

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.11.006

以管壁生物膜为前体物的DBPs生成特性和毒性评估

汪菲¹, 林圣岚¹, 朱晓之¹, 张心悦^{2,3}, 林涛^{2,3}

(1. 南京水务集团有限公司, 江苏 南京 210036; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 针对球墨铸铁管、钢管和聚乙烯(PE)管3种常见给水管材,探究管壁生物膜在氯化作用下生成典型含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs)的潜能,考察消毒剂投加量对消毒副产物(DBPs)产生的影响,进一步评估管壁生物膜作为DBPs前体物潜在的毒理学危害。结果表明,与主体水相比,管壁生物膜的DBPs生成潜能(DBPFP)更具优势。氯投加量对不同管材生物膜生成C-DBPs和N-DBPs的影响规律有所区别。随着投氯量的增加,三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)生成量均持续增大;球墨铸铁管生物膜的N-DBPs生成量先增大后减小;钢管和PE管生物膜的二氯乙腈(DCAN)和二氯乙酰胺(DCAcAm)生成量呈现先上升后下降的趋势,三氯硝基甲烷(TCNM)生成量保持增大的趋势。毒性评估结果表明,在较高投氯量下,生物膜的毒性生成潜能更高;但持续增加投氯量,毒性生成潜能有所下降或增势减缓。相比C-DBPs,N-DBPs在生物膜毒性生成潜能上占据更高贡献率,降低生物膜细胞毒性风险的关键是控制DCAN和HAAs,规避遗传毒性风险的核心是防控TCNM的生成。

关键词: 管材; 管壁生物膜; 消毒副产物; 氯投加量; 毒性风险

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)11-0031-10

Formation of Disinfection Byproducts from Pipe Wall Biofilm and Their Toxicity Evaluation

WANG Fei¹, LIN Sheng-lan¹, ZHU Xiao-zhi¹, ZHANG Xin-yue^{2,3}, LIN Tao^{2,3}

(1. Nanjing Water Group Co. Ltd., Nanjing 210036, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This paper investigated the potential of biofilm attached on three common water supply pipe walls (ductile iron, steel, and polyethylene) to generate typical carbonaceous disinfection byproducts (C-DBPs) and nitrogenous disinfection byproducts (N-DBPs) under the effect of chlorination, explored the effect of disinfectant dosage on disinfection byproducts (DBPs), and further evaluated the potential toxicological hazards of the pipe wall biofilm as DBPs precursors. The DBPs formation potential (DBPFP) of the pipe wall biofilm was more advantageous than that of the bulk water. The effect of chlorine dosage

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51978238); 住房和城乡建设部研究开发项目(2020-K-036)

通信作者: 林涛 E-mail: hit_lintao@163.com

on C-DBPs and N-DBPs formation from different pipe wall biofilm was distinct. The yield of trihalomethane (THMs) and haloacetic acid (HAAs) increased with the increase of chlorine dosage. The N-DBPs production from ductile iron wall biofilm increased first and then decreased. The production of dichloroacetonitrile (DCAN) and dichloroacetamide (DCAcAm) generated from the steel and PE iron wall biofilm increased first and then decreased, while the production of trichloronitromethane (TCNM) kept increasing. The toxicity evaluation showed that the toxicity formation potential of pipe wall biofilm was higher at high chlorine dosage. However, the toxicity formation potential displayed a slower growth trend or a decrease tendency with the continuous increase of chlorine dosage. Compared with C-DBPs, N-DBPs had a higher contribution rate to the toxicity formation potential of pipe wall biofilm. The key to reduce the pipe wall biofilm cytotoxicity risk was to control DCAN and HAAs, and the core to avoid the genotoxicity risk was to prevent the formation of TCNM.

Key words: pipe material; pipe wall biofilm; disinfection byproducts; chlorine dosage; toxicity risk

消毒是饮用水处理工艺中必不可少的一部分,氯化消毒是最普遍的消毒手段。水中一部分有机物会在输送过程中与管道余氯发生反应,生成消毒副产物(DBPs),对人体健康有潜在风险^[1]。目前,已发现超过700种饮用水DBPs,主要包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤代乙酰胺类(HAcAms)、卤乙腈类(HANs)、卤代硝基甲烷类(HNMs)和非卤代的亚硝胺类(NAs)等。一般来说,含氮消毒副产物(N-DBPs,如HANs和HAcAms)相较于含碳消毒副产物(C-DBPs,如THMs和HAAs)具有浓度低但毒性水平高的特点^[2-5]。目前发现的DBPs中大部分挥发性和非挥发性卤代有机物被认为是致癌和致突变物质^[6]。因此,DBPs对人体的潜在风险被密切关注。

在饮用水管网中,生物膜是指由微生物通过在管壁表面上黏附、成核、生长而形成的微生态系统结构,生物膜特性与水质、水力条件、管材等因素密切相关。生物膜会与主体水中部分物质在管壁水界面处发生复杂反应,水中残留的消毒剂不仅会被生物膜消耗,还会产生威胁饮用水安全的DBPs^[7]。研究发现,饮用水管道系统中生物膜的存在既能快速消耗水中的余氯,还能与氯反应生成大量的THMs,对饮用水安全造成严重影响^[8]。一些研究采用单一菌种模拟生物膜与氯的反应,不同程度地生成了C-DBPs(THMs、HAAs)和N-DBPs[HANs、三氯硝基甲烷(TCNM)等]^[9]。针对供水管网管壁生物膜与消毒剂反应生成DBPs的研究,除了关注典型的

C-DBPs之外,有必要考察对人体健康存在更大威胁的N-DBPs的生成情况,以便全面分析管壁生物膜作为前体物产生DBPs的危害。值得注意的是,大部分研究止步于以生物膜物质为前体物的DBPs产生情况,然而进一步探讨消毒造成的毒理学危害有着重要的意义,把DBPs产率和毒理效应联系起来进行综合考量,避免某些DBPs浓度低却具有较高毒性的影响,从而更科学客观地评估饮用水健康风险。

