



文章栏目：“一带一路”水安全挑战与对策专题

DOI 10.12030/j.cjee.202006089

中图分类号 X832; X523

文献标识码 A

郑利兵, COORAY Titus, 钟慧, 等. 斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水关键问题及解决策略[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2100-2111.

ZHENG Libing, COORAY Titus, ZHONG Hui, et al. Critical challenges and solutions on ground drinking water in chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu) affected regions in Sri Lanka[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2100-2111.

斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水关键问题及解决策略

郑利兵^{1,2,3}, COORAY Titus^{2,3}, 钟慧^{1,2,3}, WERAGODA Sujithra⁴,
WEERASOORIYAE Rohan⁵, MAKEHELWALA Madhubhashini^{2,3}, 魏源送^{1,2,3,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院-发展中国家科学院水与环境卓越中心, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

3. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085

4. 斯里兰卡国家供排水部, 卡图迦士托塔 20800, 斯里兰卡

5. 斯里兰卡国家基础研究院, 康提 20000, 斯里兰卡

第一作者: 郑利兵(1989—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 污水处理及膜技术等。E-mail: lbzheng@rcees.ac.cn

*通信作者: 魏源送(1969—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污水处理及河流修复等。E-mail: yswwei@rcees.ac.cn

摘 要 不明原因肾病(CKDu)是斯里兰卡亟需解决的重要民生问题, 其地下水源饮用水中的溶解性污染物可能是重要的致病原因。系统分析了北部中心省内高、低、非发病区及对照区(HR、LR、NR、CR)干湿季地下水的水化学特征和 DOM 特性, 结果表明: 地下水主要呈 Ca-Mg-HCO₃ 型, 硬度和 F 超标率较高, 是地下水作为饮水安全保障最关键的指标; 地下水中 DOM 主要为自生源, 芳香性和腐熟化程度较低, 主要为富里酸、腐殖酸和小分子蛋白质类物质; 湿季 DOM 浓度较高, 是 Fe 浓度增加的关键原因; 而干季地下水中微生物活性较高, 腐殖质和蛋白质发生分解, 小分子络氨酸/赖氨酸的浓度增加。同时, 发现不同区域地下水中 DOM 的生物利用性表现为 HR<LR<NR<CR。其中, HR 区地下水中的 DOM 最稳定, SUVA 为 (3.29±0.44) L·(mg·m)⁻¹, 芳香性较高。有机无机的相互作用导致赋存形态、生物可利用性的变化可能是 CKDu 致病的重要原因。针对以上问题, 提出“吸附-除 F-软化-NF-消毒”的处理策略, 通过有机物吸附处理、阴离子交换除 F、软化除硬分离预处理及 NF 深度处理等技术有效解决地下水中 DOM、F⁻、Ca²⁺和 Mg²⁺超标的问题, 实现饮用水的供给。本研究全面分析了 CKDu 病区地下水中的污染物组成, 并提出解决策略, 可为斯里兰卡饮用水安全保障提供支撑。

关键词 不明原因肾病; 溶解性有机物; 硬度; F; 地下水; 纳滤

20 世纪 90 年代中期以来, 斯里兰卡旱区(Dry Zone)不明原因慢性肾病(chronic kidney disease of unknown etiology, CKDu)高发, 患者约占全国总人口的 0.2%, 标化患病率高达 12%~15%, 已成为该国亟需解决的重大民生问题。当地主要饮用水源为地下水, 世界卫生组织(World Health Organization,

收稿日期: 2020-06-15; 录用日期: 2020-06-30

基金项目: 中国-斯里兰卡基金委联合基金(21861142020); 中国-斯里兰卡水技术研究与示范联合中心项目; 中国科学院中国-斯里兰卡联合科教中心项目; 中国科学院-发展中国家科学院优秀中心支持计划(29HT2013005)

WHO) 的初步研究结果表明, 地下水中污染物可能是重要的致病原因^[1-2]。但近年来, 针对地下水特别是 CKDu 病区地下水的系统性调研工作开展得较少, 特别是地下水中溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 的研究一直处于空白状态。因此, 在斯里兰卡 CKDu 病区开展系统的地下水水质调研, 了解当地地下水水质情况、水质类型、关键组成, 以及 DOM 的组成、来源、特性和分布, 对于确定地下水深度处理与饮用水安全保障技术方案具有重要的指导意义, 也助于进一步了解水质与 CKDu 之间的关联, 促进 CKDu 的追因研究。

