

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.02.004

供水管道中金属污染物富集与释放研究进展

何楠¹, 郭浩², 刘菁¹, 褚献献¹, 贾世超¹, 田一梅¹

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 自然资源部 天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 在一系列物理、化学和生物作用下,金属管道腐蚀产生金属污染物,同时出厂水中的微量金属污染物在管网输配中可能沉积到管壁。当管道水的环境条件发生变化时,金属污染物则从沉积物中直接释放或随其他金属氧化物一同释放至水中,对饮水安全构成潜在危害。归纳了管道腐蚀沉积物中金属污染物在沿程及管壁方向上的分布及存在形式等特征,阐述了水质、水力、微生物和消毒剂对金属污染物富集与释放过程的影响,梳理了沉积物富集与释放金属污染物的机理;最后基于研究现状展望未来的研究方向,以期为保障饮水安全、完善相关研究提供参考和帮助。

关键词: 供水管道; 腐蚀沉积物; 金属污染物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)02-0021-09

Research Progress on Enrichment and Release of Metal Pollutants in Water Supply Pipelines

HE Nan¹, GUO Hao², LIU Jing¹, CHU Xian-xian¹, JIA Shi-chao¹, TIAN Yi-mei¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR <Tianjin>, Tianjin 300192, China)

Abstract: Under a series of physical, chemical, and biological actions, metal pollutants were generated during the corrosion of metal pipes. Meanwhile, trace metal pollutants in the finished water may deposit on the pipe wall during the distribution of drinking water. When the environmental conditions of water in pipelines change, the metal pollutants were directly released from the deposits or released into the water by other metal oxides, which poses a potential threat to drinking water safety. The characteristics of metal pollutants in the deposits of pipeline corrosion is reviewed, which may exist in the pipeline and/or on the pipeline wall, and their forms are summarized. The effects of water quality, hydraulic, microorganisms and disinfectants on the enrichment and release process of metal pollutant are explored, and the mechanisms of enrichment and release of metal pollutants from the deposits are discussed. Finally, based on the research status, the future research direction is proposed to provide reference and help to ensure water safety and improve related research.

Key words: water supply pipeline; corrosion deposits; metal pollutants

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778409); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51808158)

通信作者: 田一梅 E-mail: ymtian_2000@126.com

保障城市饮用水水质安全,一直是社会关注的热点之一。自《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)实施以来,城市水处理设施经大规模提标改造后,出厂水水质达标率已接近100%。然而,全国仍有大量服务年限长和管材落后的管网在使用^[1-2],导致用户终端水质合格率降低。与水源安全、出厂水达标等问题相比,城市供水管网引起的水质下降已成为供水安全的薄弱环节和难点问题。饮用水在管网中可能会继续进行水厂内未完成的反应,并与管壁相互作用,形成金属腐蚀物与沉积物,统称为腐蚀沉积物。这些腐蚀沉积物是水质下降的“二次污染源”,可能导致浊度、色度、金属离子浓度等水质指标超标的问题。随着对饮用水安全要求的提高,腐蚀沉积物中的微量金属污染物得到广泛关注。

目前,国内外关于供水管道中金属污染物的研究主要集中在金属污染物的分布特征、富集与释放的影响因素及机理研究,为此对供水管道中金属污染物富集与释放研究进行梳理分析,以期为供水管道水质安全研究提供参考。

1 供水管道中金属污染物的分布特征

供水管道中金属污染物的分布特征包括其沿程、沿管壁方向上的分布差异以及存在形式,主要受到水源、管材类型、管龄、水力水质条件、金属污

染物本身性质、微生物和消毒剂等因素的影响。国内外研究人员主要通过采集老旧供水管道的腐蚀沉积物样品,借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X射线衍射分析(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)等表征手段进行金属污染物的分布特征分析,主要研究含量高且毒性大的金属离子Cd、Cr、Mn和Pb等。另外,由于As具有强烈的毒性,其引发的水污染事件较多,且具有类金属特征,故将其与金属离子一并分析,为简化将统称为金属污染物。

1.1 供水管网中金属污染物的来源

供水管网中的金属污染物来源于管材、管件、内衬涂层和水源^[3],如Cr来源于水泥砂浆内衬、水龙头和金属件软管部分;V(钒)来源于水源或管材腐蚀副产物;Pb来自于黄铜管件、铅管和镀锌管。目前,在腐蚀沉积物中发现的金属污染物有Mn、Al、Zn、Pb、Cr、Cd、V、Cu、Ba等。对国内外部分供水管道中金属污染物的分布情况进行了统计^[4-8](见表1),结果表明尽管出厂水中的金属污染物含量极低,甚至低于检出限,但经过长期富集,腐蚀沉积物中的金属污染物含量可能比管网水中的浓度高出几个数量级,并且远高于《生活饮用水卫生标准》中的限值,一旦发生释放,将对居民用水健康造成严重威胁。