鉴于此,笔者针对我国常见管材即球墨铸铁管、钢管、聚乙烯(PE)管,探究3种管材管壁生物膜与消毒剂反应生成DBPs的作用机制,研究不同氯投加量下管壁生物膜生成典型C-DBPs和N-DBPs的量以及毒性生成潜能,以期控制饮用水输配过程中以管壁生物膜为前体物的DBPs生成提供理论支撑,进而提高供水质量和安全。

1 材料与方法

1.1 管壁生物膜的培养

管壁生物膜的培养在生物膜环形反应器(BAR)中进行,如图1所示。针对球墨铸铁管、钢管和PE管3种管材分别构建BAR反应器并同时运行,所有反应器采用同一进水,以某水厂出水进行管壁生物膜培养,反应器的有效容积为5 L,反应器中心转鼓上固定20个管材挂片,挂片面积为30 cm²,装置在无光且基本密闭的状态下连续运行。电机转速保持在100 r/min,剪切力为0.19 N/m²,模拟流速为0.26 m/s。通过蠕动泵控制进出水流量以维持水力

停留时间为8 h。反应器进水水质如下:浊度为0.24~0.33 NTU,色度为5度,pH为7.38~7.55,COD_{Mn}为1.28~1.51 mg/L,TOC为2.62~2.87 mg/L,氨氮≤0.05 mg/L,亚硝酸盐≤0.002 mg/L。

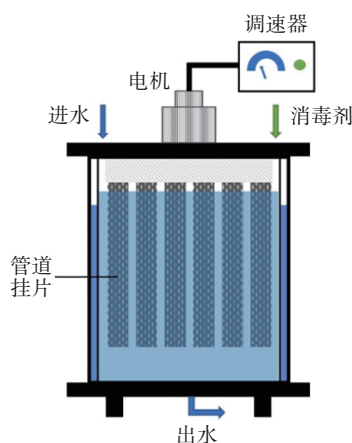


图1 生物膜环形反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of the biofilm annular reactor

反应器运行期间,于第7、15、30、45、60、75、90天分别取样,并采用平皿计数法测定其挂片的生物膜量,测定方法如下:取出管材挂片后使用无菌水淋洗表面,利用灭菌棉签沿同一方向擦拭完全挂片表面,灭菌棉签放入装有10 mL磷酸盐缓冲溶液的50 mL试管中,并用去离子水定容;将样品置于超声波清洗器内(频率为40 kHz,温度为20 °C)超声处理20 min,以分离棉签上的生物膜而制成生物膜混合液^[10];采用倍比稀释法对生物膜混合液进行稀释,取1 mL样品接种于R2A琼脂培养基上,37 °C恒温培养48 h后计数,测定结果见图2。经过90 d左右3种管材的生物膜量趋于稳定,生物膜处于生长稳定期,挂膜情况与之前的研究基本一致^[7,11];稳定期单位面积生物量从大到小排序为球墨铸铁管、钢管、PE管,分别为 $10^{5.66\pm0.17}$ 、 $10^{5.03\pm0.10}$ 和 $10^{4.76\pm0.11}$ CFU/cm²。

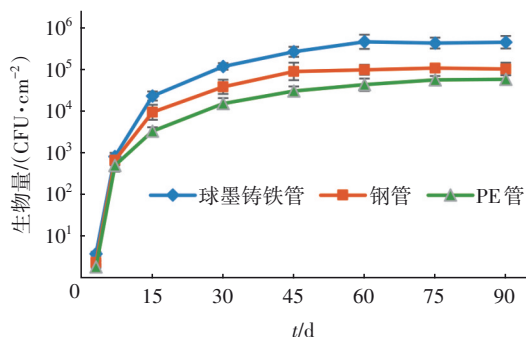


图2 3种管材的生物膜量变化

Fig.2 Variation of pipe wall biofilm biomass

另外,针对生物膜混合液进行氯化消毒试验,试验前测定生物膜混合液的溶解性有机碳(DOC)含量,测定方法如下:样品适当稀释后经0.45 μm醋酸纤维膜过滤,用盐酸对水样进行酸化并曝气,采用TOC-VCPH分析仪测定DOC含量。

1.2 氯化消毒及DBPs生成潜能(DBPFP)

DBPFP的测定参照Krasner等人^[12]和Chu等人^[13]的方法,消毒剂采用次氯酸钠(NaClO)溶液,需氯量(mg/L)的计算方法如下:

$$\text{Cl}_2 = 3 \times \text{DOC} + 7.6 \times \text{NH}_3 - \text{N} + 10 \quad (1)$$

为了考察3种管材生物膜的DBPFP,并将其与主体水(反应器进水)对比,分别采集主体水及3种管材管壁生物膜样品进行氯化试验,其中所需生物膜混合液的提取方法同1.1节,制备完成后进行适当稀释。氯化反应容器选用500 mL的棕色试剂瓶,加入次氯酸钠溶液至需氯量,用10 mmol/L的磷酸盐缓冲液调节pH至7.0,在25 °C、黑暗条件下密封存放;反应7 d后,取出棕色试剂瓶,加入过量抗坏血酸终止反应,进行DBPs的萃取和检测。

研究消毒剂投加量对生物膜生成DBPs的影响时,设置氯投加浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L,同时考虑到一般情况下饮用水在供水管网长距离输配过程中的停留时间不超过24 h,故选取24 h作为基准消毒反应时间,其余操作步骤同DBPFP测定试验。

1.3 DBPs的检测方法

THMs的检测根据《水与废水监测分析方法》中规定的静态顶空进样外标法,在王福军等人^[14]开发的检测方法基础上进行改进。THMs的检测仪器采用Agilent-7697A型顶空进样器结合Agilent-7890B型气相色谱仪。4种THMs按照沸点由低到高的顺序依次产生信号峰,出峰时间由前到后依次为:三氯甲烷(CHCl₃)、二氯一溴甲烷(CHBrCl₂)、一氯二溴甲烷(CHBr₂Cl)和三溴甲烷(CHBr₃)。

HAA₅的测定参照USEPA 552方法,以甲基叔丁基醚为萃取剂对HAA₅进行液液萃取,以酸化的甲醇为酯化剂对HAA₅进行衍生化以便于测定。HAA₅的检测仪器采用气相色谱-微电子捕获检测器(GC-μECD),色谱柱采用HP-5毛细管柱(30 mm×0.25 mm,0.1 μm)。

