

## 自然光和 UV 辐照下二级出水 DOM 及毒性的变化

张世莹<sup>1</sup>,马晓妍<sup>1\*</sup>,董珂<sup>1</sup>,郝丽伟<sup>2</sup>,张纬尧<sup>3</sup>,李莹<sup>1</sup>,王晓昌<sup>1</sup>,周进宏<sup>4</sup> (1.西安建筑科技大学,陕西省环境工程重点实验室,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西 西安 710055; 2.山东省城建设计院,山东 济南 250000; 3.西安市第五污水处理厂,陕西 西安 710021; 4.宝鸡文理学院地理与环境学院,陕西 宝鸡 721013)

**摘要:** 为了探明自然光和紫外光(UV)对二级处理出水中溶解性有机物(DOM)及其毒性效应的削减特性,研究了在自然光和 UV 两种不同光源的辐照条件下,二级处理出水中 DOM 的光谱特性、遗传毒性和植物毒性变化,阐明了毒性效应变化的成因.结果表明:相比于自然光照,UV 辐照可以明显降低二级处理出水的 UV<sub>254</sub>,并达到 21% 矿化.自然光和 UV 均可降低二级处理出水中有色溶解性有机物(CDOM),但去除的组分有所差异.同时,自然光照与 UV 辐照均可降低二级处理出水的遗传毒性,其削减率分别达到 92% 和 61%.遗传毒性的变化与 CDOM 荧光强度变化有显著相关性.UV 辐照可降低二级处理出水的植物毒性,削减率达到 81%,而自然光照对二级处理出水植物毒性的削减率仅为 19%,削减效果较差.利用 UPLC-MS 检测二级出水中的除草剂,发现植物毒性削减的差异主要是由于自然光照下二级处理出水中的阿特拉津降解缓慢,表观降解速率常数为 0.0033h<sup>-1</sup>;但是 UV 辐照下二级处理出水中的阿特拉津可快速降解,其表观速率常数为 0.2225h<sup>-1</sup>.这为污水厂排水毒性效应控制及生态安全保障提供了一定的依据.

**关键词:** 自然光照; UV 光照; 二级出水; DOM; 遗传毒性; 植物毒性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)03-1181-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2021.0131

**Variation of dissolved organic matter and its biotoxicity from secondary effluent under sunlight and ultraviolet light irradiation.** ZHANG Shi-ying<sup>1</sup>, MA Xiao-yan<sup>1\*</sup>, DONG Ke<sup>1</sup>, HAO Li-wei<sup>2</sup>, ZHANG Wei-yao<sup>3</sup>, Li Ying<sup>1</sup>, WANG Xiao-chang<sup>1</sup>, ZHOU Jin-hong<sup>4</sup> (1.Key Laboratory of Northwest Water Resources and Environment, Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Shandong Urban Construction Design Institute, Jinan 250000, China; 3.Xi'an No.5 Wastewater Treatment Plant, Xi'an 710021, China; 4.School of Geography and Environment, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China). *China Environmental Science*, 2021,41(3): 1181~1188

**Abstract:** In order to investigate the variation of dissolved organic matter (DOM) and related biotoxicity from secondary effluent, this paper studied the spectral characteristics, genotoxicity and phytotoxicity of DOM from secondary effluent under the photolysis condition of sunlight and ultraviolet light (UV) irradiation. The origin of biotoxicity from DOM was also explored. The results showed that UV irradiation could significantly decrease UV<sub>254</sub> value and achieve 21% of mineralization, comparing with sunlight irradiation. Both sunlight and UV irradiation could reduce the chromophoric dissolved organic matter (CDOM), but the obviously removed components were different. Meanwhile, the sunlight and UV irradiation could also reduce genotoxicity posed by secondary effluent and their removal efficiencies were 92% and 61%, respectively. Genotoxicity from secondary effluent was significantly correlated with fluorescence intensity of CDOM. UV irradiation could reduce 81% of phytotoxicity posed by secondary effluent. However, sunlight irradiation showed a poor property on phytotoxicity removal (only 19%). UPLC-MS was used to detect herbicides from secondary effluent. It was found that the difference in phytotoxicity removal was mainly due to the slow degradation of atrazine in secondary effluent under sunlight irradiation, and its apparent rate constant was 0.0033h<sup>-1</sup>. However, atrazine could be rapidly degraded under UV irradiation, whose apparent degradation rate constant was 0.2225h<sup>-1</sup>. This provides a certain basis for the biotoxicity control and ecological safety of discharged wastewater from wastewater treatment plant.

**Key words:** sunlight irradiation; UV irradiation; secondary effluent; DOM; genotoxicity; phytotoxicity

目前污水处理技术正在向着低碳、绿色、安全的方向发展,近年来世界各地逐渐建立了基于拟自然处理过程的污水处理单元及系统<sup>[1]</sup>,例如浅池处理系统<sup>[2]</sup>、生态储存单元<sup>[3]</sup>、人工湿地<sup>[4]</sup>等,对二级处理出水进一步净化从而降低常规污水处理系统难以去除的污染物.自然净化过程是物化作用、光解

和生物降解等复杂过程共同作用的结果.并且,与缓慢的生物作用相比,自然光解作用速度更快<sup>[5]</sup>.因此,

收稿日期: 2020-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778522);陕西省自然科学基金基础研究项目(2020JQ-663);陕西高校新型智库

