯胺等) 是 HANs 的重要前体物^[45], 而 $\text{Cl}_2^\cdot$ 会通过单电子转移途径与此类物质反应, 且反应性较高^[37], 所以 $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系中生成了质量浓度较高的 HANs。

$\text{Cl}^\cdot$ 体系和 $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系的毒性评估结果如图 4(c)~(d)。其中 HKs 的毒性文献值缺失, 而 HNMs 类 DBPs 未在两个单一 RCS 体系中检出, 故图中未画出这两类 DBPs 的毒性值。在 $\text{Cl}^\cdot$ 体系中, 不同 DOM 的毒性当量排序为: FA>EfOM>SW>NOM>HA, 毒性主要贡献者均为 HALs。尽管在 $\text{Cl}^\cdot$ 介导 EfOM 和 SW 生成 DBPs 的过程中, 这两个反应体系生成的 DBPs 质量浓度接近, 但由于生成 DBPs 种类的不同, 其毒性相差较大。在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 体系中, 不同 DOM 的毒性当量排序则为: EfOM>SW>HA>NOM>FA, 毒性贡献者有明显差异, 在 FA 中 HAAs 毒性最大, 在 HA 和 NOM 中, 毒性最大的是 HALs, 而在 EfOM 和 SW 中, HANs 和 HALs 是主要的毒性贡献者。

2.3 DOM 分子组成与 DBPs 之间的构效关系

为进一步探讨 $\text{Cl}^\cdot$ 或 $\text{Cl}_2^\cdot$ 介导 DOM 生成 DBPs 过程中 DOM 的分子组成与 DBPs 生成、毒性之间的关系, 进行了 Pearson 相关性分析, 分析结果如图 5 所示。 $\text{Cl}^\cdot$ 体系中 DOM 的分子组成与 DBPs 生成之间的相关性较差, 仅显示出 HAAs 的生成质量浓度与 DOM 中 CHOP 化合物呈负相关, HALs 的生成质量浓度与

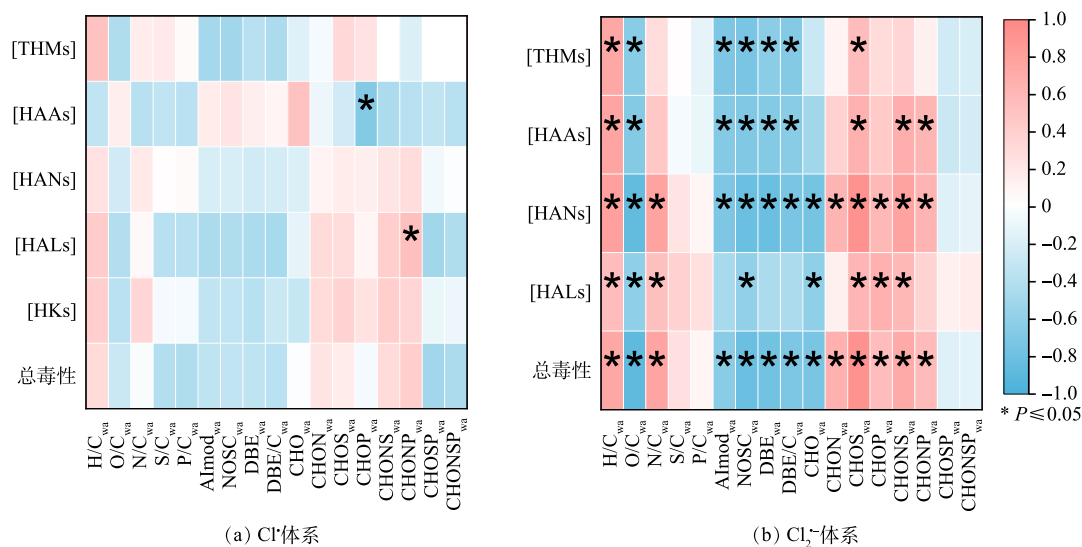


图5 Cl^- 体系和 Cl_2^- 体系中 DOM 分子组成与 DBPs 生成质量浓度、毒性的相关性

Fig. 5 The correlation between the molecular structure of DOM in Cl^- and Cl_2^- -mediated systems and the mass concentration and toxicity of formed DBPs

