

(HUANJING KEXUE)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第3期

Vol.35 No.3

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

斜学出版社出版



### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第3期 2014年3月15日

## 目 次

青岛近海生物气溶胶中可培养微生物浓度及群落多样性的季节变化 ····································	
重庆中北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究  《	
●	
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	
预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响 赵文莉, 那瑞霞, 李斌, 张文怡, 杜鹏(987) 陶粒 CANON 反应器的接种启动与运行 付昆明, 左早荣, 仇付国(995) 冬季低温下 MBR 与 CAS 工艺运行及微生物群落特征 黄菲, 梅晓洁, 王志伟, 吴志超(1002) 烷基多苷促进污泥水解产酸的研究 陈灿, 孙秀云, 黄诚, 沈锦优, 王连军(1009) 高温厌氧消化中底物浓度对病原指示微生物杀灭的影响 操宏庆,章菲菲,李健,童子林, 胡真虎(1016) 兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价	
黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系	
天然林土壤有机碳及矿化特征研究	
中亚热带马尾松林凋落物分解过程中的微生物与酶活性动态	
UV-B 辐射增强与 1, 2, 4-三氯苯污染复合胁迫对青菜生长的影响	
对硝基苯胺耐盐降解菌 S8 的筛选及特性研究 宋彩霞,邓新平,厉阗,肖伟(1176)	
克雷伯氏菌生产素凝剂 M-C11 的培养优化及具在污泥脱水中的应用	

# 黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系

董倩倩1,张艾2,李咏梅2,陈玲2,黄清辉1\*

(1. 同济大学环境科学与工程学院,长江水环境教育部重点实验室,上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:对黄浦江表层水样的过滤液进行紫外吸收光谱和荧光光谱扫描,并测定了溶解有机碳(DOC)、N-亚硝基二甲胺(NDMA)及其生成潜能(NDMA-FP),探讨了黄浦江溶解有机质(DOM)的光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系. 结果表明,黄浦江水中 NDMA-FP 随 DOC 浓度增加而增加(r=0.487, P<0.01),但与 DOM 的比吸收系数(SUVA<sub>254</sub>)和腐殖化指数(HIX)均呈负相关(r=-0.605, P<0.01; r=-0.396, P<0.01); NDMA-FP 还与相对较低分子量的类酪氨酸、类色氨酸等类蛋白物质的荧光强度呈显著正相关(r=0.421, P<0.01; r=0.426, P<0.01),而与类腐殖质的荧光强度则呈显著负相关(r=-0.422, P<0.01)。因此,黄浦江水中消毒副产物 NDMA 的生成潜能随着溶解有机质含量的增加而增加,特别是与DOM 中的类蛋白组分含量密切相关,但随着 DOM 的芳香性和腐殖化程度的增强而减少.

关键词:溶解有机质;消毒副产物; N-亚硝基二甲胺; 比吸收系数; 腐殖化指数

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)03-0958-06 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2014. 03. 020

## Linking Optical Properties of Dissolved Organic Matter with NDMA Formation Potential in the Huangpu River

DONG Qian-qian<sup>1</sup>, ZHANG Ai<sup>2</sup>, LI Yong-mei<sup>2</sup>, CHEN Ling<sup>2</sup>, HUANG Qing-hui<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract**: Surface water samples from the Huangpu River were filtered to measure the UV absorption and fluorescence spectrum. Dissolved organic carbon (DOC), N-nitrosodimethylamine (NDMA), and its formation potential (NDMA-FP) were also analyzed to explore relationships between the properties of dissolved organic matter (DOM) and the formation potential of disinfection byproducts-NDMA in the Huangpu River. The study found that: NDMA-FP concentration increased with the increasing of DOC concentration (r = 0.487, P < 0.01), but it had negative relationships with SUVA<sub>254</sub> and HIX (r = -0.605, P < 0.01; r = -0.396, P < 0.01). NDMA-FP concentration had positive relationships with the fluorescence intensity of protein-like substances such as low-molecular-weight (LMW) tyrosine-like and tryptophan-like substances (r = 0.421, P < 0.01; r = 0.426, P < 0.01), but had a negative relationship with humic-like substance (r = -0.422, P < 0.01). Therefore, NDMA formation potential increases with the increasing DOM content in the Huangpu River, which is significantly related with the protein-like substances, but decreases with the increasing aromaticity and humification of DOM.

