

# 不同消毒方式供水管网中消毒副产物的分布特征

王虹, 於文萱, 胡宇星, 蔡栩丞, 庞维海

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 针对我国东南沿海地区 4 个使用不同类型二次消毒剂(氯、氯胺、二氧化氯)的局部管网水样的中三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)的分布特征及影响因素进行了分析。结果表明, 3 座城市 DBPs 的超标风险整体较低, 采集的 117 份水样中有 10 份水样 THMs 超过国标限值, 其余 DBPs 均符合标准。以氯为消毒剂的管网水样中 THMs 浓度和 HANs 浓度远高于其他管网, 以二氧化氯为消毒剂可以减少消毒副产物 THMs 的生成, 但以氯胺为消毒剂的上海地区 HAAs 浓度较高, 是其他 3 个系统的 5~19 倍, 可能与原水中 HAAs 前体物含量较高有关。在 SH-NH<sub>2</sub>Cl 系统中, 消毒剂浓度与输配距离成反比( $r = -0.57$ ), 同时该系统中硝酸盐、亚硝酸盐及氨氮浓度也随距离变化, 说明饮用水在管网输送过程中余氯被逐渐消耗, 同时管网中发生了硝化反应, 氨氮被氧化为亚硝酸盐和硝酸盐。WJ-Cl<sub>2</sub> 系统中 DBPs 与输配距离相关, HANs 浓度沿程减少( $r = -0.49$ ), HAAs 浓度沿程增加( $r = 0.45$ )。此外, 建筑管网中长时间停滞也会影响水样理化指标。该研究揭示了不同类型二次消毒剂的管网水中 DBPs 浓度水平和变化规律, 研究结果可为不同地区水质安全评价和风险控制提供依据。

**关键词:** 消毒副产物; 三卤甲烷; 卤乙腈; 卤乙酸

中图分类号: TU991

文献标志码: A

## Distribution Characteristics of Disinfection Byproducts in Drinking Water Distribution Systems of Different Disinfection Methods

WANG Hong, YU Wenxuan, HU Yuxing, CAI Xucheng, PANG Weihai

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** This study analyzes the distribution characteristics and influencing factors of three types of disinfection by-products (DBPs)—trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs), and halonitriles (HANs)—in water samples from drinking water

distribution systems in the southeastern coastal region of China. These distribution systems utilize three different secondary disinfectants: chlorine, chloramine and chlorine dioxide. The results indicate a relatively low risk for exceeding DBPs limits in the three cities studied. Among the collected 117 water samples, 10 exceeded the standard limit for THMs, while other DBPs were within compliance. Water distribution systems using chlorine as a disinfectant showed significantly higher concentrations of THMs and HANs in comparison with other water distribution systems. Chlorine dioxide effectively reduced the formation of THMs in comparison with the chlorine. Chloramines were used in Shanghai, however, the concentration of HAAs was 5 to 19 times higher than that in the other three systems, potentially due to higher levels of HAA precursors in the source water. Concentration of disinfectants and DBPs in drinking water varied with distances. In the SH-NH<sub>2</sub>Cl system, disinfectant concentration showed a negative correlation with distance ( $r = -0.57$ ). This system also changed in nitrate, nitrite, and ammonia nitrogen concentrations along the distance, suggesting gradual chlorine decrease and nitrification in the distribution systems, leading to the oxidation of ammonia to nitrite and nitrate. In the WJ-Cl<sub>2</sub> system, a significant correlation was found between DBPs and distance. The concentration of HANs decreased with distance ( $r = -0.49$ ), while HAAs concentration displayed an increase along the path ( $r = 0.45$ ). Moreover, long stagnation time within premise plumbings can also impact water physicochemical qualities. This study reveals the concentration and variation of DBPs in distribution systems water using different types of secondary disinfectants. The findings provide a basis for water quality assessment and risk control in various regions.

**Key words:** disinfection by-products; trihalomethanes; haloacetonitrile; haloacetic acid

收稿日期: 2023-08-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001)

第一作者: 王虹(1984—), 女, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为饮用水安全。E-mail: hongwang@tongji.edu.cn



论文  
拓展  
介绍

消毒剂的使用可抑制水中微生物尤其是病原菌的生长,保障居民饮用水安全。然而,消毒剂的投加会引起消毒副产物(DBPs)的生成,对人类健康具有潜在危害,长期暴露存在致癌等风险。DBPs的种类繁多,常见的DBPs有三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)等等,包括我国在内的多个国家已经将THMs和HAAs列入饮用水卫生标准,常规指标中对4种常见THMs和2种常见HAAs有明确浓度限值要求(GB5749-2022)。

近年来,HANs等含氮DBPs(N-DBPs)也引起公众的关注,一般而言,N-DBPs在饮用水中的浓度较低,但具有更高的细胞毒性和遗传毒性<sup>[1-2]</sup>。

目前,氯消毒是我国饮用水系统应用最为广泛的消毒策略<sup>[3]</sup>,氯胺消毒、二氧化氯消毒<sup>[4-5]</sup>等消毒方式在局部地区也有一定范围的应用。一般认为,常用的氯消毒会生成较多THMs和HAAs等标准内DBPs,选择氯胺、二氧化氯消毒可一定程度上降低THMs和HAAs生成,但可能导致卤代氯、氯酸盐以及亚氯酸盐等特定的DBPs的生成<sup>[6]</sup>。除消毒剂外,供水管网中DBPs的生成也受水化学性质、管网条件等因素影响<sup>[7]</sup>。

杭州某水厂将水源从钱塘江切换为千岛湖外调水源后,饮用水中消毒副产物的构成特征明显变化,DBPs总量削减32.02%<sup>[8]</sup>。相似地,一项针对克罗地亚地区的研究揭示,相较于地表水水源,使用地下水作为水源的供水管网中DBPs的总量显著减少<sup>[9]</sup>。