表1 腐蚀沉积物中金属污染物的含量

Tab.1 Content of metal pollutants in corrosion deposits

国家/ 地区	管龄/ a	水源	管材	金属污染物浓度/(mg·kg ⁻¹)						
				Fe	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb
美国	107	地表水	铅管	75 000	57	<0.1	18	7 930	1 300	915 000
	60	地表水	铅管	23 000	64	3.6	72	21 000	18 000	533 100
	64	地下水	铅管	68 000	38	<0.1	10	330	19 800	354 000
	78~87	地下水	铅管	49 000	52	<0.1	91	5 320	90 000	506 800
			铸铁管		0.01~940	0.005~34	0.53~251			0.84~7 200
我国东部	11		球墨铸铁管	47 216.47		0.41	33.63	384.96	25 029.95	1 157.93
	17		灰口铸铁管	258 896.40		9.81	60.31	358.34	32 036.11	1 284.70
我国北方	15~20		铸铁管	31 700~94 000	5~96	0~0.8	22~231	30~1 408	417~10 950	9~563
	20	地表水	铸铁管	540 066	3.67		33.67	40	733	27
	20	地下水	铸铁管	514 000	47		67	79	1 220	69

1.2 腐蚀沉积物中金属污染物的含量

腐蚀沉积物中金属污染物的含量存在差异。Schock等^[4]采集了美国26个管网的铅管腐蚀沉积物,将检测到的金属污染物按照含量高低分为四类:在0~99 mg/kg范围内有As、Cd、Cr和Hg(汞);在

100~999 mg/kg范围内有Ba、Bi(铋)、Ni(镍)和U(铀);在1 000~9 999 mg/kg范围内有Cu、Sn(锡)、Zn和V;高于10 000 mg/kg的有Al、Fe、Mn和Pb。结合表1中金属污染物的含量调查结果^[4-8],发现不同金属污染物的含量存在显著差异,分析其原因可能是

受元素性质、管龄、水力和水质条件、微生物和管材类型等的影响^[9]。对比不同管材腐蚀沉积物中的金属含量发现,铅管腐蚀沉积物中含量最高的是Pb,其次是Fe、Cu和Mn;而铁管腐蚀沉积物中含量最高的是Fe,其次是Mn、Pb和Cu。这是因为铅管或铁管腐蚀产生大量含Pb或Fe腐蚀物,这些腐蚀物比表面积大,可能使其他金属污染物沉积并富集下来。同时,塑料管中也存在金属污染物沉积现象^[10]。进一步对比使用年限接近、管材相同但水源不同的管道腐蚀沉积物发现,输送地下水的腐蚀沉积物中Mn含量比地表水的高,这是由于岩石中常含有大量的Mn元素,会随地表径流下渗污染地下水。同时,随着供水管道使用年限的增加,各种金属污染物含量随之升高。此外,腐蚀沉积物中的不同金属污染物含量存在相关性。Gao等^[11]检测了14个腐蚀沉积物样品中的金属污染物含量,结果表明Al、Mn、Ba、As和Cu之间存在显著的正相关关系。Trueman等^[12]的研究证实了Mn和Pb之间存在相关性。金属污染物释放规律也存在相关性,如V和Cr、Fe和As、Mn和Al^[13]。Lee等^[9]还发现Fe和Mn、Fe和Ni、Fe和Cu、Fe和Pb的释放存在显著相关性。大量研究表明,铁管腐蚀沉积物中的铁锰氧化物含量高,且易富集其他金属污染物,其他金属污染物随着铁锰氧化物沉积到管壁或从管壁溶解释放。

1.3 金属污染物沿管壁方向的分布

进一步研究金属污染物在管壁方向上的分布差异。陈环宇等^[14]发现球墨铸铁管上部管垢中Fe、Mn、Zn、Pb、Cu和Cr的含量分别高于下部管垢,而Al含量则相反。Liu等^[3]在铅管中也发现类似现象,这可能是因为铝离子易形成难溶性沉淀物并富集沉积于底部,而Fe、Mn、Zn、Pb、Cu和Cr大部分来自管道腐蚀,故上部含量较高。此外,Tong等^[15]发现腐蚀沉积物中的“封闭水”及稳态水中富集了较高浓度的锰离子。以往研究对腐蚀沉积物进行了分层,如输送地表水的铸铁管腐蚀沉积物按形态可分为表层、硬壳层、疏松多孔层和瘤状结构;输送地下水的铸铁管腐蚀沉积物相对较少,仅能分为薄的表层和空心瘤状结构^[16]。结合腐蚀沉积物分层研究发现,Pb和Zn只存在于表层和硬壳层的交界,而Cr、Cu、Mn、Ni和V则存在于整个表层^[17]。Gerke等^[17]研究发现V存在于铁的氧化物或氢氧化物的腐蚀产物的外层,来源可能是造成污染物沿管壁方向分布