**Key words**: dissolved organic matter; disinfection byproducts; N-nitrosodimethylamine; specific absorption coefficient; humification index

溶解有机质(DOM)在自然水体中普遍存在,主要由腐殖质、多糖、蛋白质、酯类和核酸等组分构成.大部分的 DOM 组分能够吸收可见和紫外光,被称为有色溶解有机质(CDOM),其中一部分还能在一定的激发波长下产生荧光,被称为荧光溶解有机质(FDOM).溶解有机质具有高的反应活性,能够与痕量有机污染物、重金属等发生吸附、络合及氧化/还原反应[1],它也是消毒副产物前体物质的主要来源[2].目前人们研究较多的消毒副产物有三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等卤代烃化合物,而

水中 DOM 的组成对形成不同消毒副产物的贡献有明显的差异<sup>[3~5]</sup>.通常,消毒副产物前体物是拥有苯环结构的腐殖质、木质素和丹宁酸等 DOM 组分,会吸收与其浓度成正比的紫外辐射<sup>[6]</sup>,有研究显示,DOM 的比吸收系数(SUVA<sub>254</sub>)能够较好地反映

收稿日期: 2013-07-18; 修订日期: 2013-09-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41071301,50878165); 中央高校科研基本业务费专项(0400219216)

作者简介:董倩倩(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为水

环境化学, E-mail:dong033407103@163.com

\* 通讯联系人, E-mail:qhhuang@ tongji. edu. cn

其芳香性[2].

近年来,N-亚硝基二甲胺(NDMA)作为一种新 兴的、含氮的亚硝胺类消毒副产物,引起了科学家 们的广泛关注<sup>[7,8]</sup>. 关于消毒过程中 NDMA 的形成 机制,多数人认为 NDMA 是由其前体物在氯消毒或 氯胺消毒过程中发生氧化作用而生成的,水体中的 一些溶解性有机质(DOM)是 NDMA 前体物的重要 来源[7]. 在对 NDMA 生成潜能与不同 DOM 组分的 关系分析中,发现 DOM 中亲水性碱组分(HPIB)具 有最大的单位质量 NDMA 生成潜能(NDMA-FP); 用 SUVA,4 预测 NDMA 的生成潜能时结果并不理 想;在 DOM 荧光强度变化与 NDMA 的形成研究上 也没有找到定量关系[9,10]. 因此,本研究拟通过多 种技术手段,包括利用平行因子分析(PARAFAC)将 复杂的 DOM 分成分解为类蛋白、类腐殖质等荧光 组分,试图在分析不同光学特性的 DOM 组分与 NDMA 生成潜能的关系上取得些突破.

#### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集与 DOM 测定

2012年2~12月,每两个月一次对黄浦江上游至下游11个点位的表层水样进行采集. 采集后的水样带回实验室,用 0.7  $\mu$ m 孔径的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F,450°C 预灼4h)进行过滤,并存于棕色瓶内避光室温培养.

取适量 GF/F 过滤水样再经 0.22 μm 的醋酸纤维酯膜(Millipore 公司)过滤后,进行紫外吸收、荧光光谱和总有机碳测定,经 28 d 室温培养的水样亦做上述测定. 具体如下.

- (1)紫外吸收光谱测定 用双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用 TU-1901 仪器,5 cm 比色皿)对样品进行吸收光谱扫描,波长扫描范围 800~200 nm. 根据公式  $a_{\lambda}=2.303\times A(\lambda)/L$  计算吸收系数  $a_{\lambda}$  (m<sup>-1</sup>),式中  $\lambda$  为波长(nm), $A(\lambda)$  为特定波长处吸光度,L 为比色皿的光程. 比吸收系数 SUVA<sub>254</sub> 是指物质在 254 nm 处的吸光度与 DOC 的比值,它能够很好地反映芳香性碳的含量<sup>[2]</sup>.  $E_2/E_3$  用来表示 250 nm 波长处吸光度与 365 nm 波长处吸光度的比值,其值的大小与 DOM 分子量的大小呈反比<sup>[11]</sup>.
- (2) 荧光光谱测定 用荧光光谱分析仪 (F-4500,日本日立公司) 对样品进行三维光谱 (EEM) 扫描,扫描范围  $E_{\rm x}/E_{\rm m}=240\sim400\,$  nm/300~550 nm,步长分别为 3 nm 和 2 nm;样品光谱数据经过扣除空白和拉曼归一化处理后,进行平行因子分析

(MATLAB Ver. 7.7.0),获得荧光组分<sup>[12]</sup>. 腐殖化指数(HIX)用于表征 DOM 的腐殖化程度,定义为254 nm 激发波长下,发射波长在435~480 nm 与300~345 nm 波段内的荧光强度积分值的比率;生物源指数(BIX)用于衡量新近水生生物生产的贡献,即310 nm 激发波长下,发射波长在380 nm 与430 nm 处荧光强度的比值<sup>[13,14]</sup>. 实验中所用空白均为超纯水.