根据各种N-DBPs在实际水体及水处理过程中的出现频率和浓度水平,在每类N-DBPs中选取一

种典型代表性物质进行研究。具体地,以二氯乙腈(DCAN)作为HANs类的代表性物质,以二氯乙酰胺(DCAcAm)作为HAcAms类的代表性物质,以三氯硝基甲烷(TCNM)作为HNMs类的代表性物质。DCAN、DCAcAm和TCNM的测定参照USEPA 551.1方法,采用GC- μ ECD进行检测。DCAN和TCNM采用甲基叔丁基醚萃取,DCAcAm采用乙酸乙酯萃取。气相色谱仪型号为Agilent-7890B,以高纯氮气作为载气。DCAN和TCNM同时检测,采用DB-1701毛细管柱(30 mm \times 0.22 mm,0.15 μ m);DCAcAm单独检测,采用HP-5毛细管柱(30 mm \times 0.32 mm,0.25 μ m)。

2 结果与讨论

2.1 不同管材生物膜的DBPs生成潜能

考察3种管材生物膜的DBPs生成潜能,并将其与管道主体水进行对比,结果如图3所示。考虑到相同挂片面积的3种管材生物膜上的有机物组分和DBPs前体物含量各不相同,将每种管材生物膜的DBPFP除以其相应的DOC值,得到单位质量有机物中DBPs前体物的含量,称作该种管材生物膜的消毒副产物单位生成势(记作DBPFP₀,单位为 μ g/mgC),以表示DBPs前体物在不同生物膜物质中的密集程度。DBPFP₀同理可适用于管道主体水样品。试验前测得球墨铸铁管、钢管和PE管生物膜样品的DOC值分别为(8.07 \pm 0.15)、(6.59 \pm 0.08)和(4.38 \pm 0.10) mg/L。

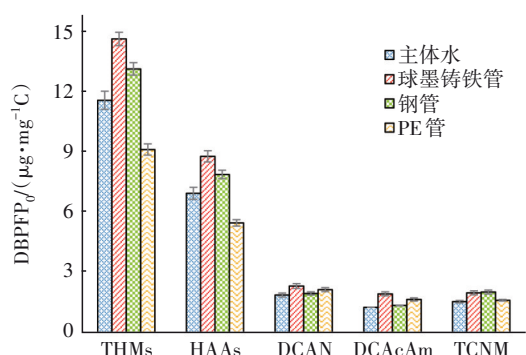


图3 主体水和3种管材生物膜的DBPs生成潜能比较

Fig.3 Comparison of DBPFP₀ between the bulk water and pipe wall biofilm

由图3可知,在C-DBPs生成方面,DBPFP₀由高到低排序均为球墨铸铁管生物膜、钢管生物膜、主体水、PE管生物膜,与生物量的排序具有相对一致性。对于THMs,主体水、球墨铸铁管生物膜、钢管

生物膜和PE管生物膜的DBPFP₀分别为11.57、14.62、13.13和9.12 μ g/mgC,且CHCl₃的DBPFP₀均远大于CHBrCl₂、CHBr₂Cl和CHBr₃。对于HAAs,主体水、球墨铸铁管生物膜、钢管生物膜和PE管生物膜的DBPFP₀分别为6.94、8.78、7.88、5.47 μ g/mgC。在N-DBPs生成方面,DCAN和DCAcAm的DBPFP₀由高到低排序规律一致,为球墨铸铁管生物膜>PE管生物膜>钢管生物膜>主体水。有研究指出^[15],氯化消毒后产生的DCAN会部分水解生成DCAcAm,即表明某些DCAN的前体物同时也是DCAcAm的前体物,这与DCAcAm的DBPFP₀排序规律与DCAN的相同有着密切关系。其中,球墨铸铁管生物膜的DCAN和DCAcAm的DBPFP₀分别比主体水高出了23.9%、52.8%。但是对于TCNM而言,DBPFP₀由高到低排序为钢管生物膜(2.03 μ g/mgC)、球墨铸铁管生物膜(1.99 μ g/mgC)、PE管生物膜(1.62 μ g/mgC)、主体水(1.55 μ g/mgC)。由此可见,主体水的各DBPFP₀相较于3种管壁生物膜均不占优势,且管壁生物膜有机组分中的N-DBPs前体物比主体水有机物更有生成DBPs潜能的优势,原因可能是管壁生物膜与消毒剂的反应机制不同于主体水,因为生物膜表面受到胞外聚合物(EPS)的保护,消毒剂会先和外层EPS反应而可能产生DBPs。Di Tommaso等人^[16]的研究表明,EPS虽然在维持生物膜寿命和支持微生物方面发挥着重要作用,但是它也可能会促进N-DBPs前体物的形成,而且生物膜中的物质可以作为N,N-二甲基亚硝胺(NDMA)和DCAN的前体物。

据文献报道^[8],余氯不仅在生物膜与水的界面处反应,还能进一步扩散到生物膜基质中发生反应,因此,管壁生物膜与消毒剂的作用过程更加复杂持久,且根据上述分析可知,生物膜的DBPs生成潜能(尤其是N-DBPs)的潜在性危害更大,应当引起足够重视。

2.2 氯投加量对生物膜生成DBPs的影响

消毒剂投加量是水厂运行和管理输配水管网的重要参数,各水厂出水的消毒剂投加量根据季节、水质状况而调整,输配水过程中余氯浓度存在波动从而影响DBPs的生成,因此本研究着重考察了氯投加量对不同供水管材管壁生物膜DBPs生成的影响,结果如图4所示。与计算DBPs生成潜能相似,将每种管壁生物膜的DBPs生成量除以其相应

的DOC值,得到单位质量有机物的DBPs生成量,称作该种管壁生物膜的消毒副产物单位生成量(记为 C_0 ,单位也为 $\mu\text{g}/\text{mgC}$)。