本研究在斯里兰卡 CKDu 高发的北中省 (North Central Province, NCP) 展开, 按照 CKDu 发病率, 考察不同区域地下水在干湿季节的水化学特征。采用 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{DOC}$ 、SUVA 等指标评估 DOM 的可生物利用性, 结合应用三维荧光光谱 (3DEEM) 和平行因子分析 (PARAFAC) 方法分析 DOM 的组成、分布特征及来源, 明确斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水的关键问题。针对主要污染特征, 提出有效的解决策略, 以期为当地饮用水安全保障和 CKDu 追因工作提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

地下水样品取自 NCP 中患者数量最多的 Anuradhapura 地区的 CKDu 病区, 根据不同村庄的患者数量, 分别在高、中、低风险区 (HR、MR、LR) 取样 35、28、17 个 (表 1), 取样点的选择尽量保证均匀性。同时, 在气候条件相似的非风险区 Monaragala (属于 CKDu 病区, 无病例, NR) 和非病区 Digana 区 (作为对照, CR), 各采集 5 个样品作为对照。采样点分布见图 1, 在 Anuradhapura 地区, Padaviya、Kebithigollawa、Medawachchiy 和 Kahatagasdigiya 是 HR 区; Mihintale、Talawa、Thirappane 和 Nochchiyagama 是 MR 区; Galnewa 和 Palagale 是 LR 区。采样分别在湿季 (2016 年 12 月) 和干季 (2017 年 5 月) 进行, 样品取自作为当地饮用水的浅井 (5~10 m) 和深井 (20~30 m)。

1.2 水质分析

水样经 0.45 μm 滤膜过滤后保存于聚四氟乙烯瓶中, 做阳离子分析的水样滴加浓硝酸进行酸化处理。采用 WTW 便携式水质分析仪 (WTW, 德国) 原位测定 pH、电导率、浊度和水温。碱度采用哈希碱度测试管测定 (HACH, 美国)。阳离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 采用电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES, Optima 2100 DV, Perkin Elmer, 美国) 和其他重金属指标采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 8800, Agilent, 美国) 测定, 阴离子由离子色谱 (IC, ICS-1000, Dionex, 美国) 测定。硬度基于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度计算。溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 由 Vario TOC Select 分析仪 (Elementra, 德国) 测定。 COD (0~20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, HACH, 美国) 和 COD_{Mn} (0~5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, HACH, 美国) 采用哈希测试管进行测试, 采用 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{DOC}$ 表征有机物可生物利用性。 UV_{254} 反映水中天然腐殖质类大分子有机物, 以及含 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的芳香族化合物。为消除 DOC 浓度的影响, 采用比吸光度 (specific UV-vis absorbance, SUVA) 表征水样的芳香性。 UV_{254} 采用紫外-可见分光光谱仪 (Thermo Evolution 300, Thermo Scientific, 美国) 测定, 比吸光度 R_{SUVA} 由式 (1) 计算得到。

$$R_{\text{SUVA}} = \frac{\text{UV}_{254}}{\text{DOC}} \times 100 \quad (1)$$

有机物组分和分子质量分布由荧光光谱 (F-7000, Hitachi, 日本) 和高效液相色谱 (HPLC)-凝胶色谱 (GPC) (Breeze 1525, Waters, 美国) 测定, 测定稀释至 UV_{254} 低于 0.05, 以降低内滤效应。采用平行因子分析法 (PARAFAC) 进行三维荧光数据的分析, 利用 matlab 软件和 drEEM toolbox 工具箱, 测定时可参考文献中的方法^[3-5]。其中, HR、MR、LR 这 2 个区域的 DOM 主成分都为 2, NR、CR 区的样品数较少, 未做分析。荧光指数 (FI_{370} , f) 用于表征腐殖质类物质的来源, 定义为激发波长 370 nm 下, 450 nm 和 500 nm 处的荧光强度的比值。生物指数 (biological index, BIX, b) 用于表征水中