此外,供水管网的使用年限<sup>[10]</sup>,管网腐蚀程度<sup>[11]</sup>以及管道内壁生物膜生长情况<sup>[12]</sup>均会影响饮用水中消毒副产物的浓度,然而,针对不同消毒剂影响下实际供水管网中DBPs的发生规律的对比研究仍较少。明晰不同消毒剂影响下实际供水管网DBPs生成和浓度水平的关键因素,对保障用户用水安全具有重要意义。

本文以我国东南沿海3座城市的供水管网为研究对象,考察采用不同类型二次消毒剂(secondary disinfectant)的管网水中3类典型DBPs(THMs、HAAs、HANs)的发生规律和分布特征,探索消毒剂残余量、输配距离、停滞时间、水化学组分等因素与DBPs发生规律的关联性。研究结果可为不同水质地区DBPs的风险评估和管控提供数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点选择

选取位于WJ(氯,以下简称WJ-Cl<sub>2</sub>)、SZ(氯,

SZ-Cl<sub>2</sub>;二氧化氯,SZ-ClO<sub>2</sub>)和SH(氯胺,SH-NH<sub>2</sub>Cl)三座城市采用不同类型二次消毒剂的四个局部管网为研究对象,分别于2019年7月、9月和2020年8月进行水样采集。根据采样点到给水厂距离远近对主干管网沿程进行水样采集,共获取水样117份,其中主管网水样44份,龙头水73份。

### 1.2 水样采集方法

根据《生活饮用水标准检验方法:水样的采集与保存》(GB/T 5750.2-2006)进行水样采集。主管网水样通过两种方式采集:①消防栓:冲水10 min,余氯稳定后采样<sup>[13]</sup>;②主管网附近水龙头:仅WJ-Cl<sub>2</sub>系统无法通过消防栓采样,故选择主管网附近由市政管网直接供水的水龙头,放水10 min以上待出水余氯稳定后采集水样。该采样法获取的水样可代表市政管网水质<sup>[14]</sup>。室内供水管道样品取自用户端水龙头,采样前采用酒精擦拭龙头表面,放水1-2s后去除残余酒精后进行采集<sup>[15-16]</sup>。采用1 000 ml玻璃瓶采集用于DBPs、硝酸盐和亚硝酸盐分析,并在冷藏条件下尽快运往实验室。采样当场进行消毒剂浓度、浊度、电导率、pH、温度的测定。

### 1.3 分析方法

利用SevenGo Duo便携式多参数测试仪对水样的温度、pH和电导率进行测定,利用浊度仪(哈希HACH 2100Q)测定浊度。采用分光光度法(HACH DR1900)检测余氯、总氯和二氧化氯的浓度,采用HACH法测定氨氮浓度(NO<sub>3</sub>-8155),采用离子色谱法(883 Basic IC plus 1)测定硝酸盐和亚硝酸盐浓度。

测定的DBPs包括三氯甲烷(TCM)、一溴二氯甲烷(BDCM)、二溴一氯甲烷(DBCM)和三溴甲烷(TBM);二氯乙腈(DCAN)、溴氯乙腈(BCAN)、二溴乙腈(DBAN)和三氯乙腈(TCAN);以及氯乙酸(MCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、溴氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴乙酸(DBAA)、二溴一氯乙酸(CDBAA)、三溴乙酸(TBAA)。参照《生活饮用水标准检验方法:消毒副产物指标》(GB/T 5750.10-2006)利用气相色谱质谱联用仪(Atomx 7890B+5977B)对DBPs进行定量。吹扫捕集仪结合GC-MS进行THMs浓度测定,实验采用60m×0.25mm DB-VRX熔融石英毛细柱,柱温程序:40℃保持1 min;以20℃·min<sup>-1</sup>的速度升至200℃,保持1 min;以10℃·min<sup>-1</sup>的速度升至250℃,保持2min。用液液萃取气相色谱法结合GC-ECD进行HANs浓度测定,调整气化室温度为180℃,柱箱温度为100℃,检测器

温度 180 °C, 气体流量为氮气 32 ml·min<sup>-1</sup>, 氢气 45 ml·min<sup>-1</sup>, 空气 450 ml·min<sup>-1</sup>。采用液液萃取衍生气相色谱法结合 GC-ECD 进行 HAA<sub>s</sub> 含量的测定, 柱温程序: 35 °C 保持 7 min; 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 70 °C; 以 30 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 250 °C, 保持 5 min。

#### 1.4 数据处理和统计学分析

所有统计分析使用 R 4.1.3 进行, 显著性水平设置为 0.05。采用 Shapiro-Wilk 检验判断数据是否符合正态分布, 根据正态性检验和方差分析的结果, 选择合适的统计方法进行组间差异分析。采用 ANOVA 检验或 Kruskal-Wallis 检验进行多组数据比较。采用 Wilcoxon 检验或 Student's t 检验判断两组数据之间是否存在显著性差异。采用 Spearman 相关性分析评估不同消毒副产物与理化指标之间的相关性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规理化指标

4 个供水系统管网共采集 117 个水样, 其常规理化指标如表 1 所示。样品水温在 27~35 °C 之间, 其中 SH-NH<sub>2</sub>Cl 系统中水温的平均值为 31.78 °C, 略高于其他 3 个系统(显著性水平  $P < 0.05$ )。绝大部分水样 pH 在 6.57~8.07 之间, WJ-Cl<sub>2</sub>、SZ-Cl<sub>2</sub>、SZ-ClO<sub>2</sub> 三系统中各有 1~3 个水样 pH 超过国标限值 8.5。WJ-Cl<sub>2</sub> 水样的浊度均值为 1.16±3.84 NTU, 远高于其他 3 个系统( $P < 0.05$ )。WJ-Cl<sub>2</sub> 水样中总有机碳平均浓度为 4.60±6.75 mg·L<sup>-1</sup> (0~26.42 mg·L<sup>-1</sup>), 是其他 3 个系统均值的 2~9 倍( $P < 0.05$ )。高 TOC 均值可能与源水水质有关, WJ-Cl<sub>2</sub> 系统以太湖为水源, 水质略差于以水库为水源的其他地区<sup>[17-19]</sup>。根据《饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 中的要求, 饮用水中浊度应低于 1 NTU, 总有机碳的限值为 5 mg·L<sup>-1</sup>。12 个水样浊度超过现行国标限定范围, 15 个水样 TOC 超标, 超标点位多为龙头水, 和该部分龙头长时间未使用有关(具体见后文讨论)。