\* 责任作者, 副教授, maxiaoyan@xauat.edu.cn

自然光解过程更值得引起关注。

污水厂二级出水含有残留的溶解性微生物代谢产物、天然有机物和痕量有机物<sup>[6]</sup>等溶解性有机物(DOM),其中小分子痕量有机污染物和大分子溶解性物质是污水毒性效应的主要来源<sup>[7-8]</sup>。痕量有机污染物较难被传统的污水处理工艺降解<sup>[9]</sup>,因而污水厂二级出水中仍含有较多内分泌干扰物、杀虫剂、药品和个人护理产品等痕量有机污染化合物<sup>[10]</sup>,可引起光合抑制效应、内分泌干扰效应、DNA 损伤和突变等多种生物毒性效应<sup>[11-13]</sup>。前期研究结果表明,二级处理出水仍具有遗传毒性和植物毒性<sup>[14-15]</sup>。二级出水中残留的 DOM 也可与消毒剂产生消毒副产物,从而增加出水的遗传毒性<sup>[16]</sup>。由于二级出水中大分子溶解性有机物组分复杂、结构各异,因而常采用荧光特性表征其变化。

大量研究表明在自然净化过程中农药<sup>[17-18]</sup>、抗生素<sup>[19-23]</sup>、药物<sup>[24-26]</sup>等痕量有机污染物可通过自然光光解作用得以衰减。痕量有机物既可以通过自然光直接光解<sup>[27]</sup>,也可以通过被自然光照下由污水中的有机物产生的水生活性氧(ROS)氧化从而间接光解<sup>[28]</sup>。Niu 等<sup>[29]</sup>指出自然光照对污水中的 DOM 有转化和降解效果。大量研究也表明 UV 辐照可以降解 DOM 中的腐殖质组分<sup>[30-32]</sup>。因而,自然光照和 UV 辐照均能转化和降解水体中 DOM,但是在不同光源下哪些毒性效应可通过光照过程降低以及具体效率如何的研究较少。

因此,本研究对比了自然光照和 UV 辐照对二级处理出水水质、DOM 荧光特性的改变以及对二级处理出水遗传毒性和植物毒性的削减特性,同时深入分析了毒性效应削减的成因。这对污水处理技术的改进和水环境生态安全具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 自然光照及 UV 辐照实验

本研究中,污水取自西安市某污水处理厂二沉池出水。污水处理厂处理能力为  $2 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$ ,收集的市

政生活废水采用厌氧-缺氧-好氧生物处理及紫外线消毒处理工艺。二级出水水质指标如表 1 所示。为了避免吸附截留痕量有机污染物,水样首先经  $0.8 \mu\text{m}$  Whatman GF/C 玻璃纤维膜(预先  $450^\circ\text{C}$  灼烧 5h)过滤以去除水中大颗粒固体悬浮物。自然光照实验在夏季楼顶一处采光良好的区域进行,平均温度为  $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。在 5L 的圆柱形烧杯中倒入水样,进行自然光照处理。在自然光照的第 0,4,7,11h 采集水样。在辐照时间内,利用照度计(中国北京师范大学广电仪器)测量自然光在 297nm、365nm 和 400~1000nm 波长处的光强,具体如表 2 所示。同时,将烧杯用锡箔纸裹住,与其他样品进行相同的处理,在自然光下辐照 11h,作为黑暗对照。

UV 辐照实验是在批处理反应器上进行,每个反应器上放有 1 个有效体积为 5L 的圆柱形烧杯、磁力搅拌器和位于反应堆中心的 16W 浸入式低压汞灯,具体如图 1 所示。低压汞灯的套管为石英玻璃,波长为 254nm。采用 UV-C 型辐射计(中国北京师范大学广电仪器),在 254nm 处测量辐照度为  $31.7 \text{ W}/\text{m}^2$ 。为了使反应器温度保持在  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,将反应器置于恒温设备中,在 UV 辐照处理的第 0,0.5,1,2,4,8h 分别采集水样。在实验过程中设置黑暗对照组。

将采集的水样分别取 100mL 水样进行理化指标测定,取 2L 水样进行固相萃取浓缩用于除草剂浓度的测定和生物毒性的测定。

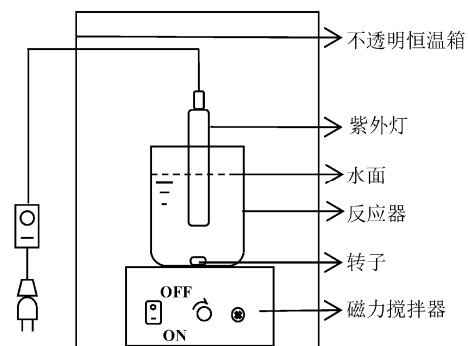


图 1 UV 辐照实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of UV irradiation experiment device

表 1 污水厂二级处理出水理化指标(mg/L)

Table 1 Physicochemical indexes of secondary treatment effluent from wastewater treatment plant (mg/L)

指标	COD <sub>Mn</sub>	BOD <sub>5</sub>	TN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TP
二级出水	19.41±2.7	6.63±1.2	9.65±1.5	0.93±0.57	0.27±0.04

## 1.2 理化指标的测定

将不同时间采集的水样用紫外-可见分光光度计(中国)测定 UV<sub>254</sub>,用总有机碳分析仪(日本岛津)测定 TOC.三维荧光光谱采用 F-7000 荧光分光光度计进行测定.激发波长(*E<sub>x</sub>*)范围为 220~400nm,波长间隔 5nm,发射波长(*E<sub>m</sub>*)范围为 280~500nm,波长间隔 2nm.将三维荧光光谱图按照 Chen 等<sup>[33]</sup>的方法分成 5 个区域(表 2),分别在相应波长范围内,对三维荧光光谱选 *i* 区域进行体积分,积分公式下:

$$\varphi_i = \iint I(\lambda_{ex}\lambda_{em})d\lambda_{ex}d\lambda_{em} \quad (1)$$

式中: $\varphi_i$  为区域的荧光强度积分值; $\lambda_{ex}$  为激发波长, nm; $\lambda_{em}$  为发射波长, nm;  $I(\lambda_{ex}\lambda_{em})$  为相对应的荧光强度.二级出水中有色溶解性有机质(CDOM)即采用  $\varphi$  定量表征.