(3)溶解有机碳(DOC)测定 将过滤后的样品酸化至 pH 2~3,用总有机碳分析仪(TOC- $V_{CPN}$ ,日本岛津)测定 DOC 浓度,待炉温升至  $720^{\circ}$ 0,基线稳定后,每个样品测定 2~3 次.由于样品 DOC 浓度较低,采用不可吹扫有机碳(NPOC)的方法进行测定.

#### 1.2 NDMA 和 NDMA-FP 测定

采用高效液相色谱质谱联用仪(HPLC-MS/MS) 进行检测<sup>[15,16]</sup>. ①取适量 GF/F 滤液经过 0.45 μm 孔径的醋酸纤维酯膜(Millipore 公司)过滤,获得的 250 mL 滤液与 5 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup>一氯胺溶液(有效 氯为 4 mmol·L<sup>-1</sup>) 反应 10 d, 然后 0.48 mL 0.568 mol·L-1抗坏血酸终止反应,将此阶段内产生的 NDMA 的总浓度作为 NDMA -FP. ②用 XDB C18 柱 (150 mm × 2. 1 mm × 3. 5 μm; Agilent) 对 0. 45 μm 滤液以及反应 10 d 后的样品分别进行 NDMA 的固 相萃取,萃取速度控制在 10 mL·min<sup>-1</sup>. 采用美国 EPA521 推荐的 NDMA 固相萃取标准方法,用 15 mL 二氯甲烷将其洗脱下来. 再向洗脱液中加入 1 mL 100 ng·mL<sup>-1</sup>的 NDMA-d6 作为内标,在室温条件下, 用氮气将洗脱液浓缩至1 mL,加0.5 mL 超纯水,再 将接受瓶置于45℃水浴中加热15 min,直到洗脱液 中的二氯甲烷完全挥发,最后加超纯水定容至1 mL,进行 HPLC-MS/MS 测定. ③色谱条件:色谱柱 为 Agilent XDB-C18 柱 (150 mm × 2.1 mm × 3.5 μm). 流动相:甲醇(A)和2 mmol·L<sup>-1</sup>醋酸铵水溶 液(B). 梯度洗脱:0~4 min,A 由 10% 至 45%,B 由 90%至55%; 4~5 min, A 由 45%升至100%, B 由 55%降至0%; 10~11 min, A 由 100%降至10%, B 由 0% 升至 90%; 保持至 13 min. 流速: 150 μL·min<sup>-1</sup>. 进样量:10 μL. 柱温:30℃. 质谱条件: ESI 源正离子电离模式; SRM 扫描模式; 喷雾电压 为4 500 V; 离子源温度为 375°C; 保护气 N。和辅助 气 N<sub>2</sub> 压力分别为 40 AU 和 8 AU; 碰撞气为氩气, 碰撞气压 1.5 m Torr. NDMA 出峰时间为 3.35 min, NDMA-d6 的出峰时间为 3.32 min.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 黄浦江表层水溶解有机质的光谱特征

黄浦江表层水溶解有机质的光谱特征参数如表 1 所示. 从 2~12 月,黄浦江 DOC 的浓度在 2.93~5.94 mg·L<sup>-1</sup>之间变化, 呈冬高夏低的趋势, 一方面冬季属于枯水期, 水量较小; 另一方面夏季光照强、温度高, DOC 发生光解以及被微生物利用的效率也大大提高.  $a_{355}$ 值在 3.45~4.73 m<sup>-1</sup>之间变化, 我国

大多数河流和淡水湖泊中溶解有机质的吸收系数也分布在这个范围内 $^{[17]}$ . 黄浦江水中 DOM 的 HIX 值在  $0.41 \sim 0.90$  范围内 (<1.5), BIX 值在  $1.05 \sim 1.35$  范围内(>1) 变化,可以认为黄浦江 DOM 基本上以新近的生物源组分为主 $^{[18]}$ . 另外  $a_{355}$  值和 SUVA $_{254}$ 在 8 月均达到一个最大值,这可能与夏季旺盛的初级生产力有关,因为藻类释放以及高等植物腐烂是水体 DOM 的重要来源. 同时,这也从侧面说明了黄浦江 DOM 的新近生物源性质.