差异的主要原因,由管道腐蚀产生的金属污染物多存在于内层,而来自水源的金属污染物可能主要沉积于外层或表面。

1.4 腐蚀沉积物中金属污染物的存在形式

金属污染物的存在形式关系着其迁移转化特性,进而影响其在管网沉积物中的分布。Gao等^[11]采用Tessier提取法确定腐蚀沉积物中金属污染物的存在形态,结果发现金属污染物大都以残渣态和铁锰氧化态的形式存在。Mn、Cu、Pb、Zn、Ni、Co(钴)和Ba主要以铁锰氧化态的形式存在,这表明铁锰氧化物在金属污染物的富集与释放中可能发挥重要作用,金属污染物可能随着铁锰颗粒共同迁移。Fe、Al、As、Cr、V和Cd主要存在于残渣态中,表明它们的机动性较低。沈靖怡^[18]在研究灰口铸铁管腐蚀沉积物中各层的金属形态和含量分布时发现,各金属的弱酸提取态、可还原态和可氧化态的总含量均表现为表层和硬壳层多、疏松多孔层少,表明表层和硬壳层中金属的迁移能力和活性最大,重金属释放风险最高,而疏松多孔层中元素的活性则较差。Schock等^[4]研究发现As(Ⅲ)更可溶,而As(V)更易与颗粒固体结合。而Tian等^[19]发现在镀锌钢管三层管垢中,锰在表层中的含量最大,且多以酸溶态形式存在,在管网水滞流过程中锰的大量释放主要来自酸溶态,滞留48h其释放即可高达10.27 mg/L,这表明锰的存在形式可能会影响其释放程度和流动性。

目前,尚无法动态监测金属污染物在管网中的分布特征,多数研究是利用软件进行模拟其迁移转化过程。Ohar等^[20]在EPANET-MSX软件中建立了多组分水化学模型,预测追踪Cd在管道水中的浓度。了解金属污染物在管网中的迁移转化行为,有助于预测腐蚀沉积物中污染物的含量,进而对高含量污染物管道及时清理维护,以防水污染事件发生。

2 供水管道中金属污染物富集释放的影响因素

城市供水管网覆盖范围广、输配水管路长、管材种类繁多,其沿程复杂的工况条件导致管道内壁的界面条件多变,在一定程度上影响着金属污染物沿管壁方向及沿程的迁移转化,其中富集与释放过程最为关键。一方面,由于沉淀、共沉淀、吸附和微生物等作用,腐蚀沉积物会富集多种金属污染物。

另一方面,当环境条件发生变化时,腐蚀沉积物会逐渐释放出金属污染物,出现黄水、红水等现象。

腐蚀沉积物富集与释放金属污染物受污染物性质及浓度、腐蚀沉积物结构及成分和环境因素的影响。不同金属污染物在不同沉积物中的富集释放特性存在明显差异。陈环宇等^[7]利用富集与释放试验证明了Pb、Mn和Zn易富集于腐蚀沉积物中且不易释放,金属污染物初始浓度越高,富集吸附量越大。腐蚀沉积物中FeOOH、Fe₃O₄等高比表面积氧化物的成分占比直接影响金属污染物的富集程度,沉积物的结构稳定性则反映了对环境改变的耐受程度。目前,已报道的环境因素可分为水质条件、水力条件、微生物和消毒剂四类。

2.1 水质条件的影响

水质条件的改变会影响腐蚀沉积物的稳定性,容易破坏沉积物和水之间的平衡。pH值、水温、碱度、溶解氧和阴离子(硫酸盐、磷酸盐和氯离子)等,被认为是影响金属污染物富集与释放的重要水质因素。

① pH值。当管道水pH值发生变化时,金属污染物离子形态也将发生改变,同时沉积物表面电位也会发生变化,进而使其富集与释放机制随之变化。通过粉末状沉积物对单一金属污染物的静态富集或释放试验,Liu等^[8]发现pH值从7.0增加到9.0,从沉积物中释放的As和Cr明显增多。同时,笔者所在课题组成员^[21]发现pH值从4.0升高至9.0,沉积物中As和V的富集量逐渐减少。而Zhang等^[22]通过块状沉积物的静态浸泡试验发现,pH值降低使得Mn的释放量增加。金属污染物的离子形态各有差异。As和V以含氧酸根的形式存在,随着pH值升高,含氧酸根上的氢离子逐渐电离,所带负电荷量增加;Cu、Mn和Pb则以阳离子的形式存在。酸性条件下,沉积物表面因质子化带正电荷,由于静电相互作用,带负电的As和V更利于富集和稳定;而带正电的Cu、Mn和Pb则与氢离子竞争沉积物上的位点且与沉积物表面的静电斥力,均不利于其富集。碱性条件下,沉积物表面因去质子化由正电荷转为负电荷,水中的氢氧根离子增多,在竞争吸附和静电相互作用下,不利于As和V富集,而有利于Cu、Mn和Pb富集。