CHONP 化合物呈正相关。这可能是由于 Cl^- 不仅能通过抽氢途径与脂肪族碳反应，还能通过氯加成途径与芳香族碳反应，导致 Cl^- 对 DOM 中可能形成 DBPs 前体物质的部分具有相似的反应性^[8]，后续的研究中可能需要更先进的估算方法及考虑更多的因素来建立 Cl^- 介导下 DOM 分子组成与 DBPs 生成之间的构效关系。

相比于 Cl^- 体系， Cl_2^- 体系中 DOM 的分子组成与 DBPs 的生成、毒性有较为显著的相关性。根据此前的研究， Cl_2^- 倾向通过单电子转移途径与不饱和度、芳香度与含氧量高的 DOM 反应^[8,46]，有趣的是，相关性分析的结果表明在 Cl_2^- 介导下，THMs、HAAs、HANs、HALs 及体系中的毒性均与 DOM 的不饱和度、芳香度及含氧量负相关，但与 DOM 中含 N、S、P 官能团的化合物的相对含量 (即 CHON、CHOS、CHOP、CHONS 与 CHONP 的相对丰度) 呈正相关，这也许表明这些化合物在 Cl_2^- 与 DOM 反应生成 DBPs 的过程中发挥着更重要的作用，后续的研究应当多关注 DOM 中 N、S、P 的来源，并对此类化合物的具体结构进行更深入的分析。比如，大气中的氮沉降可能会改变陆源和水生 DOM 的分子组成，从而使其在活性氯物种的介导过程中形成更多含氮 DBPs 的前体物质并增加体系的毒性^[47]；EfOM 源水中的表面活性剂，如烷基酚聚氧乙烯醚和线性烷基苯磺酸盐曾被报道过是 DBPs 的前体物^[48]；DOM 中 N、S、P 等杂原子和 H 原子结合，形成了更容易发生亲电取代反应的化合物，而亲电取代反应是生成氯代 DBPs 的重要途径^[49]。此外，观察到 DBPs 的生成与 NOSC_{wa} (极性的指标) 呈负相关，这与之前的研究结论一致，即 DOM 中的疏水性部分通常被认为是 DBPs 的主要前体^[50]，其会比亲水性部分产生更多未知的有机卤代副产物，从而可能导致了体系中的毒性更高，因此观察到 Cl_2^- 体系总毒性与 NOSC_{wa} 呈负相关关系。需要注意的是，本研究所用的负离子检测模式可能无法检测到某些含氮官能团，导致低估了他们与 DBPs 生成的质量浓度、种类和毒性之间的相关性^[51]。

根据相关性分析的结果，在 Cl_2^- 体系中对 DOM 的分子组成与 DBPs 生成质量浓度及总毒性进行了逐步回归 (可以排除共线性的影响，减少不显著的变量)，通过获得 DOM 的分子组成参数来预测 Cl_2^- 与 DOM 反应中 DBPs 生成的种类、质量浓度及毒性，从而为实际应用工程中 Cl^- 或 Cl_2^- 介导 DOM 生成 DBPs 及毒性控制提供参考 (式 (14)~(18))。需要注意的是，这些预测方程很大程度依赖于所选 DOM 的特性，而 DOM 前处理方法及仪器检测方法会在一定程度上影响 DOM 特性的检测结果，因此，未来的研究中需要使用更多不同来源与类型的 DOM 来进一步验证及优化预测方程。此外，尽管这些预测方程排除不显著的变量后只剩下一个 DOM 分子组成参数，但是 DOM 的分子组成并不是真正独立的，仍需关注多个 DOM 分子组成参数对 DBPs 生成及毒性的影响，尤其是一些不容易量化的 DOM 分子组成 (如大分子物质等)，从而为预测 DBPs 的生成及毒性提供更具合理性的见解。

$$[\text{THMs}] = 1.29 \times \text{H}/\text{C}_{\text{wa}} + 0.40 \quad R^2 = 0.52, n = 15 \quad (14)$$