表 1 黄浦江溶解有机质的紫外吸收和荧光光谱特征参数1)

Table  UV absorption and fluorescence characteristics of DOM in the Huangpu River					
项目	冬季(2月)	春季(4月)	夏季(8月)	秋季(10月)	冬季(12月)
DOC/mg·L <sup>-1</sup>	$5.94 \pm 1.08$	$4.23 \pm 0.45$	$3.31 \pm 0.56$	$2.93 \pm 0.89$	$5.05 \pm 0.66$
C1 荧光强度	$3.76 \pm 0.80$	$3.83 \pm 0.74$	$1.63 \pm 0.72$	$2.59 \pm 0.88$	$5.73 \pm 2.53$
C2 荧光强度	$3.68 \pm 0.59$	$3.28 \pm 0.72$	$1.49 \pm 0.43$	$1.87 \pm 0.50$	$4.70 \pm 2.48$
C3 荧光强度	$0.60 \pm 0.12$	$0.50 \pm 0.09$	$1.01 \pm 0.27$	$0.94 \pm 0.31$	$0.59 \pm 0.87$
C4 荧光强度	$0.38 \pm 0.07$	$0.55 \pm 0.08$	$0.48 \pm 0.18$	$0.81 \pm 0.18$	$0.82 \pm 0.43$
HIX	$0.5 \pm 0.15$	$0.43 \pm 0.07$	$0.90 \pm 0.40$	$0.61 \pm 0.16$	$0.53 \pm 0.16$
BIX	$1.16 \pm 0.09$	$1.24 \pm 0.07$	$1.05 \pm 0.08$	$1.23 \pm 0.14$	$1.35 \pm 0.18$
$a_{355}$ /m $^{-1}$	$3.85 \pm 0.96$	$3.45 \pm 0.81$	$4.73 \pm 0.81$	$4.39 \pm 0.73$	$4.18 \pm 0.94$
SUVA <sub>254</sub> /L·( mg·m) <sup>-1</sup>	$2.57 \pm 0.33$	$5.02 \pm 0.28$	$8.59 \pm 1.90$	$7.91 \pm 2.09$	$5.10 \pm 0.68$
$E_2/E_3$	$7.99 \pm 0.71$	$7.83 \pm 0.72$	$7.37 \pm 0.16$	$7.43 \pm 0.37$	$7.88 \pm 0.66$
$E_2/E_3$ *	_	$7.88 \pm 0.69$	$7.65 \pm 1.99$	$7.74 \pm 0.45$	$8.11 \pm 0.75$
NDMA/ng·L <sup>-1</sup>	$27.9 \pm 11.2$	$46.3 \pm 11.7$	$17.7 \pm 12.0$	$24.7 \pm 6.2$	$34.5 \pm 9.4$
NDMA-FP/ng·L <sup>-1</sup>	$200.3 \pm 67.8$	$132.8 \pm 31.0$	$80.2 \pm 21.2$	$97.9 \pm 21.3$	$144.3 \pm 33.9$

1) E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>\* 为培养后的值; 6 月因为条件限制,未能取得样品

如图 1 所示,对 247 组 EEM 数据进行平行因子分析,得到了类酪氨酸 C1 ( $E_x/E_m=280 \text{ nm/319}$ 

nm)、类色氨酸  $C2(E_x/E_m = 240,289 \text{ nm/}350 \text{ nm})$ 、 类色氨酸  $C4(E_x/E_m = 289 \text{ nm/}340 \text{ nm})$ 等 3 种类蛋

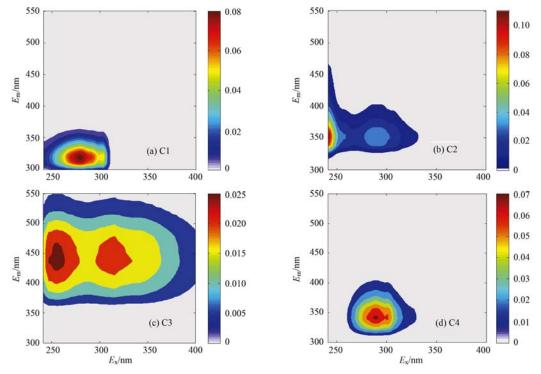


图 1 PARAFAC 分析得到的荧光组分

Fig. 1 Fluorescent components decomposed by PARAFAC

白组分和一种类腐殖质组分  $C3(E_x/E_m=256 \text{ nm}, 316 \text{ nm}/437 \text{ nm})^{[19]}$ . 通过培养实验发现,C1、C2 和 C3 属于微生物难降解组分,而 C4 中的一部分可被微生物利用(暂未发表数据). 早期研究认为小分子的物质容易被微生物利用,但后来有研究表明微生物更倾向于优先利用大分子物质[20],小分子物质则为大分子物质降解后的产物,外部条件不变的情况下,其再度被利用的可能性很小. 另外,本研究还观察到培养后的水样,其 DOM 的  $E_2/E_3$  值稍微有些升高(见表 1),说明培养后 DOM 分子量降低[11],表明在培养的过程中,大分子的物质被微生物优先分解了.