表 1 斯里兰卡地下水采样信息

Table 1 Sampling information of groundwater in Sri Lanka

样品序号	地区	类型	样品序号	地区	类型	样品序号	地区	类型
1	Palagala	LR	28	Nochchiyagama	MR	56	Padaviya	HR
2	Palagala	LR	29	Nochchiyagama	MR	57	Padaviya	HR
3	Palagala	LR	30	Nochchiyagama	MR	58	Padaviya	HR
4	Palagala	LR	31	Nochchiyagama	MR	59	Padaviya	HR
5	Palagala	LR	32	Nochchiyagama	MR	60	Padaviya	HR
6	Palagala	LR	33	Nochchiyagama	MR	61	Padaviya	HR
7	Palagala	LR	34	Nochchiyagama	MR	62	Padaviya	HR
8	Palagala	LR	35	Nochchiyagama	MR	63	Kebithigollawa	HR
9	Galnewa	LR	36	Nochchiyagama	MR	64	Kebithigollawa	HR
10	Galnewa	LR	37	Nochchiyagama	MR	65	Kebithigollawa	HR
11	Galnewa	LR	38	Nochchiyagama	MR	66	Kebithigollawa	HR
12	Galnewa	LR	39	Thabuththegama	MR	67	Kebithigollawa	HR
13	Galnewa	LR	40	Thalawa	MR	68	Kebithigollawa	HR
14	Galnewa	LR	41	Thalawa	MR	69	Kebithigollawa	HR
15	Galnewa	LR	42	Thalawa	MR	70	Kebithigollawa	HR
16	Galnewa	LR	43	Thalawa	MR	71	Medawachchiya	HR
17	Galnewa	LR	44	Thalawa	MR	72	Medawachchiya	HR
18	Monaragala	NR	45	Thalawa	MR	73	Medawachchiya	HR
19	Monaragala	NR	46	Thalawa	MR	74	Medawachchiya	HR
20	Monaragala	NR	47	Mihintale	MR	75	Medawachchiya	HR
21	Monaragala	NR	48	Mihintale	MR	76	Medawachchiya	HR
22	Monaragala	NR	49	Mihintale	MR	77	Medawachchiya	HR
23	Digana	CR	50	Mihintale	MR	78	Medawachchiya	HR
24	Digana	CR	51	Mihintale	MR	79	Medawachchiya	HR
25	Digana	CR	52	Mihintale	MR	80	Medawachchiya	HR
26	Digana	CR	53	Mihintale	MR	81	Kahatagasdigiliya	HR
27	Digana	CR	54	Mihintale	MR	82	Kahatagasdigiliya	HR
			55	Thirappane	MR	83	Kahatagasdigiliya	HR
						84	Kahatagasdigiliya	HR
						85	Kahatagasdigiliya	HR
						86	Kahatagasdigiliya	HR
						87	Kahatagasdigiliya	HR
						88	Kahatagasdigiliya	HR
						89	Kahatagasdigiliya	HR
						90	Kahatagasdigiliya	HR

土著微生物的生物活性及 DOM 的新鲜度，定义为 310 nm 激发波长下 380 nm 处的荧光强度与 420~435 nm 波长范围内的最大荧光强度的比值。腐殖化指数 (humification index, HIX, h) 用于表征

DOM 的腐熟程度, 定义为激发光波长为 255 nm 时 435~480 nm 范围内的总荧光强度与 435~480 nm 和 300~345 nm 范围内的总荧光强度之和的比值^[5-6]。3 个指数的计算参考式 (2)~式 (4)。

$$f = \frac{I_{(450 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}}{I_{(500 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}} \quad (2)$$

$$b = \frac{I_{(380 \text{ nm}, 310 \text{ nm})}}{(I_{(420 \sim 435 \text{ nm}, 310 \text{ nm})})_{\max}} \quad (3)$$

$$h = \frac{\sum I_{(435 \sim 480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}}{\sum I_{(300 \sim 345 \text{ nm}, 255 \text{ nm})} + \sum I_{(435 \sim 480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}} \quad (4)$$