$$[\text{HAAs}] = 3.29 \times \text{H}/\text{C}_{\text{wa}} + 0.55 \quad R^2 = 0.56, n = 15 \quad (15)$$

$$[\text{HANs}] = 4.25 \times \text{CHOS}_{\text{wa}} + 0.045 \quad R^2 = 0.82, n = 15 \quad (16)$$

$$[\text{HALs}] = 4.66 \times \text{CHOP}_{\text{wa}} + 1.28 \quad R^2 = 0.42, n = 15 \quad (17)$$

$$\text{水样总毒性} \times 10^{-6} = 2976.34 \times \text{CHOS}_{\text{wa}} + 97.00 \quad R^2 = 0.84, n = 15 \quad (18)$$

式中： R^2 表示预测模型的拟合度， n 表示 DOM 样本个数。

3 结论

1) 在 $\text{Cl}^\cdot$ 介导 DOM 生成 DBPs 的体系中主要生成 THMs 类 DBPs。不同 DOM 与 $\text{Cl}^\cdot$ 反应生成 DBPs 的质量浓度排序为 $\text{FA} > \text{SW} > \text{EfOM} > \text{NOM} > \text{HA}$ ，毒性当量排序为 $\text{FA} > \text{EfOM} > \text{SW} > \text{NOM} > \text{HA}$ ，毒性主要贡献者为 HALs。该体系中观察到 HAAs 的生成质量浓度与 DOM 中 CHOP 化合物呈负相关，HALs 的生成质量浓度与 CHONP 化合物呈正相关。

2) 在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 介导 DOM 生成 DBPs 的体系中，主要生成 HAAs 类物质。不同 DOM 与 $\text{Cl}_2^\cdot$ 反应生成 DBPs 的质量浓度排序为 $\text{EfOM} > \text{SW} > \text{HA} > \text{NOM} > \text{FA}$ ，毒性当量排序为 $\text{EfOM} > \text{SW} > \text{HA} > \text{NOM} > \text{FA}$ ，非管制类 DBPs (HALs 与 HANs) 是主要的毒性贡献者。DBPs 生成的质量浓度、种类及体系的毒性与 DOM 的不饱和度和芳香度、含氧量与极性呈负相关，与含 N、S、P 的化合物相对含量呈正相关，证明含杂原子的化合物在 $\text{Cl}_2^\cdot$ 与 DOM 反应生成 DBPs 的过程中具有重要作用。

参考文献

- [1] YANG Y, OK Y S, KIM K-H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 596-597: 303-320.
- [2] OBEROI A S, JIA Y, ZHANG H, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: A Critical Review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7234-7264.
- [3] SCHWARZENBACH R P, ESCHER B I, FENNER K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. *Science*, 2006, 313(5790): 1072-1077.
- [4] 俞娅菲, 雷宇, 范梦鸽, 等. 膜-紫外/氯组合工艺中微量有机污染物的去除及卤代消毒副产物的生成[J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3651-3661.
- [5] 陈家斌, 周雪飞, 张亚雷. 水环境中 PPCPs 的臭氧氧化和高级氧化技术[J]. *给水排水*, 2009, 45(S2): 85-90.
- [6] GUO K, WU Z, YAN S, et al. Comparison of the UV/chlorine and UV/ H_2O_2 processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements[J]. *Water Research*, 2018, 147: 184-194.
- [7] YANG X, ROSARIO-ORTIZ F L, LEI Y, et al. Multiple roles of dissolved organic matter in advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11111-11131.
- [8] LEI Y, LEI X, WESTERHOFF P, et al. Reactivity of chlorine radicals ($\text{Cl}^\cdot$ and $\text{Cl}_2^\cdot$) with dissolved organic matter and the formation of chlorinated byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 689-699.
- [9] 张欣然. 氯/紫外组合工艺去除水中氨氮和控制 DBPs 的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [10] 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: 哈尔滨工程大学, 2010.
- [11] KONG Q, YE L, PAN Y, et al. Photochemical transformation of free chlorine induced by triplet state dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(29): 10849-10859.
- [12] 伍海辉. 预氯化消毒副产物生成特性和去除机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006.
- [13] 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.
- [14] 廖晓婷, 钟全发, 张众, 等. 溶解性有机物组成对混凝及类芬顿工艺处理垃圾渗滤液膜浓缩液的影响[J]. *土木与环境工程学报 (中英文)*, 2023, 45(5): 238-248.
- [15] 张华, 曲久辉, 刘会娟. 氯化与臭氧预氧化处理对污水中溶解性有机物发光细菌急性毒性的影响[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(1): 91-96.
- [16] LEI X, LEI Y, GUAN J, et al. Kinetics and transformations of diverse dissolved organic matter fractions with sulfate radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022.
- [17] IKE I A, LEE Y, HUR J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121929.
- [18] ZHANG B, WANG X, FANG Z, et al. Unravelling molecular transformation of dissolved effluent organic matter in UV/ H_2O_2 , UV/persulfate, and UV/chlorine processes based on FT-ICR-MS analysis[J]. *Water Research*, 2021, 199: 117158.
- [19] WANG J, ZHANG J, HUANG S-Q, et al. Treatment of iodine-containing water by the UV/ NH_2Cl process: Dissolved organic matters transformation, iodinated trihalomethane formation and toxicity variation[J]. *Water Research*, 2021, 200: 117256.