② 水温。水温主要通过改变反应速率来影响金属污染物的富集与释放。水温升高,污染物的

化学反应速率加快,富集、释放速率提高^[21]。Lee等^[23]研究发现,水温升高会加速镀锌钢管保护层的损耗,从而导致管道金属的暴露,加剧金属污染物富集和释放。

③ 碱度。碱度升高有利于碳酸盐沉淀的产生,提高了沉积物的稳定性,进而有效地降低金属污染物的释放风险。Zhang等^[22]的研究表明,碱度降低会导致Mn释放量加大。对于难以生成碳酸盐沉淀的金属污染物而言,碱度对其无显著影响^[8]。

④ 溶解氧。管道水中的溶解氧增加,形成的好氧环境有利于低价金属离子被氧化。Manning等^[24]研究发现,As(Ⅲ)在好氧条件下可被Fe的腐蚀产物氧化为毒性较低的As(V),从而降低As释放带来的风险。

⑤ 阴离子。由于不同管材腐蚀沉积物的结构和成分存在差异,因此阴离子对沉积物富集与释放金属污染物的影响不同。大量研究证实,氯离子、硫酸盐和磷酸盐促进了Fe、Al、Zn、Mn、Ni、Cu、Pb、Cr和As等金属污染物从铁管腐蚀沉积物中释放^[5,8,25]。一方面,阴离子使得沉积物的稳定性降低,引起金属污染物的释放;另一方面,阴离子可能竞争沉积物上的位点,将金属污染物置换出来。另有研究表明,磷酸盐抑制了铅管腐蚀沉积物释放Pb^[26],这是因为磷酸盐抑制了Pb颗粒的胶体分散,同时还限制了PbO₂通过形成Pb₅(PO₄)₃OH颗粒的还原溶解。Wasserstrom等^[27]发现正磷酸盐会导致水溶性铅-正磷酸盐固体形成,抑制Pb释放到饮用水中。

⑥ 天然有机物。Korshin等^[26]研究表明天然有机物(NOM)促进沉积物中Pb溶出,深入研究发现NOM存在时,PbO₂的表面电荷呈现明显的负偏移,抑制含铅沉积物的形成,使得铅管表面产生电偶加速氧化,沉积物中的Pb大量溶出,并引起Pb颗粒的胶体分散。

同一水质参数在不同研究中对金属污染物富集与释放的影响不同,可能是各项研究中金属污染物种类及浓度、腐蚀沉积物结构和组成等存在差异造成的。管道中水质的变化会影响金属污染物的富集和释放,进而改变腐蚀沉积物的结构和组成。

2.2 水力条件的影响

水力条件的改变如水锤、管道冲刷等破坏了腐蚀沉积物的完整性;除此之外,在供水管道正常运

行条件下,对腐蚀沉积物的扰动和卷吸虽然并不常见(尤其是当腐蚀沉积物较厚时),但是相对较低的扰动仍可能将表层疏松的含有金属污染物的沉积物携带到下游,进而造成用户端水质超标。

关于水力条件对腐蚀沉积物富集与释放金属污染物的研究多集中于滞留和流动状态。大量研究表明,管道水滞留期间Cr、Cd、Mn、Pb和Ni的释放剧烈^[25]。在管道水流动状态下,可促进溶解氧的对流和扩散,防止 Fe_2O_3 等物质被还原而溶解,同时其他化学成分(如碳酸盐)扩散速度加快,在沉积物表面形成保护膜,进而阻止金属污染物释放。Liu等^[28]证实在稳定且高流速的条件下,腐蚀沉积物对金属污染物的富集与释放受到抑制。但是,流速过大时,腐蚀沉积物的结构遭到破坏,尤其是水力冲刷过程,金属污染物会发生一定程度的释放,其中以Fe和Pb最为显著。沉积物的结构稳定性存在差异,因此管道水流动所产生的剪切力对其破坏程度不尽相同,故无法确定保证沉积物稳定进而抑制释放的最低流速。

2.3 微生物的影响

腐蚀沉积物为管网中微生物菌落生长提供了良好的场所。微生物包括细菌、真菌和原生动物等,它们通过附着、聚集和生长,在腐蚀沉积物表面形成生物膜。微生物对腐蚀沉积物富集与释放金属污染物的影响分为两方面:一是微生物通过氧化还原、甲基化等作用改变金属污染物的价态,进而影响其生物毒性。一般而言,化合价越高的污染物生物毒性越大。Ma等^[29]研究发现硝酸盐还原菌能使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,降低了Fe的毒性。二是微生物及其胞外聚合物能促进金属污染物的富集^[11]。生物膜含有大量胞外聚合物,且生物膜外层对金属污染物的富集作用较强,而中层对其富集作用相对较弱。此外,具有潜在生物毒性的金属污染物在沉积物中的富集可能对管道中存在的微生物群落结构产生影响,这可能会干扰微生物的多样性,引起沉积物中微量污染物的溶解和释放^[13]。另有研究表明,生物膜解吸是造成金属污染物溶解与释放的重要原因之一^[12]。此外,塑料管管壁虽无腐蚀作用,但存在大量生物膜,也能富集金属污染物。