### 2.2 不同消毒方式供水管网 DBPs 的分布特征

#### (1) THMs

图 1 展示了 4 个不同供水管网 THMs 的检出水平, 图中 a、b、c 用于标注组间差异的显著性, 同字母组之间差异不显著, 不同字母组表示组间存在显著性差异( $P < 0.05$ )。THMs 中 TCM 浓度最高, 占 THMs 总量的 31.1%~84.6%, 这与佛山管网水调查中 TCM 浓度的占比接近(47.9%~84.3%)<sup>[20]</sup>。SZ-Cl<sub>2</sub> 系统水样中 TCM 含量最高, 平均浓度为 38.53±13.89 μg·L<sup>-1</sup> ( $P < 0.05$ )。WJ-Cl<sub>2</sub> 系统 BDCM、DBCM、TBM 平均浓度最高, 分别为 16.89±5.66 μg·L<sup>-1</sup>、14.23±6.98 μg·L<sup>-1</sup>、7.53±4.01 μg·L<sup>-1</sup> ( $P < 0.05$ )。SZ-ClO<sub>2</sub> 系统水样的 THMs 浓度平均值为 0.33±1.40 μg·L<sup>-1</sup>, 仅为 SZ-Cl<sub>2</sub>、WJ-Cl<sub>2</sub> 系统的 0.7% 左右( $P < 0.05$ )。该结果印证了氯与水中有机物反应生成 THMs 和其他卤化副产物<sup>[21]</sup>, 二氧化氯与水中有机物几乎不生成 THMs 这一观点<sup>[22]</sup>。二氧化氯消毒可有效控制水中 TCM 等有 DBPs 的生成<sup>[22]</sup>。

现行国标中规定, 各种 THMs 浓度与标准的比值之和不超过 1, 如下:

$$\frac{\text{BDCM}}{60} + \frac{\text{DBCM}}{100} + \frac{\text{TBM}}{100} + \frac{\text{TCM}}{60} \leq 1 \quad (1)$$

式中: BDCM 为一溴二氯甲烷浓度、DBCM 为二溴一氯甲烷浓度、TBM 为三溴甲烷浓度、TCM 为三氯甲烷浓度, 分母为国标中对应 THMs 限值, μg·L<sup>-1</sup>。

本文中 10 个水样超过国标限值, 其中 8 个水样来自 WJ-Cl<sub>2</sub> 系统, 2 个来自 SZ-Cl<sub>2</sub> 系统。这一结果与 2010—2011 年深圳市饮用水消毒副产物评估中 THMs 的合格率 87.5% 水平接近<sup>[23]</sup>。以上数据表明, 使用氯消毒剂的管网中 THMs 处于较高污染水平。

#### (2) HANs

图 1b 为 4 个供水系统水样 HANs 的浓度分布特征。HANs 的总含量为 0.09~17.29 μg·L<sup>-1</sup>, 与美国饮用水 HANs 水平(3.0~14.0 μg·L<sup>-1</sup>)<sup>[24]</sup> 以及英国饮用水 HANs 浓度(ND~12.1 μg·L<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup> 接近。不同供水系统

表 1 4 个供水系统水样的理化特征(平均浓度±标准差)

Tab.1 Physicochemical index of water samples from four drinking water distribution systems (mean concentration ± standard deviation)

供水系统	水温/(°C)	pH	浊度/(NTU)	TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )
SZ-ClO <sub>2</sub>	29.1 ± 1.3	7.60 ± 0.31	0.40 ± 1.03	0.52 ± 0.58
SZ-Cl <sub>2</sub>	30.1 ± 1.1	7.68 ± 0.28	0.25 ± 0.35	1.56 ± 1.80
WJ-Cl <sub>2</sub>	30.2 ± 1.5	7.31 ± 0.70	1.16 ± 3.84	4.60 ± 6.75
SH-NH <sub>2</sub> Cl	31.8 ± 0.9	7.26 ± 0.21	0.11 ± 0.03	1.38 ± 0.15

中 HANs 平均浓度从高到低依次为 WJ-Cl<sub>2</sub>> SZ-Cl<sub>2</sub>> SZ-ClO<sub>2</sub>, 平均值分别为 8.13 ± 4.04 μg·L<sup>-1</sup>、2.79 ± 0.71 μg·L<sup>-1</sup>、0.50 ± 0.48 μg·L<sup>-1</sup> (SH-NH<sub>2</sub>Cl 系统因仪器故障未进行 HANs 分析)。我国现行国标未对 HANs 的含量进行限定, 世界卫生组织颁布的现行《饮用水水质准则》中 DCAN、DBAN 的指导值分别为 20 μg·L<sup>-1</sup> 和 70 μg·L<sup>-1</sup>, 所研究水样 HANs 浓度未超过相关规定。

(3) HAAs

4 个供水系统水样中 HAAs 的总含量在 7.65~965.95 ng·L<sup>-1</sup> 之间, 其中 MCAA 的占比最高, 其次为 CDBAA, 分别为 34.9% 和 24.3%。本文 HAAs 的总含量低于英国中部和北部某地区的饮用水平均

值 (35 100~94 600 ng·L<sup>-1</sup>), 但具体组分组成不同, 英国中部和北部某地区饮用水中 HAAs 占比最高的是 TCAA 和 DCAA<sup>[26]</sup>。SH-NH<sub>2</sub>Cl 系统 HAAs 浓度最高, 均值为 628.81 ± 203.47 ng·L<sup>-1</sup>, 是其他 3 个系统的 5~19 倍 ( $P < 0.05$ )。