- [20] LEI X, LEI Y, ZHANG X, et al. Treating disinfection byproducts with UV or solar irradiation and in UV advanced oxidation processes: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124435.
- [21] REMUCAL C K, SALHI E, WALPEN N, et al. Molecular-level transformation of dissolved organic matter during oxidation by ozone and hydroxyl radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10351-10360.
- [22] ZHONG Q, ZHANG Z, FU Q, et al. Molecular level insights into HO[•] and Cl₂^{•-}-mediated transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrates during the Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137062.
- [23] ZHANG Z, CHUANG Y-H, SZCZUKA A, et al. Pilot-scale evaluation of oxidant speciation, 1, 4-dioxane degradation and disinfection byproduct formation during UV/hydrogen peroxide, UV/free chlorine and UV/chloramines advanced oxidation process treatment for potable reuse[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114939.
- [24] GUO K, WU Z, SHANG C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10431-10439.
- [25] YUAN R, WANG Z, HU Y, et al. Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 106-112.
- [26] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 64-76.
- [27] S SZCZUKA A, PARKER K M, HARVEY C, et al. Regulated and unregulated halogenated disinfection byproduct formation from chlorination of saline groundwater[J]. *Water Research*, 2017, 122: 633-644.
- [28] SLEIGHTER R L, LIU Z, XUE J, et al. Multivariate statistical approaches for the characterization of dissolved organic matter analyzed by ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7576-7582.
- [29] KOCH B P, DITTMAR T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20(5): 926-932.
- [30] YU J, XU H, WANG D, et al. Variations in NOM during flocc aging: Effect of typical Al-based coagulants and different particle sizes[J]. *Water Research*, 2022, 218: 118486.
- [31] GONSIOR M, ZWARTJES M, COOPER W J, et al. Molecular characterization of effluent organic matter identified by ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2943-2953.
- [32] YAO Y, WANG X, YANG Y, et al. Molecular composition of size-fractionated fulvic acid-like substances extracted from spent cooking liquor and its relationship with biological activity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14752-14760.
- [33] GREENWOOD P F, BERWICK L J, CROUÉ J P. Molecular characterisation of the dissolved organic matter of wastewater effluents by MSSV pyrolysis GC-MS and search for source markers[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(5): 504-512.
- [34] HE H, XU H, LI L, et al. Molecular transformation of dissolved organic matter and the formation of disinfection byproducts in full-scale surface water treatment processes[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 838: 156547.
- [35] WANG Z, LV J, ZHANG S, et al. Interfacial Molecular fractionation on ferrihydrite reduces the photochemical reactivity of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 1769-1778.
- [36] LI X, SHEN J, CAO H, et al. Molecular transformation of dissolved organic matter during persulfate-based advanced oxidation: Response of reaction pathways to structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 146256.
- [37] LEI Y, CHENG S, LUO N, et al. Rate constants and mechanisms of the reactions of Cl[•] and Cl₂^{•-} with trace organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11170-11182.
- [38] VARANASI L, COSCARELLI E, KHAKSARI M, et al. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2018, 135: 22-30.
- [39] WANG Y, COUET M, GUTIERREZ L, et al. Impact of DOM source and character on the degradation of primidone by UV/chlorine: Reaction kinetics and disinfection by-product formation[J]. *Water Research*, 2020, 172.
- [40] LIU L, TANG Y, YANG W, et al. Characteristics and disinfection byproducts formation potential of dissolved organic matter released from fast-growing *Eucalyptus urophylla* leaves[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126017.
- [41] WANG W-L, ZHANG X, WU Q-Y, et al. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity[J]. *Water Research*, 2017, 124: 251-258.
- [42] XIE P, MA J, LIU W, et al. Impact of UV/persulfate pretreatment on the formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination of natural organic matter[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 203-211.
- [43] 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.
- [44] KAMATH D, MEZYK S P, MINAKATA D. Elucidating the elementary reaction pathways and kinetics of hydroxyl radical-induced acetone degradation in aqueous phase advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7763-7774.
- [45] 翟家欣, 张欣然, 杨欣. 新型含氮消毒副产物的生成机制及毒性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 17-33.
- [46] LEI X, LEI Y, FU Q, et al. One-electron oxidant-induced transformation of dissolved organic matter: Optical and antioxidant properties and molecules[J]. *Water Research*, 2024, 249: 121011.
- [47] LI L-P, HUANG W-L, YANG M-T, et al. Chlorination of soil-derived dissolved organic matter: Long term nitrogen deposition does not increase terrestrial precursors of toxic disinfection byproducts[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116271.
- [48] LIBERATORE H K, WESTERMAN D C, ALLEN J M, et al. High-resolution mass spectrometry identification of novel surfactant-derived sulfur-containing disinfection byproducts from gas extraction wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(15): 9374-9386.
- [49] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, et al. Changes in dissolved organic matter composition and disinfection byproduct precursors in advanced drinking water treatment processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3392-3401.