#### 2.2 CDOM与NDMA及其前体物的关系

一般认为,在 DOC 含量高于 3 mg·L<sup>-1</sup>,SUVA<sub>254</sub> 值大于 2~3 L·(mg·m)<sup>-1</sup> 的水体中,消毒副产物的 生成潜能与 CDOM 有着很好的相关性[21]. 在本研 究中发现, NAMA-FP 浓度与 DOC 浓度呈显著正相 关,而与SUVA,54呈显著负相关(见表2),表明 DOM 中参与生成消毒副产物 NDMA 的物质芳香性较低, 亲水性有机物中低芳香性化合物对消毒副产物的生 成贡献较大些,与 Ndiongue 等[22]的研究结果相符. 但是也不排除苯环作为氯化反应的活性官能团与氯 胺发生卤代反应,楚文海等[23]发现酪氨酸作为氯仿 的前体物,与氯胺发生卤代反应,而使紫外光谱吸收 发生蓝移. NDMA 与 a355 呈显著负相关, 与比吸收系 数的相关性则很小. 这可能是因为卤化降低了疏水 性酸的芳香性,并导致其分子分解成更小的片 段[24],如对氯苯酚,氨基酸,对氯甲基苯酚等,从而 减弱了其在355 nm 波长处的吸收.

但是,Weishaar 等<sup>[2]</sup>、Chen 等<sup>[10]</sup>、Ates 等<sup>[21]</sup>认为,SUVA<sub>254</sub>作为衡量消毒副产物生成潜能的指标,并不十分可靠.这些研究多集中在与三氯甲烷以及卤乙酸等消毒副产物的关系上.一方面 SUVA<sub>254</sub>很难说明水样间的差异,不能表明研究水体的地质、物理和环境因素(营养状态、流域土壤特性和土地利用特征、湖泊大小、河流流量等)的状况,而这些因素往往决定了 DBP 前体的差异.另一方面非芳香性组分也可能会参与形成消毒副产物.例如叶绿素、蛋白质等物质在 254 nm 处没有吸收或吸收很小<sup>[2]</sup>.还有一些研究尝试用基于 SUVA<sub>254</sub>的模型来预测不同水样中消毒副产物的生成潜能,但对NDMA 的预测结果不理想<sup>[10,25]</sup>;因为水体中的一些离子或者氨基类化合物也会成为影响模型的因素.所以在选择单独使用 SUVA<sub>254</sub>来衡量水体消毒

副产物尤其是含氮消毒副产物生成潜能时,依然需要谨慎.

#### 表 2 NDMA 及其前体物与 DOM 光学特性的相关性1)

Table 2 Relationship between NDMA, NDMA-FP

and the optical properties of DOM

	NDMA	NDMA-FP
NDMA-FP	0. 249	1
DOC	0. 101	0. 487 * *
$\mathrm{SUVA}_{254}$	-0.338 *	-0.605 * *
$a_{355}$	-0.506 * *	-0.18
C1 荧光强度	0. 300 *	0. 421 * *
C2 荧光强度	0. 266	0. 466 * *
C3 荧光强度	-0. 436 * *	-0. 422 * *
C4 荧光强度	0. 042	-0.06
HIX	-0.519 * *	-0. 396 * *
BIX	0. 521 * *	0. 234

1) \* 表示在 0.05 水平上显著相关; \* \*表示在 0.01 水平上显著相关; n=55

#### 2.3 FDOM 与 NDMA 及其前体物的关系

自然水体中可通过亚硝化过程生成 NDMA,这 种转化机制中 NDMA-FP 被基本限定为二甲胺和含 有二甲胺的叔胺等物质;自由氯和氯胺会促进这一 亚硝化过程的进行,其本身也会与 DOM 发生反 应<sup>[7,15]</sup>. 本研究发现 NDMA-FP 浓度与类酪氨酸和 类色氨酸荧光强度有着显著的正相关性,而与类腐 殖质的荧光强度呈显著负相关(见表2). 氨基酸类 物质含有1个或多个-NH2,在氯胺消毒过程中,极 有可能经过一系列反应形成 NDMA [26,27]. 而类腐殖 质中含有较多的苯环,芳香性较高,并不是直接与氯 胺发生反应生成 NDMA 的主要物质. 已有研究发现 黄浦江中 NDMA 前体物主要以相对分子质量 <1000的有机物为主,而这些有机物又主要以小分 子的游离氨基化合物为主<sup>[28]</sup>. 结合 DOM 的紫外吸 收特征,推断黄浦江 NDMA-FP 可能是小分子的低 芳香性的氨基酸类物质. 虽然微生物对此类物质的 作用很小,但在自然条件下,光照也是一个重要的影 响因素. 在光照作用下,这些小分子物质发生光解, 从而能够被微生物再度利用. 另外 DOM 在光照的 作用下大部分反应基团会受到破坏,其SUVA,54和 荧光强度值能随着光照的时间增加而迅速下降(未 发表数据). 光照也能降解痕量 NDMA, 在自来水 和江水为背景的2种对比体系中,光解 NDMA 去除 率分别可达96.7%和94.8%[29].夏季,黄浦江水中 DOC的浓度,类酪氨酸和类色氨酸的含量以及 NAMA-FP 的浓度都要低于冬季,一方面可归功于丰 水期的稀释作用,另一方面这类物质很容易发生光 漂白作用[30],从而降低了其生成 NDMA 的潜力.