多个研究表明, 以氯胺为消毒剂可以有效降低 HAAs 的生成<sup>[27-29]</sup>。例如, 在对浙江金华某地水源水的小试中观察到和氯相比一氯胺通常导致较低的 HAAs 浓度<sup>[30]</sup>。本文氯胺消毒系统 (SH-NH<sub>2</sub>Cl) 中高 HAAs 浓度可能与原水中 HAAs 前体物含量较高相关<sup>[28]</sup>。现行国标仅对两种 HAAs 进行最高限制要求: DCAA ≤ 50 μg·L<sup>-1</sup>, TCAA ≤ 100 μg·L<sup>-1</sup>。本文采集的水样中 HAAs 浓度均符合要求。

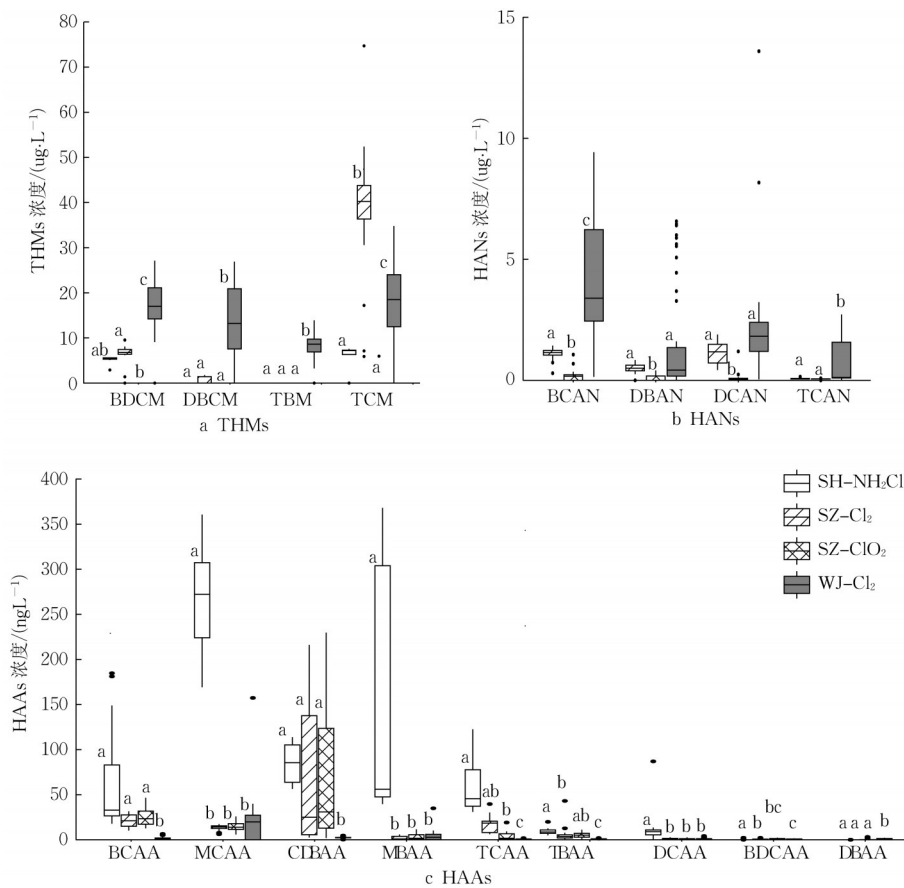


图 1 4 个供水管网饮用水中 DBPs 的分布特征

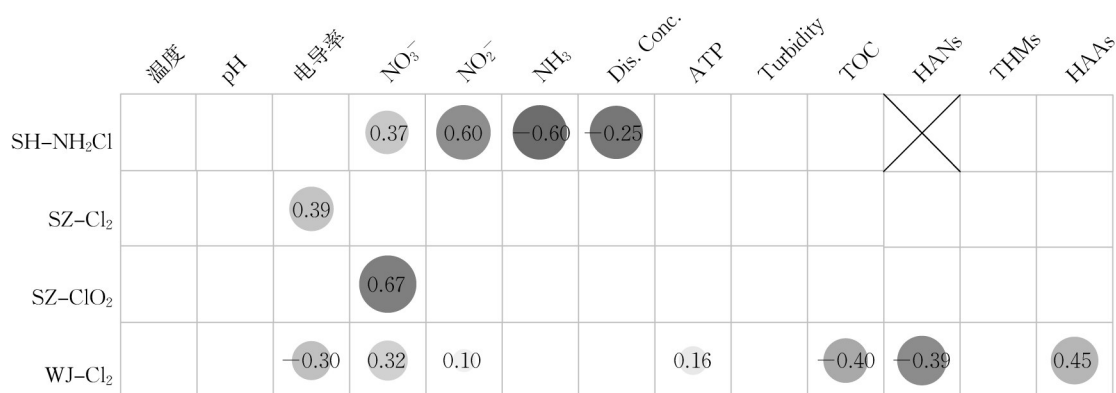
Fig 1. Characteristics of DBPs in four drinkingwater distribution systems

3.2 消毒剂浓度和 DBPs 在供水管网沿程的变化规律

如图 2 所示, 在 SH-NH<sub>2</sub>Cl 系统中, 消毒剂浓度、理化指标随输配距离变化最为明显。其中, 消毒剂浓度与输配距离成反比 (相关系数  $r = -0.57, P < 0.05$ ), 表明饮用水在管网输送过程中余氯被逐渐消耗<sup>[31]</sup>。氨氮浓度沿程减少, 硝酸盐和亚硝酸盐沿程增加 ( $r_{NO_3^-} = 0.37, r_{NO_2^-} = 0.60, r_{NH_3} = -0.60, P <$

$0.05$ ), 说明管网中发生了硝化反应, 氨氮被氧化为亚硝酸盐和硝酸盐<sup>[32-33]</sup>。前人研究表明, 氯胺消毒管网中存在硝化微生物, 可以介导管网中硝化反应, 加剧消毒剂的分解<sup>[34]</sup>。