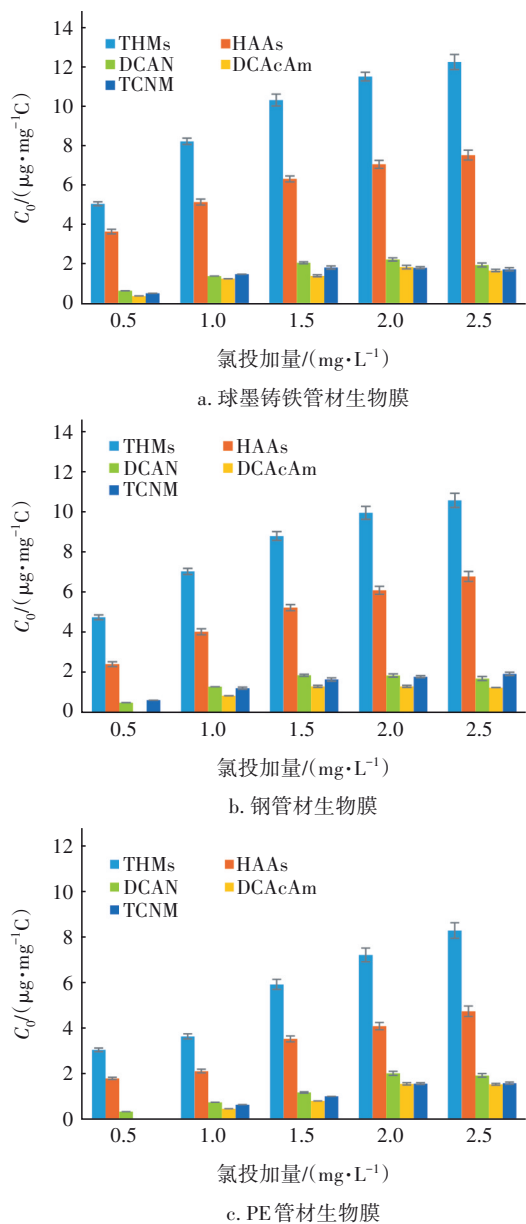


图4 氯投加量对不同管材生物膜DBPs生成的影响

Fig.4 Impact of chlorine dosage on DBPs formation of biofilm on different pipe materials

对于含碳消毒副产物,3种管材生物膜的DBPs单位生成量变化规律相似,均随着氯投加量的增加而显著增大,可能的原因是较高投氯量使生物膜与主体水中余氯浓度差值增大,扩散速度加快,消毒剂与生物膜表面DBPs前体物的反应更加充分。当投氯量为 2.5 mg/L 时,3种管材C-DBPs的 C_0 均达到最大值,此时球墨铸铁管生物膜THMs和HAAs的 C_0

最大值分别为 12.28 和 $7.56\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$,分别是投氯量为 0.5 mg/L 时的 2.4 倍和 2.1 倍;钢管生物膜THMs和HAAs的 C_0 最大值分别为 10.58 和 $6.80\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$;PE管生物膜的C-DBPs生成量明显低于球墨铸铁管和钢管,THMs和HAAs的 C_0 最大值分别为 8.29 和 $7.45\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$ 。不同氯投加量条件下管壁生物膜HAAs的生成量约为THMs的 $51.2\%\sim 72.3\%$ 。从生成量上看,THMs和HAAs是管壁生物膜前体物生成DBPs的主要终端产物,且在氯存在条件下具有良好的稳定性^[17-18]。

对于含氮消毒副产物,球墨铸铁管生物膜的DCAN和DCAcAm均在投氯量为 2.0 mg/L 时有最大的 C_0 值,分别是 2.27 和 $1.88\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$;钢管生物膜的DCAN和DCAcAm在投氯量为 1.5 mg/L 时有最大的 C_0 值,分别为 1.89 和 $1.34\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$;PE管生物膜的DCAN和DCAcAm同样呈现先增大后减小的趋势,均在投氯量为 2.0 mg/L 时有最大的 C_0 值。这两种消毒副产物具有相似的规律与DCAN水解作用下可以产生DCAcAm有关。DCAN和DCAcAm在水中较不稳定且存在自分解特性,其最终的生成量既取决于生成速率也取决于降解速率,且据已有研究^[17,19]报道,不同氯投加量下HANs和HAcAms生成和降解速率的贡献是不一致的。与低氯浓度水平相比,中性条件下较高的氯投加量能够促进DCAN和DCAcAm的水解,导致其生成速率低于降解速率,从而使 C_0 值随氯投加量的增加而呈现先上升后下降的趋势。

球墨铸铁管生物膜的TCNM生成量随着氯投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,而钢管和PE管生物膜TCNM的 C_0 值保持逐渐增大,并在氯投加量为 2.5 mg/L 时达到最大值,分别为 1.96 和 $1.60\text{ }\mu\text{g}/\text{mgC}$ 。需要指出的是,在投氯量为 0.5 mg/L 时,DCAcAm可能由于生成浓度过低而在钢管和PE管生物膜样品中未被检出,另外,在PE管生物膜样品中TCNM也因浓度过低而未被检出。总体上,在不同氯投加量作用下,球墨铸铁管和PE管生物膜中生成量较为突出的N-DBPs是DCAN,在钢管生物膜中则为TCNM。

综上,3种供水管材无论是管壁生物膜的DBPs生成潜能,还是不同投氯量下生物膜DBPs的生成量,都呈现出球墨铸铁管>钢管>PE管的趋势,主要归因于:生物量结果反映出球墨铸铁管生物膜在3

种管材生物膜中发育情况较佳、微生物生长形势良好,可能使其能够产生更密集的有机质以作为不同种类DBPs的前体物,从而获得更高水平的DBPs产率。值得注意的是,3种管材生物膜物质之间在各消毒情况下具体到每种C-DBPs和N-DBPs的生成量可能会与整体DBPs生成量的趋势规律有所差异,这些差异归因于管壁生物膜形态结构、有机物组分、微生物量、物种丰度及多样性等综合作用的结果,有待进一步研究论证。

2.3 以管壁生物膜为DBPs前体物的毒理学评估

前文明确了球墨铸铁管、钢管和PE管壁生物膜均能作为DBPs前体物,对饮用水水质安全存在潜在影响。产率只是研究DBPs生成特性的一个方面,不同DBPs的毒理学效应存在差异,导致在消毒后产生的毒性风险不尽相同,将DBPs产率与其毒理学效应相联系更具有客观性和全面性。