表 2 各荧光区域积分范围

Table 2 Integral range of each fluorescence region

荧光区域	荧光强度积分范围
蛋白质 I 类(I 区)	$\lambda_{ex}=220\sim 250\text{nm}; \lambda_{em}=280\sim 330\text{nm}$
蛋白质 II 类(II 区)	$\lambda_{ex}=220\sim 250\text{nm}; \lambda_{em}=332\sim 380\text{nm}$
富里酸类(III 区)	$\lambda_{ex}=220\sim 250\text{nm}; \lambda_{em}=382\sim 500\text{nm}$
代谢产物类(IV 区)	$\lambda_{ex}=255\sim 400\text{nm}; \lambda_{em}=280\sim 380\text{nm}$
腐殖酸类(V 区)	$\lambda_{ex}=255\sim 400\text{nm}; \lambda_{em}=382\sim 500\text{nm}$

## 1.3 毒性效应检测

**1.3.1 样品预处理** 固相萃取的操作步骤如下.首先依次用 10mL 正己烷和二氯甲烷(1:1)混合物、10mL 甲醇、10mL 超纯水活化 Oasis HLB(waters, 6mL, 500mg),然后以 5~10mL/min 速度上样.待上样完成后,用 10mL 的超纯水清洗柱子,然后抽真空 30min,以去除柱子里面的水分.分别用 10mL 甲醇、10mL 正己烷和二氯甲烷(1:1)混合物洗脱柱子.在氮吹仪上 40℃ 水浴加热条件下缓缓吹至尽干,并用 2mL 甲醇溶解.将提取物等分成两部分,一部分用于除草剂的液相色谱-质谱的测量,另一部分在 40℃ 水浴加热条件下缓缓吹至尽干,并用 1% DMSO 溶解,用于生物毒性测试.

**1.3.2 umu 遗传毒性检测** 用鼠伤寒沙门氏菌 *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 菌株作为 umu 遗传毒性检测的试验菌种,遗传毒性检测参照 ISO13829 遗传毒性检测方法<sup>[34]</sup>.umu 实验阳性对照采用 4-硝基喹啉-1-氧化物(4-NQO),1%的 DMSO 溶液作为空白.将样品用 1% DMSO 溶液以 0.5 倍系

数梯度稀释,形成不同的浓度梯度样品用于检测.以阳性对照 4-NQO 的浓度(*C*)或者水样的浓缩倍数(*N*)为横坐标,以诱导比率 *IR* 为纵坐标,进行线性拟合,作剂量-效应曲线,并计算诱导率 *IR*=1.5 时样品的浓度,记为 *IR*<sub>1.5</sub>.

**1.3.3 植物毒性检测** 实验采用的小球藻是从中国科学院野生生物种质库—淡水藻种库购买的蛋白核小球藻(FACHB-1227).植物毒性的检测是采用郑凯等<sup>[35]</sup>建立的基于叶绿素荧光成像技术的光合抑制毒性的检测方法.样品检测在 96 孔平底黑色聚苯乙烯微板(美国 Corning 公司)上进行,样品按照 0.5 倍系数稀释成 7 个浓度梯度,每个浓度设置三个平行,每个样品设置两个板间平行.阳性对照为农药敌草隆(Diuron),空白对照为 1% DMSO 溶液.将 50μL 样品或对照暴露于处于对数期的 300μL 小球藻液中,待在恒温光照振荡培养箱中培养 2h 后采用大面积叶绿素荧光成像系统 Maxi-Imaging- PAM(德国 WALZ 公司)测定荧光量子产率 *Y*(II)值,同时计算抑制率.以阳性对照敌草隆(Diuron)的浓度(*C*)或者水样的浓缩倍数(*N*)为横坐标,以量子产率 *Y*(II) 为纵坐标,作剂量-效应曲线获得样品或者阳性对照的 *EC*<sub>50</sub>(半数效应浓度)值.

**1.3.4 毒性效应检测的定量表征** 为了便于不同样品间进行比较,将样品的浓度转换为等效毒性效应的阳性对照的浓度.样品的 umu 遗传毒性和植物毒性的当量浓度分别用 *TEQ*<sub>4-NQO</sub> 和 *TEQ*<sub>diuron</sub> 表示,计算方法如式(2)和式(3)所示.

$$TEQ_{4-NQO} = \frac{4-NQO \text{ 的 } IR_{1.5}}{\text{样品的 } IR_{1.5}} \quad (2)$$

$$TEQ_{diuron} = \frac{\text{敌草隆的 } EC_{50}}{\text{样品的 } EC_{50}} \quad (3)$$

## 1.4 除草剂浓度检测及潜力计算

利用 HPLC/MS 进行全扫描识别出二级处理水含有西玛津、阿特拉津、莠灭净、特丁津、敌草隆和扑草净 6 种除草剂,使用配备有 Acquity BEH C18 柱(100m×2.1m×1.7m)的 Acquity UPLC-XEVO TQ MS(UPLC/MS, Waters, USA)定量分析水样中除草剂浓度.以单一化合物浓度为 5μg/L 和 50μg/L 考察回收率,分别为 120.0%~124.4%,110.0%~113.0%,104.0%~111.8%, 102.0%~103.0%,104.0%~108.4%和 104.0%~104.2%.流动相

采用溶剂 A(98:2 水/甲醇+0.1%甲酸)和溶剂 B(乙腈),在流速 0.4mL/min 下,随着时间从 0min 到 0.25min,溶剂 A 和溶剂 B 分别保持 90%和 10%不变,从 0.25min 到 4min 时,溶剂 A 降到 2%,溶剂 B 升到 98%,从 4min 到 5min 时,溶剂 A 和溶剂 B 保持不变,从 5min 到 5.01min 时,溶剂 A 又升到 90%,溶剂 B 又降到 10%,从 5.01min 到 6min 时,溶剂 A 和溶剂 B 分别保持 90%和 10%不变。