只有 WJ-Cl<sub>2</sub> 系统中 DBPs 与输配距离有显著相关性 ( $P < 0.05$ ), 这可能是因为 WJ 地区采样点较多, 输配距离较长。WJ-Cl<sub>2</sub> 系统中 HAAs 浓度沿程



注：输配距离采用采样点到水厂距离进行表征；×表示因数据缺失未进行相关性分析；Dis. Conc.表示消毒剂浓度(Concentration of disinfectant)。

图2 4个供水系统中理化指标、DBPs和输配距离的相关性分析

Fig.2 Correlation analysis of physicochemical parameters, DPBS and distribution distance in four drinking water distribution systems

增加( $r = 0.45, P < 0.05$ ), 这表明水力停留时间的增加会导致 HAAs 生成的增多, 与前人对管网中 HAAs 浓度调查的研究结果一致<sup>[29-30]</sup>。HAAs 在 4—50℃ 范围内不易自分解<sup>[35]</sup>。相反, HANs 浓度随输配距离增加而减少( $r = -0.49, P < 0.05$ )。这一趋势与佛山市某供水管网的研究结论相反, HANs 在随输配距离的增加而增加<sup>[20]</sup>。土耳其某地的研究中同样发现管网末梢的 HANs 浓度最高<sup>[36]</sup>。本文中 HANs 的降低可能与 HANs 的分解能力有关。Zhang 等人研究表明, 中等水温(25℃)下, HANs 浓度在氯化反应后的 6d 内呈先迅速上升, 后随时间逐渐下降的趋势<sup>[35]</sup>。

### 3.3 主管网水和龙头水中 DBPs 的含量差异

龙头水的平均消毒剂浓度为  $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 显著低于管网水消毒剂浓度  $0.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $P < 0.05$ )。且本文共有 34 个水样低于《饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 的限值  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 管网水不合格率为 13.7%, 龙头水不合格率高达 54.5%, 说明供水管网末梢确保消毒剂残余仍存在较大挑战。其中, 79% 的不合格水样来自 WJ-Cl<sub>2</sub> 系统, 这可能与该系统采样点包含较多长低频用水建筑有关。

龙头水的平均浊度为 1.43 NTU, 显著高于管网水 ( $0.31 \text{ NTU}, P < 0.05$ ), 约 22.7% 龙头水浊度超过现行国标的限制 (1 NTU)。其中, WJ-Cl<sub>2</sub> 系统某龙头水浊度高达 29.2 NTU, 但经过最大流速放水 5min 后可降至合格范围内。对浙江省绍兴市某小区的水质监测中同样存在龙头水浊度水质较管网略有下降的情况<sup>[37]</sup>。然而, 对比龙头水和主管网水中的 DBPs 分布特征, 发现 DBPs 在两类水样中浓度水平

无显著区别 ( $P > 0.05$ )。

### 3.4 长期管道滞留饮用水中 DBPs 的分布特征

因假期、疫情封控等原因, 饮用水可能在管道中滞留较长时间, 本文对比分析了 WJ-Cl<sub>2</sub> 系统中存在较长停滞时间的用水建筑龙头水 (主要为暑假中的中、小学, 样品数  $n = 32$ ) 和正常用水建筑中龙头水 DBPs 的浓度水平 ( $n = 15$ )。

结果表明长停滞时间龙头水 (龙头未使用时间  $> 50 \text{ d}$ ) 样品余氯浓度为  $0.04 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于正常使用龙头的平均浓度 ( $0.11 \pm 0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, P < 0.05$ )。有研究比较了滞留 24 h 前后龙头水中余氯, 发现滞留前余氯为  $0.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 滞留后降至  $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与本文消毒剂变化趋势一致<sup>[38]</sup>。就 DBPs 分布特征, 大部分 DBPs 在长停滞时间龙头和正常使用龙头两组样品中浓度水平相当。但长停滞时间龙头水中 BDCM、DCAN 以及 DCAA 和 CDBAA 浓度分别显著低于正常使用龙头水 ( $P < 0.05$ )。这可能与长停滞时间龙头水中余氯浓度较低, 以及生成的 DBPs 发生分解有关。

在合肥市科学岛自来水的检测中发现, 自来水在水管内存储时间越长, 卤代烃类 DBPs 浓度越低<sup>[39]</sup>。对上海市二供系统的调研中也发现, 二供水 BDCM 平均值为  $6.43 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于管网水平均值<sup>[40]</sup>。理论上, HANs 的稳定性随着分子中溴原子数量的增加而增加, 因此 DCAN 比其他溴代 HANs 更容易分解<sup>[41]</sup>; 且本文中 DCAN 浓度较高, 其浓度明显下降过程更容易显现。相反, HAAs 不易自分解<sup>[35]</sup>, DCAA 和 CDBAA 的降低可能与管网微生物引发的生物降解过程有关<sup>[42]</sup>。

表 2 WJ-Cl<sub>2</sub>系统中不同使用频率龙头水中DBPs浓度水平  
Tab. 2 The levels of DBPs in tap water with different usage frequencies in WJ-Cl<sub>2</sub> system

DBPs平均浓度	长停滞时间龙头水	正常使用龙头水
TCAN/(μg·L <sup>-1</sup> )	1.00	0.52
DCAN/(μg·L <sup>-1</sup> )*	1.89	2.05
BCAN/(μg·L <sup>-1</sup> )	3.36	4.44
DBAN/(μg·L <sup>-1</sup> )	1.10	1.17
HANs/(μg·L <sup>-1</sup> )	7.35	8.18
TCM/(μg·L <sup>-1</sup> )	17.36	19.84
BDCM/(μg·L <sup>-1</sup> )*	15.51	18.68
DBCM/(μg·L <sup>-1</sup> )	12.99	15.52
TBM/(μg·L <sup>-1</sup> )	7.19	8.13
THMs/(μg·L <sup>-1</sup> )	53.05	57.94
MCAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	15.51	27.44
MBAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	3.19	6.06
DCAA/(ng·L <sup>-1</sup> )*	0.78	1.09
TCAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	0.70	0.81
BCAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	1.53	1.54
BDCAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	0.84	0.87
DBAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	0.91	1.02
CDBAA/(ng·L <sup>-1</sup> )*	2.34	2.51
TBAA/(ng·L <sup>-1</sup> )	1.02	1.06
HAAs/(ng·L <sup>-1</sup> )	26.81	42.40