目前,关于管网特有微生物对金属污染物影响的研究尚有大量空白,特别是微生物结构、胞外聚合物和代谢产物等对金属污染物影响的研究更为

匮乏。其他领域的研究已证实它们对金属污染物具有生物转化和生物固化作用,该作用可以影响金属污染物的成核过程、生长和赋存形态^[30]。

2.4 消毒剂的影响

目前,氯消毒是使用最为广泛的饮用水消毒方式。氯消毒剂具有强氧化作用,影响水的氧化还原电位,能将金属污染物从低价态氧化为高价态,进而影响其富集与释放^[31],如 Pb^{2+} 可被游离氯氧化成 PbO_2 ,以稳定的形态存在,不易释放。Zhang等^[22]发现消毒剂对Mn的释放也有抑制作用,且抑制程度为: $\text{ClO}_2 \approx \text{NaClO} > \text{NH}_2\text{Cl}$ 。此外,氯消毒过程常产生消毒副产物,如三卤甲烷(TTHM)和卤乙酸(HAA)等。Andra等^[32]研究发现,在TTHM和HAA都存在且浓度峰值最高的情况下,对As的释放有显著作用。关于消毒剂及其消毒副产物对沉积物中金属污染物富集与释放的研究尚不全面,有待进一步深入。

目前,关于金属污染物富集与释放的影响因素研究多集中在常规水质指标,缺乏其他微量污染物(如其他金属污染物、天然有机物、消毒副产物等)对富集与释放的影响研究。同时,金属污染物间的相互作用对其富集与释放的影响也有待研究。下一步应开展影响因素交叉、污染物共存复合体系中金属污染物的富集与释放研究。

3 供水管道中金属污染物富集释放机理研究

腐蚀沉积物对金属污染物的富集机理可分为两类,一是沉积物中金属化合物通过物理化学作用,如吸附、络合、沉淀或共沉淀等,将金属污染物富集于沉积物上;二是沉积物中的微生物通过生物固化作用富集金属污染物,如图1所示。

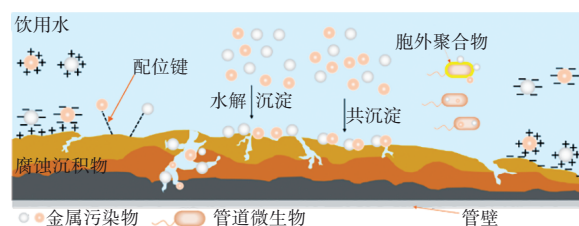


图1 腐蚀沉积物富集金属污染物示意

Fig.1 Schematic diagram of accumulation of metal pollutants in corrosion deposits

3.1 物理化学作用

因富集机理不同,腐蚀沉积物中的金属化合物可细分为金属氧化物、金属氢氧化物和硅铝酸盐。

金属氧化物通过吸附、沉淀和共沉淀作用富集金属污染物;金属氢氧化物和硅铝酸盐除了上述作用外,还可能分别存在配合作用和络合作用。铁管腐蚀沉积物中有大量氧化物和氢氧化物,主要成分有 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等,这些都是良好的吸附材料,因此腐蚀沉积物也具有较强的吸附性能,能够富集管道水中的金属污染物^[13]。已有研究表明,Al、Fe和Mn三者的氧化物可以通过共沉淀、吸附和其他过程浓缩金属污染物^[11, 24]。笔者所在研究团队^[33]深入研究沉积物中V和As的富集时,发现沉积物表面有大量羟基,以含氧酸根形式存在的V和As与之发生配体交换反应并络合在沉积物表面(见图2)。在弱酸性环境下,沉积物与V或As之间的静电吸引作用促进了络合反应。在弱碱性环境下,静电排斥和竞争吸附作用则抑制络合反应。

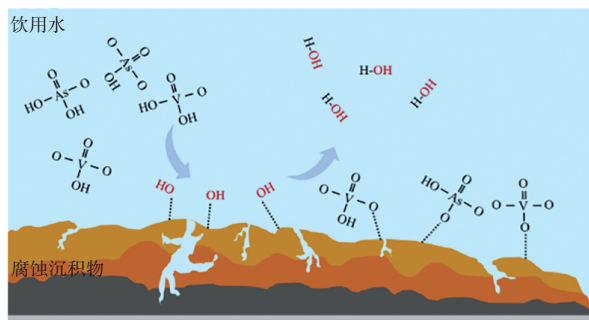


图2 腐蚀沉积物和金属污染物络合机理

Fig.2 Mechanism diagram of complexation between corrosion deposits and metal pollutants