如果单独使用 SUVA<sub>254</sub>来分析水体中 NDMA 的生成潜能不是很可靠,那么将它和荧光的相关指标结合起来,则可以说明一定的问题. HIX 的大小常被用来衡量 DOM 成熟度的高低<sup>[31]</sup>. 在本研究中发现,NDMA 及其生成潜能均与 HIX 呈显著负相关,也就是说随着腐殖化指数的升高,NDMA 前体物质的浓度会下降. 说明在 DOM 趋于老化的过程中(微生物和光照的作用),它与氯消毒剂或者亚硝酸盐作用形成 NDMA 的能力会逐渐减弱. 通常在无外源输入时,水体中 DOM 就会逐渐趋于老化. 因此在饮用水处理中,建议加氯前使用紫外光接触或太阳光辐照,以降低 DOM 的反应性,削弱其生成 NDMA 的能力.

#### 3 结论

黄浦江水体 NDMA 生成潜能随河水中溶解有机质含量增加而增加,其前体物并不是类腐殖质物质,而主要是分子量相对较低的类酪氨酸和类色氨酸物质; NDMA 生成潜能随 DOM 的芳香性和腐殖化程度增强而减少; 在饮用水处理工艺中,若在氯胺消毒处理之前进行一定的光辐照处理,有可能大大降低 NDMA 的生成潜能.

#### 参考文献:

- Aiken G, Haitzer M, Ryan J N, et al. Interactions between dissolved organic matter and mercury in the Florida Everglades
   J. Journal de Physique W (Proceedings), 2003, 107: 29-32.
- [ 2 ] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [ J ]. Environmental Science and Technology, 2003, 37 (20): 4702-4708.
- [3] 赵玉丽,李杏放.饮用水消毒副产物:化学特征与毒性[J]. 环境化学,2011,30(1):20-33.
- [4] Marhaba T F, Van D. The variation of mass and disinfection byproduct formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 74(3): 133-147.
- [5] 罗锦洪,付青,郑丙辉,等. 水华期水体中 DOM 组成及其消毒副产物生成潜能[J]. 应用基础与工程科学学报,2012, 20(2):210-218.
- [6] 陈超, 张晓健, 何文杰, 等. 消毒副产物前体物的指标体系 [J]. 中国给水排水, 2006, **22**(4): 9-12.
- [7] 张强, 刘燕, 张云, 等. 饮用水含氮消毒副产物 N-亚硝基二甲胺前体物研究进展[J]. 化学通报, 2011, **74**(9): 817-821.
- [8] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine

- (NDMA) from reaction of monochloramine; a new disinfection by-product[J]. Water Research, 2002, 36(4); 817-824.
- [ 9 ] Chen Z, Valentine, R L. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from humic substances in natural water [ J ]. Environmental Science and Technology, 2007, 41 (17): 6059-6065
- [10] Chen B Y, Westerhoff P. Predicting disinfection by-product formation potential in water [J]. Water Research, 2010, 44 (13); 3755-3762.
- [11] 黄清辉,吴加学,蒋愉林,等. 舟山海域陆源溶解有机质变 化及其对近岸羽状流的响应[J]. 海洋学报(中文版),2011,33(1):66-73.
- [12] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008, 6: 572-579.
- [13] Zhang Y, Zhang E, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(6): 2645-2659.
- [14] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(6): 706-719.
- [15] Munch J W, Bassett M V. Method 521 determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS) [R]. National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, 2004. EPA Document #: EPA/600/R-05/ 054
- [16] Lv J, Li Y, Song Y. Reinvestigation on the ozonation of N-nitrosodimethylamine: Influencing factors and degradation mechanism [J]. Water Research, 2013, 47(14): 4993-5002.
- [17] 陈锡超, 纪颖琳, 胡青, 等. "引江济太"水系有色溶解有机质的特征与来源[J]. 湖泊科学, 2010, **22**(1): 63-69.
- [18] 蔡明红,肖宜华,王峰,等. 北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解有机质的来源与转化历史[J]. 海洋学报(中文版),2012, 34(6):102-113.
- [19] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems; A review
  [J]. Water Research, 2009, 43(4): 863-881.
- [20] Amon R M W, Benner R. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 1996, 41(1): 41-51.
- [21] Ates N, Kitis M, Yetis U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—correlations with SUVA and differential UV spectroscopy [J]. Water Research, 2007, 41 (18): 4139-4148.
- [22] Ndiongue S, Huck P M, Slawson R M. Effects of temperature and biodegradable organic matter on control of biofilms by free chlorine in a model drinking water distribution system[J]. Water Research, 2005, 39(6): 953-964.
- [23] 楚文海, 高乃云, 赵世嘏, 等. 在饮水中典型溶解性有机氮