具体地,管壁生物膜作为DBPs前体物的毒性生成潜能采用有效毒性当量浓度(TEQ)来衡量。根据前人研究,TEQ的计算基于如式(2)和(3)所示的综合毒性加和模型^[17,20-21]。

$$TEQ = \sum C_i \times TEF_i \quad (2)$$

$$TEF_i = EC_{ref}/EC_i \quad (3)$$

式中: C_i 为某种DBPs的产率,取平均值参与计算; TEF_i 为该DBPs相应的有效毒性当量因子(无量纲),根据式(3)计算得到;TEQ由每种DBPs的 C_i 与其有效毒性当量因子的乘积求和得到;选择碘乙酸(迄今已知毒性最强的DBPs之一)作为 TEF_i 计算的参考化合物, EC_{ref} 为碘乙酸的有效毒性剂量, EC_i 为某种选定的DBP的有效毒性剂量。

本研究同步考察细胞毒性和遗传毒性。103种DBPs对哺乳动物中国仓鼠卵巢细胞(CHO)的细胞毒性和遗传毒性效应在体外试验中已经进行了系统的研究^[22]。细胞毒性和基因毒性相对应的 EC_i 值分别以72 h暴露的 LC_{50} 值(半致死剂量)和4 h暴露的50% TDNA值(单细胞凝胶电泳试验中尾部DNA百分含量为50%的剂量)来表示,相应剂量值通过查阅文献资料^[21-22]获得,如表1所示。表1中还列出了相关的DBPs的细胞毒性当量因子(TEF_{CYTO})和遗传毒性当量因子(TEF_{GEN})的计算结果。其中,二氯乙腈的细胞毒性当量因子最大,三氯硝基甲烷的遗传毒性当量因子最大。

表1 DBPs的毒性半致死剂量和TEF_i计算结果
Tab.1 Calculation results of LC_{50} and TEF_i of DBPs

DBPs	$LC_{50}/$ (mol·L ⁻¹)	TEF_{CYTO}	50% TDNA/ (mol·L ⁻¹)	TEF_{GEN}
三氯甲烷	9.62×10^{-3}	3.07×10^{-4}	—	—
一氯二溴甲烷	5.36×10^{-3}	5.50×10^{-4}	—	—
二氯一溴甲烷	1.15×10^{-2}	2.57×10^{-4}	—	—
三溴甲烷	3.96×10^{-3}	7.45×10^{-4}	—	—
二氯乙酸	7.30×10^{-3}	4.04×10^{-4}	—	—
三氯乙酸	2.40×10^{-3}	1.23×10^{-3}	—	—
二溴乙酸	5.90×10^{-4}	5.00×10^{-3}	1.76×10^{-3}	4.94×10^{-3}
三溴乙酸	8.50×10^{-5}	3.47×10^{-2}	2.46×10^{-3}	3.53×10^{-3}
一氯二溴乙酸	2.02×10^{-4}	1.46×10^{-2}	1.36×10^{-2}	6.39×10^{-4}
二氯一溴乙酸	6.85×10^{-4}	4.31×10^{-3}	—	—
二氯乙腈	5.73×10^{-5}	5.15×10^{-2}	2.75×10^{-3}	3.16×10^{-3}
二氯乙酰胺	1.92×10^{-3}	1.54×10^{-3}	—	—
三氯硝基甲烷	5.36×10^{-4}	5.50×10^{-3}	9.34×10^{-5}	9.30×10^{-2}

注:“—”代表数据不适用、结果无毒性或与阴性对照相比无统计学意义。

2.3.1 投氯量对生物膜细胞毒性生成潜能的影响

在不同氯投加量下,不同供水管材管壁生物膜的细胞毒性生成潜能计算结果如图5所示。可以看出,在管壁生物膜生成C-DBPs的细胞毒性风险方面,随着投氯量的增加,3种管材生物膜THMs和HAAs的细胞毒性生成潜能(TEQ_{CYTO})呈现上升趋势,且HAAs的 TEQ_{CYTO} 值始终远大于THMs。此外,对比不同投氯量条件下,当投氯量为0.5 mg/L时3种管材生物膜生成C-DBPs的 TEQ_{CYTO} 基于整体 TEQ_{CYTO} 的比例最大,分别为36.4%(球墨铸铁管)、33.7%(钢管)、38.5%(PE管),这反映出增加投氯量会在一定程度上导致生物膜生成C-DBPs的细胞毒性潜能贡献率下降,同时也意味着高投氯量下生物膜生成N-DBPs的细胞毒性潜能贡献率会有所上升。值得注意的是,虽然N-DBPs的生成量小于C-DBPs,但由于其具有更高的毒性而可能会主导整体的毒性当量浓度的变化。在管壁生物膜生成N-DBPs的细胞毒性风险方面,3种管材生物膜在不同投氯量下生成各N-DBPs的 TEQ_{CYTO} 值由大到小排序均满足DCAN>TCNM>DCAcAm。特别地,不同管材生物膜DCAN的 TEQ_{CYTO} 值均远大于研究范围内其他DBPs,占据主导贡献,其次是HAAs的 TEQ_{CYTO} 值较大。因此,氯投加量对不同管材生物膜细胞毒性生成潜能的影响主要与DCAN的生成有关,但同时也