- [50] MICHAEL-KORDATOU I, MICHAEL C, DUAN X, et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications[J]. *Water Research*, 2015, 77: 213-248.
- [51] ZHAO P, DU Z, FU Q, et al. Molecular composition and chemodiversity of dissolved organic matter in wastewater sludge via Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Effects of extraction methods and electrospray ionization modes[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119687.

(责任编辑: 曲娜)

The influencing mechanism of molecular composition of dissolved organic matter on the formation of disinfection byproducts mediated by reactive chlorine species

LI Shuer, ZHANG Bijie, LI Zishao, WANG Zhangxin, ZHANG Zhong*

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: zhongzh517@gdut.edu.cn

Abstract Dissolved organic matter (DOM) reacts with reactive chlorine species ($\text{Cl}^\bullet$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) during UV/chlorine(amine) advanced oxidation processes to form disinfection byproducts (DBPs), which affect the toxicity and safety of water quality. In this study, the formation and toxicity of DBPs during the reaction between $\text{Cl}^\bullet$ or $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and DOM with different origins were investigated, and the relationship between the molecular composition of DOM and the properties of formed DBPs such as concentration, species and toxicity was explored. The results showed that the main contributors to DBPs formation and toxicity were trihalomethanes (THMs) and haloacetaldehydes (HALs) during the reaction between $\text{Cl}^\bullet$ and DOM. The poor correlation between the molecular composition of DOM and the mass concentrations, species, and toxicity of DBPs may be attributed to the similar reactivity between $\text{Cl}^\bullet$ and different DOMs. In contrast, HAAs were the main contributors to the generation of DBPs and non-regulated DBPs were the main contributors to toxicity of DBPs during the reaction between $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ and DOM. In addition, the mass concentration, species and toxicity of DBPs were negatively correlated with the unsaturation, aromaticity, oxygen content and polarity of DOM, and positively correlated with the relative content of N, S and P compounds in DOM. This study promotes the research on the formation of DBPs caused by DOM reacting with a single reactive chlorine species, and provides reference for parameter optimization of AOP and the reduction of DBPs formation and toxicity.

Keywords reactive chlorine species; dissolved organic matter; disinfection byproducts; molecular composition