为更好地探究富集机理,有些研究人员采用合成的沉积物成分进行研究。杨明^[34]对 FeOOH 的富集特性进行深入研究,发现其具有较高的比表面积,在pH值为6.0~9.0时, FeOOH 内的相应结构基团和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生了交换作用,使得 FeOOH 对 Cr(VI) 的吸附效果达到最佳。此外, FeOOH 容易形成 Fe(OH)_3 絮状沉淀,该沉淀能水解生成 Fe(OH)^{2+} 、 Fe(OH)_2^+ 等络合离子,它们都有很强的絮凝能力,可吸附凝聚水中的金属污染物。张小妮^[35]研究发现沉积物中 Al(OH)_3 表面的羟基具有较高的反应活性,可通过表面配合作用与金属离子反应,且配位方式受金属离子存在价态和溶液pH值的影响。进一步研究发现,硅铝酸盐对金属污染物的吸附作用主要依赖于表面络合作用,其空间结构能容纳大量的活性单元,通过羟基交换、晶体氧化等反应可实

现其与各类金属离子间的紧密结合。此外,Li等^[36]研究发现 Cu(II) 或 CuO 可通过形成 $\text{MnO}_x\text{-Cu(II)}$ 来催化 Mn(II) 氧化为 MnO_x 颗粒的反应,导致腐蚀沉积物中Mn和Cu的含量具有较高的相关性。

3.2 微生物作用

关于管道微生物对金属污染物的作用机制研究尚属空白,故总结相关领域的研究结果,为日后管道微生物的研究提供参考方向。微生物可通过带电细胞表面富集金属污染物,将其转化为毒性较小的化合物,具体形式可归纳为三种:胞外络合作用、胞外沉淀和胞内积累。微生物的细胞壁表面含有一些基团(磷酸基、羟基和羧基),这些基团由P、S、O等原子组成,并且这些原子含有孤电子对,能为金属离子提供配位络合的电子对,使金属污染物络合在细胞壁上。同时,细胞壁和细胞膜上具有各类型的吸附转性蛋白,使得金属污染物能在细胞壁和细胞膜上富集结晶。

金属污染物通过金属化合物和微生物富集到腐蚀沉积物中,然而金属化合物和微生物易受环境因素影响。当环境条件变化时,腐蚀沉积物结构可能发生变化,金属化合物溶解或反应及微生物的代谢活动也会受到影响,这都将影响污染物和金属化合物间的吸附、沉淀、络合等作用,以及污染物与微生物间的生物固化作用,最终导致金属污染物释放。Andra等^[32]研究了消毒副产物对As释放的影响,发现Fe会与消毒副产物形成配合物,这一过程会使沉积物中的砷酸铁不断溶解,导致As释放。Trueman等^[12]研究发现,Mn促进Pb释放的原因可能是以下三种:① MnO_2 支持氧气传递,导致Pb被氧化而释放;② Mn(IV) 作为Pb氧化释放的电子受体;③在锰氧化细菌的作用下,Mn(IV)被Pb氧化。Guo等^[37]研究了 PbO_2 溶解机制,发现 PbO_2 溶解释放过程中其电子结构发生了改变, Pb^{2+} 对 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体的固相溶解起主要作用。Xing等^[38]研究发现模拟管网采用臭氧-生物活性炭-氯消毒工艺时,硝酸盐还原菌成为优势菌群,并诱导 Fe(III) 的还原和 Fe(II) 的氧化,促进了 Fe_3O_4 的形成,抑制了Fe元素的释放。Wang等^[39]研究发现采用臭氧-氯消毒的管网中,生物膜上的铁还原菌和铁氧化菌含量较高,增加了腐蚀沉积物中 Fe_3O_4 的含量,使得沉积物更稳定。

腐蚀沉积物富集与释放金属污染物的机理研究尚不全面,仍有大量问题亟待深入研究。当前机

理研究大多是在单一变量下,以合成的沉积物成分为对象,且局限于某几种金属污染物,缺乏基于实际管网复杂体系下的机理研究。

4 结论与展望

总结了供水管道腐蚀沉积物中金属污染物的分布特征,不同沉积物中金属污染物的富集程度、存在形式有所不同,前者直接关系到释放风险,后者决定了其迁移转化特性;而保持环境因素稳定是减少污染物富集与释放的重要方式。金属污染物富集与释放研究是控制饮用水金属污染的基础工作,目前研究集中于单一影响因素、单一金属污染物和单一沉积物的简单体系,而实际管网是水力水质条件多变且微生物、腐蚀沉积物和其他污染物共存状况,富集与释放机理涉及物理、化学和微生物等作用,十分复杂。基于以上综述,提出如下进一步研究的展望:

① 当前研究主要依托于对老旧管道中腐蚀沉积物的微观形态、元素组成、晶体结构等静态监测分析,且多集中于短程的单一类型管道。应针对管网沿程输水干管、配水支管不同类型管道,开展不同管材界面特征下金属污染物分布规律的动态研究。