植物毒性主要受光合抑制潜力的影响,分别配制不同浓度梯度的除草剂溶液并进行植物毒性检测以获得每种除草剂的  $EC_{50}$  值根据式(4),以敌草隆为单位换算,计算不同除草剂的抑制潜力。式(4)中  $RP_x$  为除草剂的抑制潜力, $EC_{50}(\text{diuron})$  为敌草隆的  $EC_{50}$  值, $EC_{50}(i)$  为第  $i$  种除草剂的  $EC_{50}$  值。

$$RP_x = \frac{EC_{50}(\text{diuron})}{EC_{50}(i)} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化指标的变化

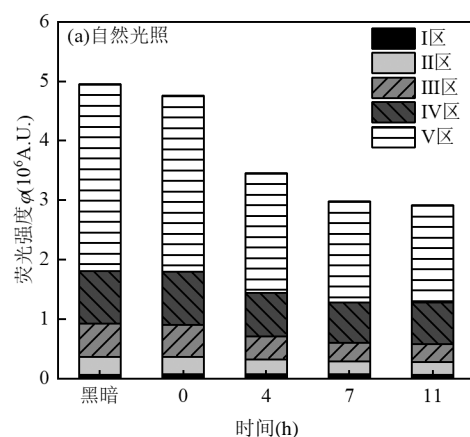
**2.1.1 TOC 和  $UV_{254}$**  对二级处理出水分别进行了 11h 的自然光照和 8h 的 UV 辐照(平均光强  $31.7\text{W}/\text{m}^2$ ),每组光照设置了黑暗对照。如表 3 所示,在 UV 辐照下,二级处理出水的 TOC 和  $UV_{254}$  分别降低了 21%和 55%。在自然光照下,TOC 和  $UV_{254}$  值并没有明显降低。这说明 UV 辐照对二级处理出水中有机物的矿化比自然光照有更好的效果。 $UV_{254}$  值和物质所含芳香环数量有关<sup>[36]</sup>。UV 辐照下二级处理水  $UV_{254}$  值明显降低,说明 UV 有助于削减 DOM 分子的芳香性。这也与 Zhang 等<sup>[37]</sup>的研究结论一致。

**2.1.2 有色溶解性有机质(CDOM)浓度变化** 如图 2 所示。随着自然光照和 UV 辐照时间的延长,各组分荧光强度积分值( $\phi_i$ )逐渐下降。在自然光照超过 7h 之后,荧光强度基本保持不变,说明 CDOM 的去除效果已稳定。在自然光照下, I 区至 V 区的去除率分别为 7.53%、27.30%、42.97%、22.66%和 44.64%,CDOM 总去除率为 38.70%。富里酸类(42.97%)和腐殖酸类(44.64%)在 5 种 CDOM 组分中去除效果较好,优于蛋白类物质和代谢产物类物质(图 2a)。这和薛爽等<sup>[38]</sup>对天然太阳光辐射下水体中 DOM 组分的光降解研究结果一致。自然光照中设置的黑暗对照组各组分荧光强度积分值在实验过程中基本保持不变。UV 辐

照下, I 区至 V 区的 CDOM 去除率分别为 49.34%、65.45%、44.48%、33.67%和 43.87%,CDOM 总去除率为 41.47%(图 2b)。UV 辐照设置的黑暗对照组水样各组分荧光强度积分值在实验过程中基本保持不变。由此可见,UV 辐照相对于自然光照对二级处理出水中蛋白质类去除效果较好,对于代谢产物类、富里酸类和腐殖酸类物质的去除差异不大。UV 辐照对二级处理出水 CDOM 的总去除率略高于自然光照。结合 TOC 的变化可知,两种光照对二级处理出水中 CDOM 的矿化程度作用较低,可能主要是将 DOM 转化为小分子有机物。Liu 等<sup>[39]</sup>的研究表明,在 UV 辐照下 CDOM 组分中类腐殖质组分比类蛋白组分更加容易产生光降解。本文在 UV 辐照下类蛋白组分降解效果优于类腐殖质组分。这可能和 DOM 电子基团和分子量差异有关<sup>[31]</sup>

表 3 自然光和 UV 辐照下二级处理水 TOC 和 UV 变化  
Table 3 TOC and UV changes under natural light and UV irradiation

项目	光照时间(h)	光强/400~1000nm, ( $\text{W}/\text{m}^2$ )	TOC(mg/L)	$UV_{254}(\text{cm}^{-1})$
自然光照	黑暗	/	7.781	0.161
	0	4.32	7.727	0.160
	4	6.14	7.638	0.16
	7	4.52	7.599	0.166
	11	$5.6 \times 10^{-4}$	7.36	0.161
项目	光照时间(h)	光强/254nm, ( $\text{W}/\text{m}^2$ )	TOC(mg/L)	$UV_{254}(\text{cm}^{-1})$
UV 辐照	黑暗	/	7.621	0.171
	0		7.629	0.172
	0.5	31.7	6.845	0.140
	1		7.082	0.136
	2		6.842	0.122
	4		6.449	0.111
	8		6.008	0.078



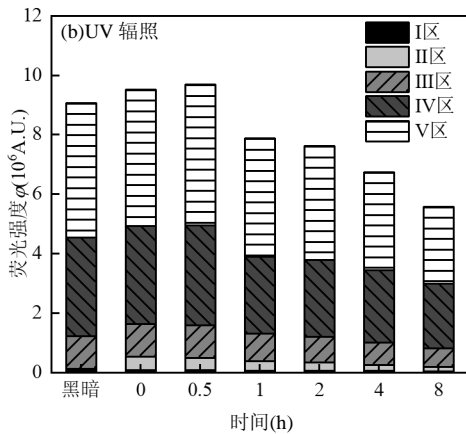


图2 自然光照和 UV 辐照下二级处理出水除草剂 CDOM 组分变化

Fig.2 Changes of CDOM components in the secondary treated water herbicide under natural and UV light