注:标有\*的DBPs  $P < 0.05$

### 3.5 DBPs浓度的影响因素

在SH-NH<sub>2</sub>Cl系统中,HAAs与消毒剂浓度成正相关( $P < 0.05$ )。Hong等人的研究也发现,在反应温度为20℃、反应时间为24 h的情况下,HAAs浓度随消毒剂剂量增加呈上升趋势<sup>[43]</sup>。WJ-Cl<sub>2</sub>和SZ-ClO<sub>2</sub>系统中消毒剂浓度与HANs存在相关性( $r_{WJ-Cl_2} = 0.29, r_{SZ-ClO_2} = 0.47, P < 0.05$ )。前人在以氯为消毒剂的长三角地区HAAs形成因子的多元回

归模型研究中也发现氯消毒剂与HAAs的正相关性,相关系数为0.800<sup>[29]</sup>。

DBPs和其他理化参数的相关性分析见图3。

结果表明:HAAs的形成与温度成正相关( $r = 0.46$ )。温度升高,分子运动加快反应速率提升,一定程度有利于DPBs的生成。对长三角部分水源水消毒后HAAs形成影响因素研究也表明,HAAs的形成与温度成正相关<sup>[44]</sup>。然而,温度高的情况下DPBs的分解速率也可能加快,尤其是对于热不稳定的DPBs。

例如,研究发现HANs与温度成负相关( $r = -0.32, P < 0.05$ ),可能与较高的温度下HANs的分解有关<sup>[45]</sup>。研究中THMs与pH成负相关( $r = -0.32, P < 0.05$ )。pH对THMs的影响是一个复杂的过程,pH可决定主要的反应途径和各种消毒剂的形态,从而影响THMs生成量和种类<sup>[46]</sup>。THMs、HANs和电导率成正相关性( $r = 0.45 \sim 0.54, P < 0.05$ ),高电导率的水可能含有更多的溶解性无机盐类<sup>[47]</sup>,尤其是氯化物等含有氯离子的盐类,从而增加了THMs和HANs的形成潜力。

## 4 结论

本文调查了采用不同类型二次消毒剂的4个供水管网(SH-NH<sub>2</sub>Cl、SZ-Cl<sub>2</sub>、SZ-ClO<sub>2</sub>和WJ-Cl<sub>2</sub>)中的4种THMs、9种HAAs、4种HANs的分布特征和影响因素。结果表明,以氯为消毒剂的供水系统水样中THMs浓度远高于使用氯胺和二氧化氯

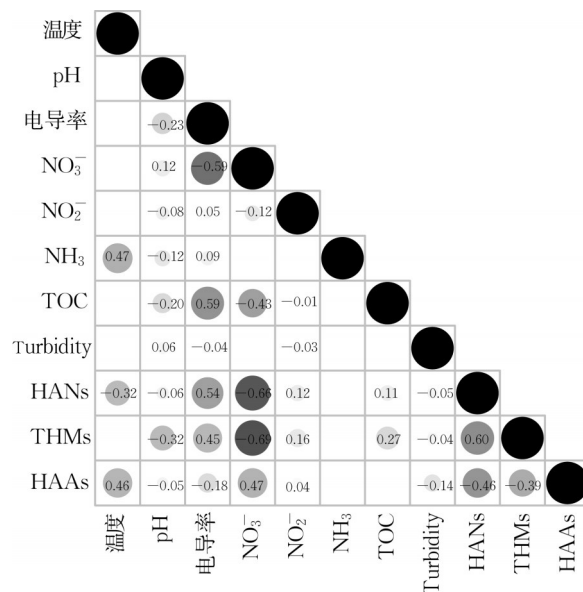


图3 供水管网中水质参数与DBPs的相关性分析( $P < 0.05$ )

Fig.3 Correlation analysis of water quality index and DBPs in drinking water distribution systems ( $P < 0.05$ )

的系统;WJ—Cl<sub>2</sub>系统 HANs 浓度较高;而 HAAs 在以氯胺为消毒剂的 SH—NH<sub>2</sub>Cl 系统最高。

结果表明,不同供水管网 DPBs 的发生规律存在差异,不同类型二次消毒剂的使用以及原水水质可能带来不同的 DPBs 生成风险。

在 SH—NH<sub>2</sub>Cl 系统中,消毒剂浓度与距离成反比,氨氮浓度沿程减少,硝酸盐和亚硝酸盐沿程增加,这可能与管网中硝化反应有关。WJ—Cl<sub>2</sub> 系统中 HANs 浓度随输配距离的增加而减少,而 HAAs 浓度沿程增加,这可能与管网中余氯降解、微生物活性以及 DBPs 本身稳定性有关。此外,龙头水和长停滞时间水样中易出现浊度超标消毒剂浓度不足的情况。为保证管网末梢余氯达标,应考虑提高消毒剂投加或管网水补氯。

相关性分析表明,DBPs 浓度受温度、pH、硝酸盐浓度、消毒剂种类和浓度等多种因素影响。为了确保饮用水安全,需要进一步解析 DBPs 生成的机制和影响因素。同时,采取切实有效的措施,包括提升源头水水质、选择合适的消毒剂、控制消毒剂投加量、关注管网的运行状况、并定期监测管网末梢以及长时间不使用建筑的水质,有效减少 DBPs 的生成和暴露风险,保障公众健康。

#### 作者贡献声明:

王虹:论文的构思者与负责人,指导实验开展、论文修改。  
於文萱:负责试验设计与实施,完成数据分析与初稿写作;  
胡宇星:负责试验设计与实施;  
蔡栩丞:参与试验结果分析与论文修改;  
庞维海:参与试验设计与论文修改。