要重点关注 HAAs 发挥的作用。

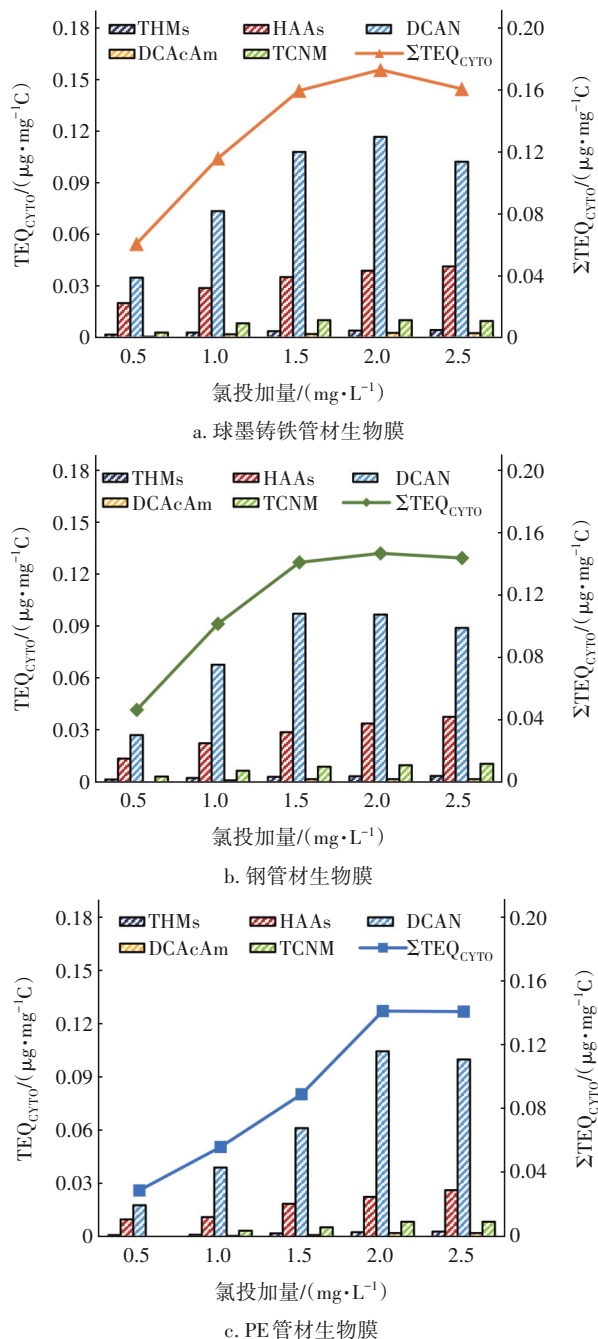


图5 氯投加量对不同管管材壁生物膜细胞毒性生成潜能的影响

Fig.5 Impact of chlorine dosage on cytotoxic formation potential of biofilm on different pipe materials

总体上,3种管材管壁生物膜的整体细胞毒性生成潜能均呈现出随氯投加量的增加而先增大后减小的变化趋势。当氯投加量从0.5 mg/L增至1.5 mg/L时,不同管材生物膜的整体细胞毒性生成潜能快速增加,约增加1.6~2.1倍,并在投氯量为2.0

mg/L时达到最大值。DCAN占据细胞毒性潜能的主导贡献率,高投氯量会促进DCAN水解而使得DCAN生成量下降,从而导致整体TEQ_{Cyto}在高投氯量下出现下降趋势。对于球墨铸铁管和PE管生物膜,整体的TEQ_{Cyto}值与DCAN的TEQ_{Cyto}值变化规律保持一致。钢管生物膜在投氯量为1.5 mg/L时DCAN的TEQ_{Cyto}值最大,然而整体TEQ_{Cyto}值在投氯量为2.0 mg/L时最大,分析原因是当氯投加量从1.5 mg/L增至2.0 mg/L时,HAAs的TEQ_{Cyto}值的增大弥补了DCAN的TEQ_{Cyto}值的小幅减小,使得整体的TEQ_{Cyto}值处于增大状态。相比低氯投加量,在高氯投加量下(主要是1.5 mg/L以上)生物膜细胞毒性生成潜能维持在较高水平且变化减缓,因此规避以管壁生物膜为DBPs前体物的细胞毒性风险应该尽量保持较低的消毒剂浓度。针对不同供水管材,规避以管壁生物膜为DBPs前体物的细胞毒性风险应该控制投氯量分别在1.0 mg/L(球墨铸铁管)、1.0 mg/L(钢管)和1.5 mg/L(PE管)以下。

2.3.2 投氯量对生物膜遗传毒性生成潜能的影响

氯投加量对不同供水管材管壁生物膜遗传毒性生成潜能的影响如图6所示。在管壁生物膜生成C-DBPs的遗传毒性风险方面,增大氯投加量均能够导致球墨铸铁管、钢管和PE管生物膜C-DBPs的TEQ_{Gen}值升高。但是相比之下,3种管材生物膜生成C-DBPs的TEQ_{Gen}值远远小于N-DBPs的TEQ_{Gen}值。在管壁生物膜生成N-DBPs的遗传毒性风险方面,3种管材生物膜在不同投氯量下生成TCNM的TEQ_{Gen}值最大,且DCAN与TCNM的TEQ_{Gen}值差距显著,分析原因在于DCAN的有效遗传毒性水平相对较低,TCNM的遗传毒性当量因子高出一个数量级左右。不同管材管壁生物膜TCNM的TEQ_{Gen}值均远大于研究范围内其他DBPs。对于球墨铸铁管生物膜,DCAN和TCNM的TEQ_{Gen}值都随着氯投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,两者的最大值分别出现在投氯量为2.0和1.5 mg/L时。对于钢管生物膜,DCAN的TEQ_{Gen}值随着氯投加量的增加呈现出先增大后减小的趋势,且当投氯量为1.5 mg/L时达到最大值,TCNM的TEQ_{Gen}值却保持稳步增大状态。对于PE管生物膜,DCAN的TEQ_{Gen}值亦随着氯投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,且当投氯量为2.0 mg/L时达到最大值,而投氯量的增加对TCNM的TEQ_{Gen}值也有促进作用。