- 酪氨酸氯化生成氯仿的机理分析[J]. 化学学报, 2009, 67 (21); 2505-2510.
- [24] Korshin G V, Kumke M U, Li C W, et al. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(8): 1207-1212.
- [25] Sadiq R, Rodriguez M J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review [J]. Science of the Total Environment, 2004, 321(1): 21-46.
- [26] Andrzejewski P, Kasprzyk-Hordern B, Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters[J]. Water Research, 2008, 42 (4): 863-870.
- [27] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-

- nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane [ J ]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(15): 5485-5490.
- [28] 林琳,徐斌,覃操,等. 黄浦江原水 NDMA 前体物的组成规律及其在常规净水工艺中的削减特性[J]. 给水排水,2013,39(2):61-65.
- [29] 徐冰冰, 陈忠林, 齐飞, 等. 紫外光降解水中痕量 NDMA 的 效能研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1908-1913.
- [30] Moran M A, Sheldon W M, Zepp R G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter [J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45(6): 1254-1264.
- [31] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. Chemosphere, 1999, 38(1): 45-50.

## **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 3 Mar. 15, 2014

## **CONTENTS**

Concentration and Community Diversity of Microbes in Bioaerosols in the Qingdao Coastal Region	OLUMBIA WILLIAM CAO Down and A J ( 901 )
Carbon Source Apportionment of PM <sub>2-5</sub> in Chongqing Based on Local Carbon Profiles	
Observation of Atmospheric Pollutants in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	
A Floating-Dust Case Study Based on the Vertical Distribution of Aerosol Optical Properties	
Analysis and Assessment of Atmospheric Pollution Based on Accumulation Characterization of Heavy Metals in <i>Platanus acerifolia</i>	
	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, et al. (839)
Study on the Emission Characteristics and Potential Environment Hazards of the Heat-setting Machine of the Typical Dyeing and F	inishing Enterprise
	XU Zhi-rong, WANG Peng, WANG Zhe-ming, et al. (847)
Implementation Results of Emission Standards of Air Pollutants for Thermal Power Plants: a Numerical Simulation	WANG Zhan-shan, PAN Li-bo ( 853 )
On Road Particle Emission Characteristics of a Chinese Phase IV Natural Gas Bus	
Chemical Compositions of n-Alkanols in Smoke from Rice and Maize Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, et al. ( 870 )
Diurnal and Seasonal Variations of Surface Atmospheric CO <sub>2</sub> Concentration in the River Estuarine Marsh · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	······ ZHANG Lin-hai, TONG Chuan, ZENG Cong-sheng ( 879 )
Partial Pressure and Diffusion Flux of Dissolved Carbon Dioxide in the Mainstream and Tributary of the Central Three Gorges Research	ervoir in Summer
	LI Shuang, WANG Yu-chun, CAO Man, et al. (885)
${\it Emission of CH}_4, \ N_2O \ \ {\it and NH}_3 \ \ {\it from Vegetable Field Applied with Animal Manure Composts} \ \ \cdots$	
Effects of Different Iron Oxides on Methane Emission in Paddy Soil as Related to Drying/Wetting Cycles	
Study on the Dissolution Behavior of Biogenic Silica in the Changjiang Estuary Adjacent Sea	
Phytoplankton Community Structure and Assessment of Water Quality in the Middle and Lower Reaches of Fenhe River	
Lake Algae Chemotaxonomy Technology Based on Fluorescence Excitation Emission Matrix and Parallel Factor Analysis	
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Soils and Sediments of Typical Water	er-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas
Distribution of Phosphorus in Surface Sediments from the Yellow River Estuary Wetland · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus Adsorption on Sediment in Lake Taihu and Lake Hulun	
Linking Optical Properties of Dissolved Organic Matter with NDMA Formation Potential in the Huangpu River	
Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Aquifier by Nano Zero-valent Iron; Debromination Kinetics and Pa	
Influencing Factors and Reaction Mechanism of Chloroacetic Acid Reduction by Cast Iron	
Effect of Phosphorus Recovery on Phosphorous Bioaccumulation/Harvesting in an Alternating Anaerobic/Aerobic Biofilter System	
Effects of Pretreatment Methods on Corncob as Carbon Source for Denitrification	
Start-Up by Inoculation and Operation of a CANON Reactor with Haydite as the Carrier	
Diversity of Operation Performance and Microbial Community Structures in MBRs and CAS Processes at Low Temperature	