② 当前研究多集中在老旧管道的静态浸泡试验,关于沉积物结构及成分对金属污染物的相互作用研究不够深入、全面。同时,研究的影响因素局限于常规水质指标,缺乏其他污染物共存环境下的研究。因此,应开展基于供水管网不同工况、水质、腐蚀沉积物和微生物因素,以及污染物(包括其他金属污染物、天然有机物、消毒副产物等)共存的复合体系下,金属污染物富集与释放的研究。

③ 当前,针对供水管网中特有微生物对沉积物富集与释放金属污染物的影响研究较少,进一步考虑细菌菌种、细菌细胞结构和新陈代谢产物对金属污染物转化作用的研究更是匮乏。在多种金属污染物和复杂微生物共存的环境下,污染物与微生物的相容性以及微生物对污染物的转化亟待研究,系统阐述微生物-管壁沉积物-金属污染物的相互作用机制以及三者之间生物-化学耦合作用机制是十分必要的。

④ 当前研究多注重于金属污染物的释放行为,但对释放机理的研究不深入,且对污染物的长

期富集行为关注较少。富集行为增大了金属污染物的释放风险。同时,富集与释放过程涉及复杂的氧化还原、沉淀、共沉淀、吸附共沉淀、微生物转移等作用,应系统研究金属污染物在供水管道内物理、化学及微生物共同作用下的富集与释放机理,为采取必要控制措施、保证管网水质安全提供理论支撑。

参考文献:

- [1] 中国城镇供水排水协会. 城市供水统计年鉴(二〇一九年)[M]. 北京:中国城镇供水排水协会,2019.
China Urban Water Association. Urban Water Supply Statistical Yearbook (2019)[M]. Beijing: China Urban Water Association, 2019 (in Chinese).
- [2] YANG F, SHI B Y, GU J N, *et al.* Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5423-5433.
- [3] LIU J, CHEN H, HUANG Q, *et al.* Characteristics of pipe-scale in the pipes of an urban drinking water distribution system in eastern China[J]. *Water Supply*, 2016, 16(3): 715-726.
- [4] SCHOCK M R, HYLAND R N, WELCH M M. Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4285-4291.
- [5] SUN H F, SHI B Y, YANG F, *et al.* Effects of sulfate on heavy metal release from iron corrosion scales in drinking water distribution system[J]. *Water Research*, 2017, 114: 69-77.
- [6] PENG C, HILL A S, FRIEDMAN M J, *et al.* Occurrence of trace inorganic contaminants in drinking water distribution systems[J]. *Journal American Water Works Association*, 2012, 104(3): E181-E193.
- [7] 陈环宇,魏宗元,何晓芳,等. 给水管网中污染物在管垢上的累积和释放[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3088-3097.
CHEN Huanyu, WEI Zongyuan, HE Xiaofang, *et al.* Accumulation and release of contaminants in pipe scales of drinking water distribution system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3088-3097 (in Chinese).
- [8] LIU Q L, HAN W Q, HAN B J, *et al.* Assessment of