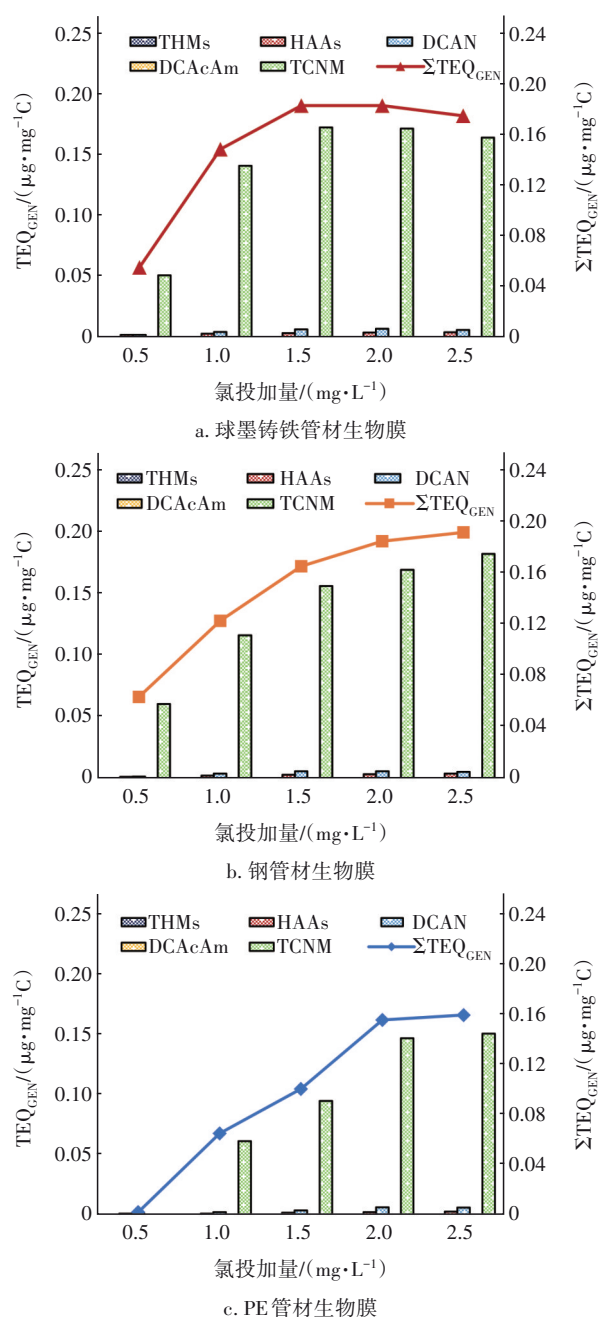


图6 氯投加量对不同管材管壁生物膜遗传毒性生成潜能的影响

Fig.6 Impact of chlorine dosage on genotoxic formation potential of biofilm on different pipe materials

总体上,球墨铸铁管生物膜的整体遗传毒性生成潜能随着氯投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,且在投氯量为1.5 mg/L时达到最大值;而钢管和PE管生物膜的遗传毒性生成潜能随着氯投加量的增加而不断增大,这与2.2节中氯投加量影响下3种管材生物膜DBPs生成的研究结果紧密相关。相比低氯投加量,在高氯投加量作用下管壁生物膜

整体遗传毒性生成潜能维持在较高水平且变化减缓,尤其是PE管生物膜整体的TEQ_{GEN}值在投氯量为2.0~2.5 mg/L时增幅不明显。值得注意的是,虽然氯投加量对3种管材生物膜遗传毒性生成潜能的影响规律存在差异,但是球墨铸铁管、钢管和PE管生物膜整体的TEQ_{GEN}变化规律均与TCNM的TEQ_{GEN}变化规律相对一致,在TCNM检出情况下,TCNM对整体遗传毒性生成潜能的贡献率达90%~95%,故可以认为氯投加量对不同管材生物膜遗传毒性生成潜能的影响关键与TCNM的生成有关。针对不同供水管材,规避以管壁生物膜为DBPs前体物的遗传毒性风险应该控制投氯量分别在1.0 mg/L(球墨铸铁管)、1.5 mg/L(钢管)和1.5 mg/L(PE管)以下。

综上所述,不同投氯量条件下管壁生物膜生成的C-DBPs对整体细胞毒性生成潜能和遗传毒性生成潜能的贡献均小于N-DBPs,N-DBPs在管壁生物膜毒性生成潜能上优势显著。虽然N-DBPs的生成量通常小于C-DBPs,但由于其具有更高毒性而对整体毒性当量浓度贡献更大,从而更能主导毒性生成潜能的变化趋势。较高投氯量下管壁生物膜毒性生成潜能相较于低投氯量时更大;但若持续增加氯投加量,因加氯量饱和或DBPs水解等,毒性生成潜能会呈现增势减缓或有所下降。降低生物膜细胞毒性风险的关键是控制DCAN和HAAs的生成,而规避遗传毒性风险的核心是防控TCNM的生成。针对不同供水管材,防控以管壁生物膜为DBPs前体物的毒性风险应该保持较低的消毒剂浓度,氯投加量在1.0 mg/L(球墨铸铁管和钢管)和1.5 mg/L(PE管)以下,并对毒性风险贡献率大的DBPs前体物进行研究与优化控制。

3 结论

① 球墨铸铁管、钢管和PE管的管壁生物膜物质均能够作为DBPs前体物生成DBPs,危害饮用水安全性。主体水的每种DBPFP₀相比于3种管材生物膜都不占优势,而且管壁生物膜有机组分中前体物比主体水中有有机物更具有N-DBPs生成潜能。球墨铸铁管生物膜的DBPFP₀最大,钢管生物膜TCNM的DBPFP₀较大,PE管生物膜DCAN和DCAcAm的DBPFP₀较大。

② 氯投加量对不同管材生物膜C-DBPs和N-DBPs生成的影响规律有所区别。随着投氯量的

增加,3种管材生物膜THMs和HAAs的单位生成量均保持逐渐增大趋势;球墨铸铁管生物膜N-DBPs的单位生成量呈现先增大后减小的趋势;钢管和PE管生物膜DCAN和DCAcAm的单位生成量呈现先增大后减小的趋势,而TCNM的单位生成量保持逐渐增大趋势。其中,不同管材生物膜的N-DBPs最大单位生成量对应的投氯量存在差异。在不同氯投加量条件下,球墨铸铁管和PE管生物膜生成较多的N-DBPs为DCAN,钢管生物膜则为TCNM。

③ 相比C-DBPs,N-DBPs在管壁生物膜毒性生成潜能上优势显著。氯投加量影响不同管材生物膜细胞毒性生成潜能主要是通过影响DCAN和HAAs的生成,而对生物膜遗传毒性生成潜能的作用受TCNM生成的主导。较高氯投加量时管壁生物膜的毒性生成潜能水平高于低氯投加量;持续增加投氯量,钢管和PE管生物膜的遗传毒性生成潜能持续上升,球墨铸铁管生物膜的遗传毒性生成潜能和3种管材生物膜的细胞毒性生成潜能呈现下降趋势。针对不同供水管材,防控以管壁生物膜为DBPs前体物的毒性风险,应该保持投氯量在1.0 mg/L(球墨铸铁管及钢管)和1.5 mg/L(PE管)以下。