#### 参考文献:

- [1] 唐凤霞,李婉婷,朱延平,等. 饮用水中卤乙腈和亚硝胺类含氮消毒副产物的管控及在我国典型城市的检测水平研究进展[J]. 给水排水, 2022, 58(5): 15.  
TANG Fengxia, LI Wanting, ZHU Yanping, *et al.* Research progress on the control of halogenated acetonitrile and nitrosamines disinfection byproducts in drinking water and their detection in typical cities in China [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2022, 58(5): 15.
- [2] 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.  
ZHAI Jiaxin, ZHANG Xinran, YANG Xin. Research overview on formation mechanism and toxicity for emerging nitrogenous disinfection byproducts [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1): 17.
- [3] 江钊泓,毕然,杜家豫,等. 基于不同水厂水质调查的消毒副产物生成趋势及模型预测[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 515.  
JIANG Gahong, BI Ran, DU Jiayu, *et al.* Disinfection by-products formation and model prediction based on water quality surveys of different drinking water treatment plants [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(2): 515.
- [4] 张琦,陈国良,熊传龙. 典型村镇水厂复合二氧化氯饮用水消毒效果及副产物调查[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(5): 412.  
ZHANG Q, CHEN G L, XIONG C L. Disinfection effects and disinfection byproducts investigation of complex chlorine dioxide generators for typical rural drinking water supply [J]. *Journal of Environment and Health*, 2017, 34(5): 412.
- [5] GAGNON G, VOLK C J, CHAURET C, *et al.* Changes in microbiological quality in model distribution systems after switching from chlorine or chloramines to chlorine dioxide [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2006, 55(5): 301.
- [6] 楚文海,肖融,丁顺克,等. 饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5059.  
CHU Wenhai, XIAO Rrong, DING Shunke, *et al.* Disinfection by-products in drinking water and their control strategies: a review [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(11): 5059.
- [7] 苏乐,朱延平,舒诗湖,等. 管网输配系统中消毒副产物生成及控制技术研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(14): 42.  
SU Le, ZHU Yanping, SHU Shihu, *et al.* Research on generation and control technology of disinfection by-products in pipeline distribution system [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(14): 42.
- [8] 项硕,王磊,王红,等. 杭州市水源切换对饮用水中 DBPs 分布影响及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2022, 42(2): 195.  
XIANG Shuo, WANG Lei, WANG Hong, *et al.* Occurrence of disinfection by-products in tap water and the relevant health risk evaluation affected by water source switching in Hangzhou City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(2): 195.
- [9] KURAJICA L, UJEVIĆ BOŠNJAK M, NOVAK STANKOV M, *et al.* Disinfection by-products in Croatian drinking water supplies with special emphasis on the water supply network in the city of Zagreb [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 276: 111360.
- [10] CHEN H, WEI Z, SUN G, *et al.* Formation of biofilms from new pipelines at both ends of the drinking water distribution system and comparison of disinfection by-products formation potential [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 109150.
- [11] QI P, LI T, HU C, *et al.* Effects of cast iron pipe corrosion on nitrogenous disinfection by-products formation in drinking water distribution systems via interaction among iron particles, biofilms, and chlorine [J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133364.
- [12] SHI X, CLARK G G, HUANG C, *et al.* Chlorine decay and disinfection by-products formation during chlorination of biofilms formed with simulated drinking water containing corrosion inhibitors [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 815:

- 152763.
- [13] LYTLE D A, SORG T J, MUHLEN C, *et al.* Particulate arsenic release in a drinking water distribution system [J]. *Journal AWWA*, 2010, 102(3): 87.
- [14] LIU B, RECKHOW D A. Disparity in disinfection byproducts concentration between hot and cold tap water [J]. *Water Research*, 2015, 70: 196.
- [15] CHARISIADIS P, ANDRA S S, MAKRIS K C, *et al.* Spatial and seasonal variability of tap water disinfection by-products within distribution pipe networks [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 506: 26.
- [16] ZHOU X, ZHENG L, CHEN S, *et al.* Factors influencing DBPs occurrence in tap water of Jinhua Region in Zhejiang Province, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 813.
- [17] 刘书敏, 赵凤斌. 长江口水源地青草沙水库水质与浮游植物群落特征 [J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(10): 1330.  
LIU Shumin, ZHAO Fengbin. Water quality and phytoplankton community characteristics of a water source in Yangtze Estuary, Qingcaosha Reservoir [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022, 44(10): 1330.
- [18] 胡起靖. 2011—2020年太湖水质分析及综合评价研究 [J]. *汕头大学学报(自然科学版)*, 2022, 37(1): 65.  
HU Qijing. Analysis and comprehensive evaluation of water quality in Taihu Lake from 2011 to 2020 [J]. *Journal of Shantou University(Natural Science Edition)*, 2022, 37(1): 65.
- [19] 梁栋, 宗栋良. 深圳西丽水库水质研究 [J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(S1): 315.  
LIANG Dong, ZONG Dongliang. Study on the water quality of Shenzhen Xili Reservoir [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(S1): 315.
- [20] 甄伟前, 焦佳佳, 李忠禹, 等. 城乡供水管网中消毒副产物的浓度水平与分布规律 [J]. *环境科学学报*, 2023, 43(3): 186.  
ZHEN Weiqian, JIAO Jijia, LI Zhongyu, *et al.* Occurrence and variability of disinfection byproducts in a centralized water distribution system in urban and rural communities [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(3): 186.
- [21] MAZHAR M A, KHAN N A, AHMED S, *et al.* Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water - A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 123159.
- [22] ZHONG Y, GAN W, DU Y, *et al.* Disinfection byproducts and their toxicity in wastewater effluents treated by the mixing oxidant of ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> [J]. *Water Research*, 2019, 162: 471.
- [23] 周国宏, 余淑苑, 彭朝琼, 等. 深圳市饮用水中消毒副产物三卤甲烷的健康风险评价 [J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(8): 718.  
ZHOU Guohong, YU Shuyuan, PENG Chaoqiong, *et al.* Health risk assessment of trihalomethanes in drinking water in Shenzhen [J]. *Journal of Environment and Health*, 2013, 30(8): 718.
- [24] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7175.
- [25] BOND T, TEMPLETON M R, MOKHTAR KAMAL N H, *et al.* Nitrogenous disinfection byproducts in English drinking water supply systems: Occurrence, bromine substitution and correlation analysis [J]. *Water Research*, 2015, 85: 85.
- [26] MALLIAROU E, COLLINS C, GRAHAM N, *et al.* Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom [J]. *Water Research*, 2005, 39(12): 2722.
- [27] 林佳佳, 李籽桥, 姚秋如, 等. 氯、氯胺消毒下钱江源水源地水消毒副产物形成特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(8): 3027.  
LIN Jijia, LI Ziqiao, YAO Qiuru, *et al.* Formation of disinfection by-products upon chlorination /chloramination of Qianjiang source water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(8): 3027.
- [28] 易欣源, 曲鑫璐, 龙昕, 等. 饮用水中典型消毒副产物的化学特性、生成转化及毒性研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(2): 97.  
YI Xinyuan, QU Xinlu, LONG Xing, *et al.* Research progress on chemical properties, transformation and toxicity of typical disinfection byproducts in drinking water [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(2): 97.
- [29] 区良益, 王晓, 钟宁, 等. 饮用水中氯和氯胺消毒过程中卤乙酸生成势的比较 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(5): 15.  
OU Liangyi, WANG Xiao, ZHONG Ning, *et al.* Comparison of haloacetic acids formation potential between chlorine and chloramine disinfection process in drinking water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(5): 15.
- [30] HONG H, XIONG Y, RUAN M, *et al.* Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine [J]. *The Science of the Total Environment*, 2013, 444: 196.
- [31] GRUNERT A, FROHNERT A, SELINKA H C, *et al.* A new approach to testing the efficacy of drinking water disinfectants [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2018, 221(8): 1124.
- [32] 刘正辉, 李德豪. 氨氧化古菌及其对氮循环贡献的研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2015, 42(4): 774.  
LIU Zhenghui, LI Dehao. Ammonia-oxidizing archaea and their contribution to global nitrogen cycling: a review [J]. *Microbiology China*, 2015, 42(4): 774.
- [33] YANG H, QI S, YAN Y. Influencing factors of biofilm nitrification in long-distance water pipeline [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 702(1): 012057.
- [34] ZHENG S, LI J, YE C, *et al.* Microbiological risks increased by ammonia-oxidizing bacteria under global warming: the neglected issue in chloraminated drinking water distribution system [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 874: 162353.
- [35] ZHANG X L, YANG H W, WANG X M, *et al.* Formation of