## 2.2 毒性效应分析

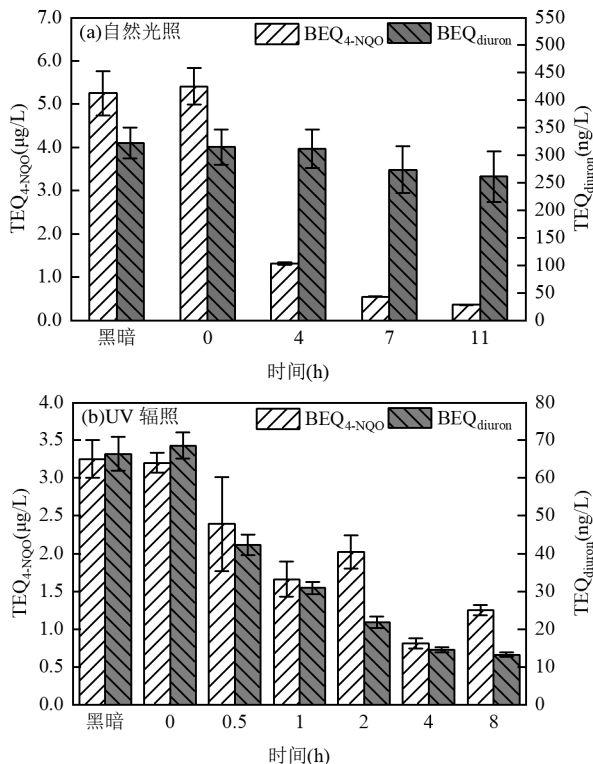


图3 自然光照和 UV 辐照下二级处理出水遗传毒性和植物毒性变化

Fig.3 Changes in genotoxicity and plant toxicity of secondary treated water under natural and UV light

由图 3 可知,自然光照和 UV 辐照下,遗传毒性和植物毒性均随着光照时间的增加而逐渐降低.自然光照 11h 后,遗传毒性被显著削弱,植物毒性从 7h

到 11h 基本没有变化,说明遗传毒性和植物毒性的削减效果已趋于稳定.UV 辐照 4h 之后,遗传毒性和植物毒性基本上也不再削减.在自然光照下,随着辐照时间的增加,二级处理出水的遗传毒性由  $5.41\mu\text{g/L}$  降至  $0.36\mu\text{g/L}$ ,削减率为 93.3%.植物毒性经过 11h 光照由  $314.68\text{ng/L}$  降至  $261.12\text{ng/L}$ ,削减率为 17.0%.对比 UV 辐照,经过 8h 辐照,遗传毒性由  $3.20\mu\text{g/L}$  降至  $1.25\mu\text{g/L}$ ,植物毒性由  $68.57\text{ng/L}$  降至  $13.23\text{ng/L}$ ,遗传毒性和植物毒性削减率分别为 60.9%和 80.7%.Jia 等<sup>[40]</sup>的研究发现,UV 光解作用可使再生水中植物毒性降低 52%,遗传毒性增加 35%.植物毒性与本文研究结果一致,遗传毒性与本文研究结果相反,这可能与所施加的紫外灯类型,辐射强度,以及水体 pH 值等差异有关<sup>[41]</sup>.自然光照与 UV 辐照设置的黑暗对照组中,其遗传毒性及植物毒性在两组光照时间内基本保持不变.

## 2.3 毒性效应变化成因分析

**2.3.1 遗传毒性变化成因解析** 对二级处理出水 CDOM 荧光强度和遗传毒性相关性分析结果如表 4 所示,自然光照下,二级处理出水总荧光强度和遗传毒性有显著的相关性( $r=0.993, P<0.01$ ).UV 辐照下,总荧光强度和遗传毒性( $r=0.848, P<0.05$ )也有显著的相关性.自然光照下 III 区( $r=0.988, P<0.05$ )、IV 区( $r=0.992, P<0.01$ )和 V 区( $r=0.995, P<0.01$ )CDOM 组分和遗传毒性相关性显著,说明腐殖质和微生物代谢产物对遗传毒性贡献较大.UV 辐照下,遗传毒性和 I( $r=0.886, P<0.05$ )、II( $r=0.903, P<0.05$ )、III( $r=0.839, P<0.05$ )、IV( $r=0.860, P<0.05$ )区物质均有显著相关性,这说明遗传毒性也有可能和类蛋白组分有关.DOM 分子结构复杂,可以与多种物质结合,DOM 和遗传毒性的关系还需要进一步研究.

**2.3.2 植物毒性变化成因解析** 已有研究表明水体中的植物毒性主要来源于除草剂,非除草剂类化合物对植物毒性的贡献可以忽略不计<sup>[42-43]</sup>.本研究在二级处理出水中共检测到 6 种除草剂,其  $\text{EC}_{50}$  值及  $\text{RP}_x$  值如表 5 所示.在自然光照和 UV 辐照下,二级处理出水中除草剂浓度的变化如图 4 所示.在 11h 自然光照下,6 种除草剂总浓度由初始的  $15.2\text{ng/L}$  最终降至  $12.0\text{ng/L}$ ,降解率为 21.1%,在 8h 的 UV 辐照下,除草剂浓度由初始的  $11.5\text{ng/L}$  最终降为 0,降解率为 100%.显然 UV 辐照对除草剂的降解效果优于

自然光照.自然光照与 UV 辐照实验设置的黑暗对 照组中,6 种除草剂浓度基本保持不变.