- heavy metals in loose deposits in drinking water distribution system [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(7): 388. 1–388. 12.
- [9] LEE M, LIU Z W, CHEN Y C, *et al.* Identifying effects of pipe material, hydraulic condition, and water composition on elemental accumulation in pipe corrosion scales [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(3): 1–9.
- [10] FABRIS R, DENMAN J, BRAUN K, *et al.* Surface analysis of pilot distribution system pipe autopsies: the relationship of organic and inorganic deposits to input water quality [J]. *Water Research*, 2015, 87: 202–210.
- [11] GAO J L, LIU Q L, SONG L Z, *et al.* Risk assessment of heavy metals in pipe scales and loose deposits formed in drinking water distribution systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 1387–1395.
- [12] TRUEMAN B F, GREGORY B S, MCCORMICK N E, *et al.* Manganese increases lead release to drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4803–4812.
- [13] LI G W, DING Y X, XU H F, *et al.* Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 73–80.
- [14] 陈环宇, 柳景青, 魏宗元, 等. 供水管网大口径管道管垢中污染物分布的径向差异 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9): 2706–2712.
- CHEN Huanyu, LIU Jingqing, WEI Zongyuan, *et al.* Radial differences in contaminant distribution in large-diameter pipe scales of main pipelines in drinking water distribution system [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(9): 2706–2712 (in Chinese).
- [15] TONG H Y, ZHAO P, ZHANG H W, *et al.* Identification and characterization of steady and occluded water in drinking water distribution systems [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1141–1147.
- [16] YANG F, SHI B Y, BAI Y H, *et al.* Effect of sulfate on the transformation of corrosion scale composition and bacterial community in cast iron water distribution pipes [J]. *Water Research*, 2014, 59: 46–57.
- [17] GERKE T L, SCHECKEL K G, MAYNARD J B. Speciation and distribution of vanadium in drinking water iron pipe corrosion by-products [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(23): 5845–5853.
- [18] 沈靖怡. 供水管网管垢对铬的吸附释放特性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- SHEN Jingyi. Study on the Adsorption and Release Characteristics of Chromium by Pipe Scale in Water Supply Network [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019 (in Chinese).
- [19] TIAN Y M, LI J X, JIA S C, *et al.* Co-release potential and human health risk of heavy metals from galvanized steel pipe scales under stagnation conditions of drinking water [J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129270.
- [20] OHAR Z, OSTFELD A, LAHAV O, *et al.* Modelling heavy metal contamination events in water distribution systems [J]. *Procedia Engineering*, 2015, 119(1): 328–336.
- [21] 刘春彤. 供水管网管垢对钒和砷的吸附研究 [D]. 天津: 天津大学, 2018.
- LIU Chuntong. Study on Adsorption of Vanadium and Arsenic by Pipe Scale in Water Supply Pipeline [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018 (in Chinese).
- [22] ZHANG S N, TIAN Y M, GUO Y J, *et al.* Manganese release from corrosion products of cast iron pipes in drinking water distribution systems: effect of water temperature, pH, alkalinity, SO_4^{2-} concentration and disinfectants [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127904.
- [23] LEE M, LIU Z W, CHEN Y C, *et al.* Effects of varying temperatures and alkalinities on the corrosion and heavy metal release from low-lead galvanized steel [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 2412–2422.
- [24] MANNING B A, HUNT M L, AMRHEIN C, *et al.* Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(24): 5455–5461.
- [25] LI M J, WANG Y H, LIU Z W, *et al.* Metal-release potential from iron corrosion scales under stagnant and active flow, and varying water quality conditions [J]. *Water Research*, 2020, 175: 115675.
- [26] KORSHIN G, LIU H Z. Preventing the colloidal dispersion of Pb(IV) corrosion scales and lead release in drinking water distribution systems [J]. *Environmental Science (Water Research & Technology)*, 2019, 5(7): 1262–1269.
- [27] WASSERSTROM L W, MILLER S A, TRIANTAFYLLOU S, *et al.* Scale formation under blended phosphate treatment for a utility with lead pipes [J]. *Journal American Water Works Association*, 2017, 109(11): E464–E478.

- [28] LIU J Q, CHEN H Y, YAO L D, *et al.* The spatial distribution of pollutants in pipe-scale of large-diameter pipelines in a drinking water distribution system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 27–35.
- [29] MA X, ZHANG G M, LI G W, *et al.* Biofilm bacterial community transition under water supply quality changes in drinking water distribution systems [J]. *Environmental Science (Water Research & Technology)*, 2018, 4(5): 644–653.
- [30] KUMARI D, QIAN X, PAN X, *et al.* Microbially-induced carbonate precipitation for immobilization of toxic metals [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2016, 94: 79–108.
- [31] GERKE T L, LITTLE B J, MAYNARD J B. Manganese deposition in drinking water distribution systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 184–193.
- [32] ANDRA S S, MAKRIK K C, BOTSARIS G, *et al.* Evidence of arsenic release promoted by disinfection by-products within drinking-water distribution systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 1145–1151.
- [33] HE N, TIAN Y M, LIU C T, *et al.* Accumulation of vanadium and arsenic by cast iron pipe scales under drinking water conditions: a batch study [J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 129396.
- [34] 杨明. FeOOH的生物化学合成及其对重金属的去除 [D]. 扬州:扬州大学, 2014.
YANG Ming. Biological and Chemical Synthesis of FeOOH and Their Roles on Removal of Heavy Metal [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2014 (in Chinese).
- [35] 张小妮. 给水管网中典型铝垢对重金属吸附释放特性研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2011.
ZHAO Xiaoni. Study on the Adsorption Characteristics of Aluminum-containing Scales to Heavy Metals in Drinking Water Distribution System [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011 (in Chinese).
- [36] LI G W, PAN W Y, ZHANG L L, *et al.* Effect of Cu(II) on Mn(II) oxidation by free chlorine to form Mn oxides at drinking water conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(3): 1963–1972.
- [37] GUO D P, ROBINSON C, HERRERA J E. Role of Pb(II) defects in the mechanism of dissolution of plattnerite (β -PbO₂) in water under depleting chlorine conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12525–12532.
- [38] XING X C, WANG H B, HU C, *et al.* Characterization of bacterial community and iron corrosion in drinking water distribution systems with O₃-biological activated carbon treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69: 192–204.
- [39] WANG H B, HU C, ZHANG S N, *et al.* Effects of O₃/Cl₂ disinfection on corrosion and opportunistic pathogens growth in drinking water distribution systems [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 73: 38–46.

作者简介:何楠(1994–),男,福建泉州人,硕士研究生,研究方向为供水管网。

E-mail:henan@tju.edu.cn

收稿日期:2020-10-29

修回日期:2020-12-28

(编辑:丁彩娟)

治理水土流失 建设美丽中国