Enhanced Hydrolysis and Acidification of Waste Activated Sludge by Alkyl Polyglycosides	
Effect of Substrate Concentration on Pathogen Indicators Inactivation During Thermophilic Anaerobic Digestion	
Pollution Evaluation and Health Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Lanzhou	LI Ping, XUE Su-yin, WANG Sheng-li, et al. (1021)
Ecological Risk Assessment of Organophosphorus Pesticides in Aquatic Ecosystems of Pearl River Estuary	····· GUO Qiang, TIAN Hui, MAO Xiao-xuan, et al. (1029)
Source Characteristics and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Surface Sediments of Haizhou Bay	LI Fei, XU Min ( 1035 )
Health Risk Induced by Estrogens During Unplanned Indirect Potable Reuse of Reclaimed Water from Domestic Wastewater	······ WU Qian-yuan, SHAO Yi-ru, WANG Chao, et al. (1041)
Distribution Characteristics and Erosion Risk of Nitrogen and Phosphorus in Soils of Zhuangmu Town in Lake Wabuhu Basin	
Distribution and Risk Assessment of Mercury Species in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Residential Communities Built on Brownfields	
Study on Ecological Risk Assessment Technology of Fluoride Pollution from Arid Oasis Soil	
Rainfall Process and Nitrogen Input in Three Typical Forests of Jinyun Mountain	
Effects of Land Use and Landscape Pattern on Nitrogen and Phosphorus Exports in Lanlingxi Watershed of the Three Gorges Reser	rvoir Area, China
Changes and Influencing Factors of the Soil Organic Carbon in Farmland in the Last 30 Years on Hilly Loess Plateau; A Case Stu-	dy in Zhuanglang County, Gansu Province
Organic Carbon and Carbon Mineralization Characteristics in Nature Forestry Soil  Dynamic Change of Phosphorus Leaching of Neutral Purple Soil at Different Re-wetting Rate	
Effects of Thiourea on pH and Availability of Metal Ions in Acid Red Soil	
Growth Responses of Six Leguminous Plants Adaptable in Northern Shaanxi to Petroleum Contaminated Soil	
Plant N Status in the Alpine Grassland of the Qinghai-Tibet Plateau: Base on the N: P Stoichiometry	
Development and Succession of Artificial Biological Soil Crusts and Water Holding Characteristics of Topsoil	
Carbon Dioxide Assimilation Potential, Functional Gene Amount and RubisCO Activity of Autotrophic Microorganisms in Agricultu	
Salada Pisata Pi	······ CHEN Xiao-iuan . WU Xiao-hong . IIAN Yan . et al. (1144)
Dynamics of Microbes and Enzyme Activities During Litter Decomposition of Pinus massoniana Forest in Mid-subtropical Area · · · ·	
Levels and Possible Sources of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Camphor (Cinnamomum camphora) Tree Bark from Southern	Jiangsu, China
	ZHOU Li, ZHANG Xiu-lan, YANG Wen-long, et al. (1159)
Combined Stress of Enhanced UV-B Radiation and 1,2,4-Trichlorobenzene Contamination on the Growth of Green Vegetable	
Effect of Ectomycorrhizae on Heavy Metals Sequestration by Thermostable Protein in Rhizosphere of Pinus tabulaeformis Under Cu	and Cd Stress
	··· ZHANG Ying-wei, CHAI Li-wei, WANG Dong-wei, et al. (1169)
Isolation and Characterization of a Halotolerant p-nitroaniline Degrading Strain S8	SONG Cai-xia, DENG Xin-ping, LI Tian, et al. (1176)
Optimized Cultivation of a Bioflocculant M-C11 Produced by Klebsiella pneumoniae and Its Application in Sludge Dewatering	LIU Jie-wei, MA Jun-wei, LIU Yan-zhong, et al. (1183)
Speciation Analysis of Lead Losses from Anthropogenic Flow in China	
Establishment and Application of Pollutant Discharge-Environment Quality Model	
Advances in the Pathway and Molecular Mechanism for the Biodegradation of Microcystins	

## 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

#### (HUANJING KEXUE)

2014年3月15日 35卷 第3期

(Monthly Started in 1976) (月刊 1976年8月创刊) Vol. 35 No. 3 Mar. 15, 2014

ENVIRONMENTAL SCIENCE

主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
2 <del>111</del> 1	14	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18 号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www. hjkx. ac. cn
出	版	4 望 业 版 社	Published	by	Science Press
щ	NX.	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	ìΤ	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	<b>结学业发社</b>	Distributed	by	Science Press
~	••	电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail: journal@ mail. sciencep. com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发	行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)	-		Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价:90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行