表 4 自然光和 UV 辐照下 5 个 CDOM 组分和遗传毒性的相关系数

Table 4 Correlation coefficient of 5CDOM components and genotoxicity under natural light and UV light

光照	遗传毒性	I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区	总荧光强度
自然光照	TEQ <sub>4-NQO</sub>	0.625	0.947	0.988*	0.992**	0.995**	0.993**
UV 辐照		0.886*	0.903*	0.839*	0.860*	0.811	0.848*

注: \*为P<0.05,为\*\*P<0.01.

表 5 除草剂光合抑制潜力及浓度(ng/L)的变化

Table 5 Changes of photosynthetic inhibition potential and concentration (ng/L) of herbicides

化合物	EC <sub>50</sub> (ng/L)	RP <sub>x</sub>	自然光辐照					UV 辐照						
			黑暗	0h	4h	7h	11h	黑暗	0h	0.5h	1h	2h	4h	8h
西玛津	1.75	7.08	/	/	/	/	/	0.1	0.2	/	/	/	/	/
阿特拉津	0.61	20.47	4.6	4.6	4.5	4.2	4.5	4.0	4.0	2.8	2.2	1.5	0.1	/
莠灭净	10.95	1.13	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	4.9	5	0.7	0.6	0.4	0.2	/
特丁津	4.59	2.70	0.6	0.6	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	/
敌草隆	12.39	1.00	9.0	9.1	7.9	7.4	6.5	/	/	/	/	/	/	/
扑草净	10.66	1.16	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	2	2	0.6	0.5	0.6	/	/
总浓度	/	/	15.1	15.2	13.7	12.8	12	11.3	11.5	4.3	3.5	2.7	0.5	0

注: “/” 为未获得数据.

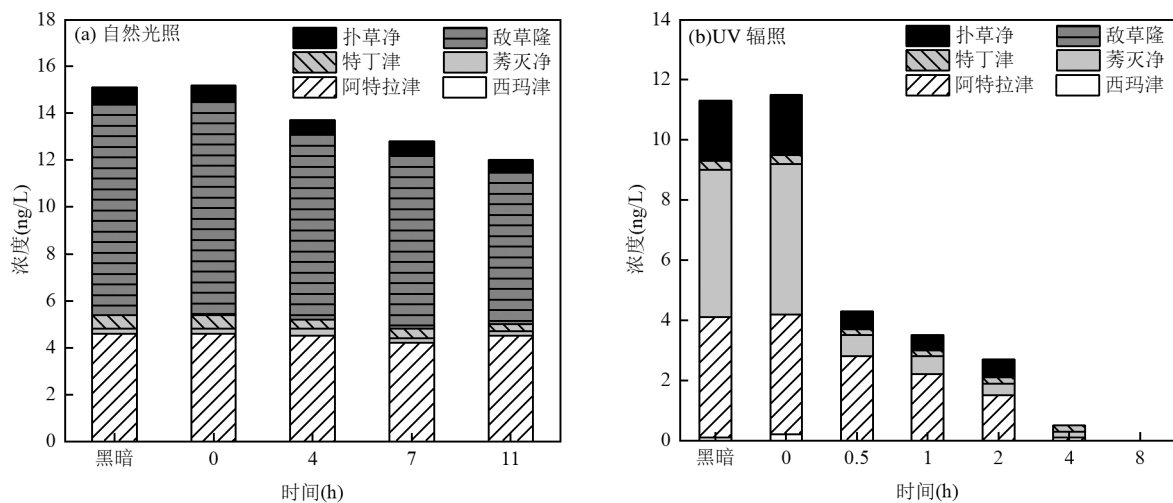


图 4 自然光照和 UV 辐照下二级处理出水中各除草剂浓度变化

Fig.4 Changes of herbicide concentrations in secondary treated water under natural light and UV light irradiation

阿特拉津的 RP<sub>x</sub> 为 20.47(表 5),为 6 种除草剂中的最大值,并且在二级处理出水中的浓度也较高.这说明三嗪类除草剂阿特拉津对二级处理出水的植物毒性贡献最大.如图 4 所示,阿特拉津在 11h 自然光照下几乎没有降解(由 4.6ng/L 降至 4.5ng/L),而在 8h 的 UV 辐照下降解较完全(由 4.0ng/L 降至 0ng/L).阿特拉津浓度在自然光照与 UV 辐照随时间变化如图 5 所示.从图 5 可以得出,阿特拉津在 UV 光照下的表现降解速率常数为 0.2225h<sup>-1</sup>,而在自然光照下,阿特拉津的表现降解速率常数为 0.0033h<sup>-1</sup>,在黑暗

条件下,阿特拉津和敌草隆基本上不发生降解.Yang 等<sup>[44]</sup>指出阿特拉津是一种难降解的污染物,但可以在 254nm UV 照射过程中被降解.由此可见,自然光中的紫外线强度较低是自然光对阿特拉津降解效果较差从而导致二级处理出水植物毒性削减较少的原因.另外,Fan 等<sup>[45]</sup>的研究表明在 UV 辐照下腐殖酸的存在可以提高阿特拉津的光降解效果,本研究中 UV 辐照组初始水样腐殖酸组分(V 区)荧光强度高于自然光照组,这可能也是阿特拉津降解差异的原因.