- disinfection by-products: effect of temperature and kinetic modeling [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 634.
- [36] BAYTAK D, SOFUOGLU A, INAL F, *et al.* Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in IZMIR and associated human health risks [J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 407(1): 286.
- [37] 周晓燕, 任峰, 沈雁, 等. 基于饮用水终端用户的管网水质调查及影响因素分析 [J]. *给水排水*, 2019, 55(8): 118.  
ZHOU XIAOYAN, REN FENG, SHEN YAN, *et al.* Investigation of water quality and analysis of influencing factors in water distribution networks based on drinking water end-users [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2019, 55(8): 118.
- [38] 牛佳, 黄怡婷, 许薇, 等. 水滞留影响下不同供水末端的微生物群落对比 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(5): 14.  
NIU JIA, HUANG YITING, XU WEI, *et al.* Comparison of microbial communities in different manners of tap water supply as affected by water stagnation [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(5): 14.
- [39] 康萌, 邹雪, 曹京昊, 等. 采用固相微萃取-气相色谱三重四极杆质谱对自来水中卤代烃类消毒副产物的检测 [J]. *大气与环境光学学报*, 2017, 12(4): 276.  
KANG Meng, ZOU Xue, CAO Jinghao, *et al.* Detection of disinfection by-products in tap water by solid phase microextraction gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2017, 12(4): 276.
- [40] 景澍闽, 陆志惠, 叶秋明, 等. 上海市二次供水水质状况的调查与研究 [J]. *城镇供水*, 2017(1): 73.  
JING Shumin, LU Zhihui, YE Qiumin, *et al.* Investigation and research on the quality of secondary water supply in Shanghai [J]. *City and Town Water Supply*, 2017 (1): 73.
- [41] GLEZER V, HARRIS B, TAL N, *et al.* Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products [J]. *Water Research*, 1999, 33(8): 1938.
- [42] ZHANG P, LAPARA T M, GOSLAN E H, *et al.* Biodegradation of haloacetic acids by bacterial isolates and enrichment cultures from drinking water systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3169.
- [43] HONG H, XIONG Y, RUAN M, *et al.* Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 444: 196.
- [44] 宋倩云, 宁萍, 孙洪杰, 等. 长三角部分水源水氯化消毒后卤乙酸形成的多元回归模型研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(6): 2048.  
SONG Qianyun, NING Ping, SUN Hongjie, *et al.* Regression models of HAAs formation upon chlorination of source water collected from Yangtze River Delta [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(6): 2048.
- [45] CAO Y, HU S, GONG T, *et al.* Decomposition of  $\beta$ -N-methylamino-L-alanine (BMAA) and 2,4-diaminobutyric acid (DAB) during chlorination and consequent disinfection byproducts formation [J]. *Water Research*, 2019, 159: 365.
- [46] 王怡, 塔娜, 安乌云. 饮用水中三卤甲烷的生成机理与影响因素研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(4): 500.  
WANG Yi, TA Na, AN Wuyun. Research progress on the formation mechanism and influencing factors of trihalomethanes in drinking water [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(4): 500.
- [47] 党敏, 朱学武, 杜星, 等. 超滤—纳滤双膜工艺处理微污染源水中试研究 [J]. *给水排水*, 2017, 53(1): 44.  
DANG Min, ZHU Xuewu, DU Xing, *et al.* A pilot study for the treatment of micro-polluted water by ultrafiltration-nanofiltration process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(1): 44.