参考文献:

- [1] 蔡晓霜,刘伯约,周滨,等. AOM和NOM生成消毒副产物及对管网生物膜的影响[J]. 中国给水排水, 2019, 35(19): 26-32.
CAI Xiaoshuang, LIU Boyue, ZHOU Bin, *et al.* Formation of disinfection by-products and effect on biofilm in pipe network: comparison between algal organic matter (AOM) and natural organic matter (NOM) [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (19): 26-32 (in Chinese).
- [2] YU S, LIN T, CHEN W, *et al.* The toxicity of a new disinfection by-product, 2, 2-dichloroacetamide (DCAcAm), on adult zebrafish (*Danio rerio*) and its occurrence in the chlorinated drinking water [J]. Chemosphere, 2015, 139: 40-46.
- [3] LIN T, ZHOU D, YU S, *et al.* The removal process of 2, 2-dichloroacetamide (DCAcAm), a new disinfection by-product, in drinking water treatment process and its toxicity on zebrafish [J]. Chemosphere, 2016, 159: 403-411.
- [4] LIN T, ZHOU D, DONG J, *et al.* Acute toxicity of dichloroacetonitrile (DCAN), a typical nitrogenous disinfection by-product (N-DBP), on zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2016, 133: 97-104.
- [5] 彭嘉栋,钟宇,叶挺进,等. 不同饮用水处理工艺中消毒副产物的生成潜能[J]. 中国给水排水, 2020, 36 (9): 27-35.
PENG Jiadong, ZHONG Yu, YE Tingjin, *et al.* Disinfection by-products formation potential in different drinking water treatment processes [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(9): 27-35 (in Chinese).
- [6] 张晓健,李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. 给水排水, 2000, 26(8): 1-6.
ZHANG Xiaojian, LI Shuang. Halo acetic acids as an indicator of the total carcinogenic risk of disinfection byproducts [J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(8): 1-6 (in Chinese).
- [7] 陈婷,徐叶琴,李冬平,等. 供水管网生物膜特征及对消毒副产物生成势的影响[J]. 供水技术, 2019, 13 (1): 1-5.
CHEN Ting, XU Yeqin, LI Dongping, *et al.* Characteristics of biofilm and influence on the potential of disinfection by-products in pipe wall of water supply network [J]. Water Technology, 2019, 13(1): 1-5 (in Chinese).
- [8] 许嘉能. 管网生物膜对氯衰减和消毒副产物三卤甲烷生成的影响[D]. 泉州: 华侨大学, 2018.
XU Jianeng. Influence of Biofilm on Chlorine Decay and Disinfection Byproducts Trihalomethane Formation in Drinking Water Distribute Systems [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2018 (in Chinese).
- [9] WANG J J, LIU X, NG T W, *et al.* Disinfection byproduct formation from chlorination of pure bacterial cells and pipeline biofilms [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2701-2709.
- [10] 王帅,杨艳玲,李星,等. 氯和氯胺冲击消毒对二次供水管道生物膜的控制作用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 71-77.
WANG Shuai, YANG Yanling, LI Xing, *et al.* Effect of shock chlorine and chloramine disinfection on biofilm disinfection in pipe system of secondary water supply [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49 (8): 71-77 (in Chinese).
- [11] 钟丹,袁一星,马文成,等. 供水管网内生物膜与余氯衰减交互作用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49 (8): 49-54.

- ZHONG Dan, YUAN Yixing, MA Wencheng, *et al.* Interaction effects between biofilm and chlorine decay in water distribution network [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49 (8): 49–54 (in Chinese).
- [12] KRASNER S W, MITCH W A, WESTERHOFF P, *et al.* Formation and control of emerging C- and N-DBPs in drinking water [J]. Journal American Water Works Association, 2015, 104(11): E582–E595.
- [13] CHU W, GAO N, YIN D, *et al.* Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products [J]. Chemosphere, 2012, 86 (11): 1087–1091.
- [14] 王福军, 马晓强, 王育新, 等. 顶空-毛细管气相色谱法测定水中三卤甲烷[J]. 油气田环境保护, 2015, 25 (3): 43–45.
- WANG Fujun, MA Xiaoqiang, WANG Yuxin, *et al.* Determination of trihalomethane in water by headspace capillary gas chromatography [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2015, 25 (3): 43–45 (in Chinese).
- [15] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: a critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 119–131.
- [16] DI TOMMASO C, TAYLOR-EDMONDS L, ANDREWS S A, *et al.* The contribution of biofilm to nitrogenous disinfection by-product formation in full-scale cyclically-operated drinking water biofilters [J]. Water Research, 2019, 155: 403–409.
- [17] ZHANG S, LIN T, CHEN W, *et al.* Degradation kinetics, byproducts formation and estimated toxicity of metronidazole (MNZ) during chlor(am)ination [J]. Chemosphere, 2019, 235: 21–31.
- [18] ZHANG S, LIN T, CHEN H, *et al.* DNA pyrimidine bases in water: Insights into relative reactivity, byproducts formation and combined toxicity during chlorination [J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 137205.
- [19] 倪先哲, 王刚, 周彩云, 等. 磺胺甲口恶唑氯化消毒副产物生成势及影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(5): 48–54.
- NI Xianzhe, WANG Gang, ZHOU Caiyun, *et al.* Formation potential and influence factors of chlorination disinfection by-products of sulfamethoxazole [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (5): 48–54 (in Chinese).
- [20] SAFE S H. Hazard and risk assessment of chemical mixtures using the toxic equivalency factor approach [J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106 (S4): 1051–1058.
- [21] POSTIGO C, EMILIANO P, BARCELÓ D, *et al.* Chemical characterization and relative toxicity assessment of disinfection byproduct mixtures in a large drinking water supply network [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359: 166–173.
- [22] 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.

作者简介:汪菲(1990–),女,安徽潜山人,硕士,工程师,研究方向为饮用水安全保障技术。

E-mail:wangfei_nanjing@163.com

收稿日期:2021-11-03

修回日期:2022-03-02

(编辑:刘贵春)