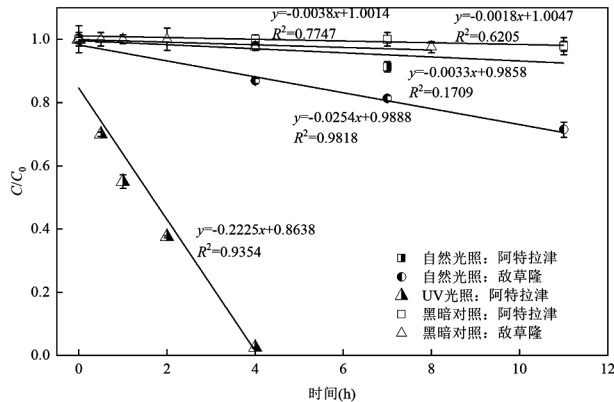


图5 阿特拉津在自然光照和 UV 辐照下的降解动力学曲线  
Fig.5 Degradation kinetics of Atrazine under natural and UV light irradiation

### 3 结论

3.1 UV 辐照下,二级处理出水的 TOC 和  $UV_{254}$  分别降低了 21% 和 55%;但在自然光照下,TOC 和  $UV_{254}$  值并没有明显降低. UV 辐照对二级处理出水的 TOC 和  $UV_{254}$  的降低效果要高于自然光照.

3.2 UV 辐照对蛋白质 I 类和 II 类的去除能力强于自然光,去除率分别为 49.34% vs. 7.53% 和 65.45% vs. 27.30%.自然光和 UV 均对二级处理出水遗传毒性有较好的削减作用,其削减率分别为 93.3% 和 60.9%,并且遗传毒性和 CDOM 荧光强度有显著相关性.

3.3 UV 辐照对植物毒性的削减效果优于自然光照,削减率分别为 80.7% 和 17.0%.阿特拉津对二级处理出水植物毒性贡献最大,并且 UV 较自然光对阿特拉津的降解作用显著,表观降解速率常数分别为  $0.2225h^{-1}$  和  $0.0033h^{-1}$ ;对阿特拉津极弱的降解能力是自然光对植物毒性削减效果较差的主要原因.

#### 参考文献:

[1] GARCÍA A J, Rousseau D P L, MORATÓ J, et al. Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: A Review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(7):561-661.

[2] Bear S E, Nguyen M T, Jasper J T, et al. Removal of nutrients, trace organic contaminants, and bacterial indicator organisms in a demonstration-scale unit process open-water treatment wetland. *Ecological Engineering*, 2017,109:76-83.

[3] Ma X Y, Wang X C, Wang D, et al. Function of a landscape lake in the reduction of biotoxicity related to trace organic chemicals from reclaimed water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,318:663-670.

[4] 杨海燕,郭金鹏,卢少勇,等.植物收割对人工湿地去除多环芳烃的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(5):1554-1560.

Yang H Y, Guo J P, Lu S Y, et al. Effects of plants harvesting on polycyclic aromatic hydrocarbons removal of constructed wetland [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(5):1554-1560.

[5] Hawker D W, Cumming J L, Neale P A, et al. A screening level fate model of organic contaminants from advanced water treatment in a potable water supply reservoir [J]. *Water Research*, 2011,45(2):768-780.

[6] 金鑫,金鹏康,孔茜,等.污水厂二级出水溶解性有机物臭氧化特性研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(10):2985-2990.

Jin X, Jin P K, Kong X, et al. Ozonation characteristics of dissolved effluent organic matter from the secondary effluent of WWTP [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(10):2985-2990.

[7] Tang J Y M, Escher B I. Realistic environmental mixtures of micropollutants in surface, drinking, and recycled water: Herbicides dominate the mixture toxicity toward algae [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2014,33(6):1427-1436.

[8] Ma X Y, Dong K, Tang L, et al. Investigation and assessment of micropollutants and associated biological effects in wastewater treatment processes [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020,94:119-127.

[9] 徐倩茹,赵飞,夏娜娜,等.垃圾渗滤液与再生水生物毒性的体外检测方法应用 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(9):3887-3893.

Xu Q R, Zhao F, Xia N N, et al. Application of in vitro assays in the biotoxicity detection of landfill leachate and reclaimed water [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(9):3887-3893.

[10] Park K Y, Choi S Y, Lee S H, et al. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Pollution*, 2016,215:314-321.

[11] Wu Q Y, Hu H Y, Zhao X, et al. Effect of chlorination on the estrogenic/antiestrogenic activities of biologically treated wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(13):4940-4945.

[12] Zhang X, Zhao X, Zhang M, et al. Safety evaluation of an artificial groundwater recharge system for reclaimed water reuse based on bioassays [J]. *Desalination*, 2011,281:185-189.

[13] 瞿建宏,吴伟.除草剂生产废水经微生物降解前后的毒理效应 [J]. *中国环境科学*, 2002,22(4):297-300.

Qu J H, Wu W. Toxic effects of weedicide wastewater before and after biodegradation with the microorganisms [J]. 2002,22(4):297-300.

[14] 袁宏林,郝丽伟,马晓妍,等.UV/TiO<sub>2</sub> 光催化过程对二级处理出水多重生物效应的削减特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(8):2499-2507.

Yuan H L, Hao L W, Ma X Y, et al. The reduction of multiple biological effects of secondary treatment effluent by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(8):2499-2507.

[15] 戴迪楠,刘永军,马晓妍,等.污水处理与回用过程对生态毒性的削减和水质安全评价 [J]. *安全与环境学报*, 2017,17(4):1442-1447.

Dai D N, Liu Y J, Ma X Y, et al. Ecotoxicity reduction and the safety assessment during the wastewater treatment and reuse process [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017,17(4):1442-1447.

[16] Li Y, Zhang X R, Yang M T, et al. Three-step effluent chlorination increases disinfection efficiency and reduces DBP formation and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2016,168:1302-1308.

[17] 刘宝林.硝基苯和有机氯农药在天然水环境中自然衰减的模拟研究 [D]. 长春:吉林大学, 2007.

Liu B L. Research on nature attenuation of nitrobenzene and organochlorine pesticides in nature waters [D]. Changchun: Jilin University, 2007.

- [18] 邵超,张少栋,阴永光,等.太阳光下水中 2,4,6-三氯酚的光解机制研究 [J]. 中国环境科学, 2016,36(8):2380-2387.  
Tai C, Zhang S D, Yin G Y, et al. Studies on the photodecomposition mechanism of 2,4,6-trichlorophenol in water under sunlight irradiation [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(8):2380-2387.
- [19] Abellán M N, Giménez J, Esplugas S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim [J]. *Catalysis Today*, 2009,144(1):131-136.
- [20] Sirtori C, Agueera A, Gernjak W, et al. Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways [J]. *Water Research*, 2010,44(9):2735-2744.
- [21] Diugosz M, Zmudzki P, Kwicien A, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,298(15):146-153.
- [22] 代志峰,邵超,张少栋,等.天然水体溶解性物质对 5 种抗生素光解的影响 [J]. 中国环境科学, 2018,38(6):2273-2282.  
Dai Z F, Tai C, Zhang S D, et al. Influence of dissolved substances in natural water on the photolysis of five antibiotics [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(6):2273-2282.
- [23] 申霞,王彬,朱静平,等.不同源胡敏酸对磺胺嘧啶紫外光降解的影响及作用机制 [J]. 中国环境科学, 2019,39(12):5210-5218.  
Shen X, Wang B, Zhu J P, et al. Influence and mechanism of humic acid from different sources on ultraviolet photodegradation of sulfadiazine [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(12):5210-5218.
- [24] Prasse C, Wenk J, Jasper J T, et al. Co-occurrence of photochemical and microbiological transformation processes in open-water unit process wetlands [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2015,49:14136-14145.
- [25] Jasper J T, Jones Z L, Sharp J O, et al. Biotransformation of trace organic contaminants in open-water unit process treatment wetlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(9):5136-5144.
- [26] Lv X T, Zhang X, Du Y, et al. Solar light irradiation significantly reduced cytotoxicity and disinfection byproducts in chlorinated reclaimed water [J]. *Water Research*, 2017,125:162-169.
- [27] Fatta-Kassinos D, Vasquez M I, Kummerer K. Transformation products of Pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency [J]. *Chemosphere*, 2011,85(5):693-709.
- [28] Du Y, Wu Q Y, Lv X T, et al. Exposure to solar light reduces cytotoxicity of sewage effluents to mammalian cells: Roles of reactive oxygen and nitrogen species [J]. *Water Research*, 2018,143:570-578.
- [29] Niu X Z, Harir M, Schmitt-Kopplin P, et al. Sunlight-induced phototransformation of transphilic and hydrophobic fractions of suwannee river dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,694:1-8.
- [30] Du Y X, Zhang Y Y, Chen F Z, et al. Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,568:216-225.
- [31] Gao Z C, Lin Y L, Xu B, et al. A comparison of dissolved organic matter transformation in low pressure ultraviolet (LPUV) and ultraviolet light-emitting diode (UV-LED)/chlorine processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,702:1-12.
- [32] Ávila C, Bayona J M, Martín I, et al. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse [J]. *Ecological Engineering*, 2015,80:108-116.
- [33] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(24):5701-5710.
- [34] 13829:2000, I. (2000) Water quality — Determination of the genotoxicity of water and waste water using the umu-test.
- [35] 郑凯,马晓妍,郝丽伟,等.基于叶绿素荧光成像技术的植物毒性检测法的建立及在环境监测中的应用 [J]. 环境科学学报, 2019,39(3):768-773.  
Zheng K, Ma X Y, Hao L W, et al. The establishment of algal toxicity detection method based on chlorophyll fluorescence imaging and its application in environmental monitoring [J]. *Acta Scientiae Circumstantia*, 2019,39(3):768-773.
- [36] Uyguner C S, Bekbolet M. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins [J]. *Desalination*, 2005,176(1-3):167-176.
- [37] Zhang P, Shao Y F, Xu X J, et al. Phototransformation of biochar-derived dissolved organic matter and the effects on photodegradation of imidacloprid in aqueous solution under ultraviolet light [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,724:1-9.
- [38] 薛爽,王超,马溪平,等.天然太阳辐射作用下冰体中溶解性有机物组分的光降解 [J]. 环境科学学报, 2015,35(10):2098-3106.  
Xue S, Wang C, Ma X P, et al. Photodegradation of dissolved organic matter fractions in ice under natural solar radiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantia*, 2015,35(10):3098-3106.
- [39] Liu S H, Feng W Y, Song F H, et al. Photodegradation of algae and macrophyte-derived dissolved organic matter: A multi-method assessment of DOM transformation [J]. *Limnologica*, 2019,77:1-8.
- [40] Jia A, Escher B I, Leusch F D L, et al. In vitro bioassays to evaluate complex chemical mixtures in recycled water [J]. *Water Research*, 2015,80:1-11.
- [41] Beltran F J, Aguinaco A, Garcia-Araya J F, et al. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water [J]. *Water Research*, 2008,42(14):3799-3808.
- [42] Tang J Y M, Escher B I. Realistic environmental mixtures of micropollutants in surface, drinking, and recycled water: herbicides dominate the mixture toxicity toward algae [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2014,33(6):1427-1436.
- [43] Vermeirssen E L M, Hollender J, Bramaz N, et al. Linking toxicity in algal and bacterial assays with chemical analysis in passive samplers deployed in 21 treated sewage effluents [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010,29(11):2575-2582.
- [44] Yang L X, Yao G X, Huang S J. Enhanced degradation of atrazine in water by VUV/UV/Fe process: role of the in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,388:1-8.
- [45] Fan X Z, Lu B, Aijun G. Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,117(1):75-79.

**作者简介:** 张世莹(1994-),女,山东烟台人,西安建筑科技大学硕士研究生,从事水质安全保障方面研究。