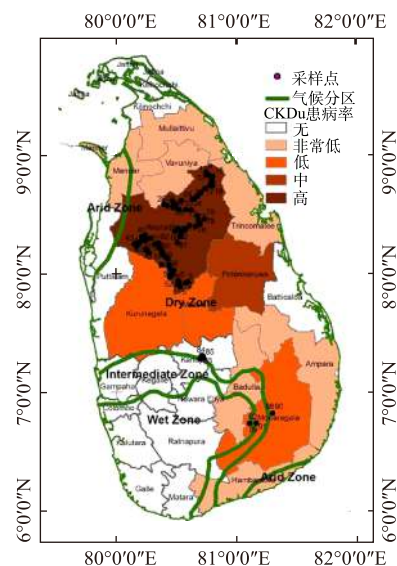
式中: $I_{(450 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}$ 为在发射光波长为 450 nm 和激发光波长 370 nm 的条件下测得的荧光强度; $I_{(500 \text{ nm}, 370 \text{ nm})}$ 为在发射光波长为 500 nm 和激发光波长 370 nm 的条件下测得的荧光强度; $I_{(380 \text{ nm}, 310 \text{ nm})}$ 为在发射光波长为 380 nm 和激发光波长 310 nm 的条件下测得的荧光强度; $\sum I_{(435 \sim 480 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}$ 、 $\sum I_{(300 \sim 345 \text{ nm}, 255 \text{ nm})}$ 为在激发光波长 255 nm, 发射光波长分别为 435~480 nm 和 300~345 nm 的条件下测得的荧光强度的和; $(I_{(420 \sim 435 \text{ nm}, 310 \text{ nm})})_{\max}$ 为发射光波长在 420~435 nm, 激发光波长为 310 nm 条件下测得的最大荧光强度。

2 结果与讨论

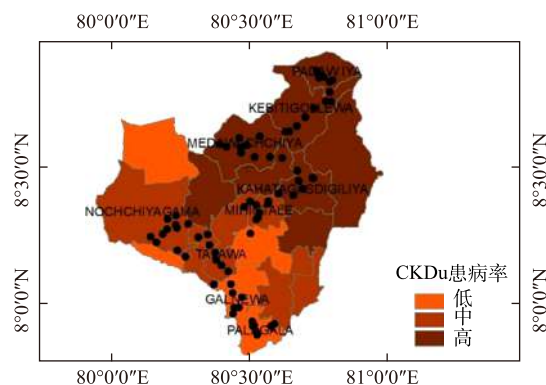
2.1 地下水常规水质

表 2 中的数据表明, 干季水样的电导率、碱度、硬度、F 和其他离子的浓度都明显更高, 主要归结于较低的水量和较高的蒸发速率。Cl⁻ 是最主要的阴离子, 水样中的阴离子浓度呈如下趋势 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$; Na^+ 是最主要的阳离子, 阳离子浓度分布为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。故可得出, 当地地下水水质类型为 Ca-Mg-HCO₃ 型。Nochchiyagama 地区 (43 号采样点) 具有最高的 Cl⁻ 和 Na^+ 浓度, 与电导率结果一致, 表明该地蒸发速率更高。铁的浓度在 2 个季节中差异明显, 湿季 Fe 的浓度显著高于干季。分析其原因: 一是湿季 DOC 浓度的增加, 富里酸、腐殖酸类酸性有机物消耗地下水中的碱度 (见表 2), 促进了岩石或土壤中固态 Fe 的溶解; 二是 Fe 易与 DOM 中的羟基或羧基结合, 形成配位体, 还会促进 Fe 从矿物质态向溶解态转化^[7]。

表 3 展示了湿季不同地区几个典型采样点的地下水水质。数据表明, 大多数样品呈弱碱性, 总盐含量和各种金属浓度存在较大差异, 部分地区地下水存在严重的盐碱危害^[8-9]。研究发现, 各水质指标与 CKDu 发病的风险不存在明显关系。65 号采样点 (HR 区) 电导、碱度、DOC 和硬度最低, 而 43 号采样点 (MR 区) 相应指标最高, 故可见盐含量与 CKDu 致病风险不存在相关性。重金属离子, 如 Al、Mn、Fe、Cu、Zn、As 基本都满足斯里兰卡饮用水标准 (SLS 614-2013) 和 WHO 饮用水标准, 仅 43 号 (MR 区) Fe 超标、37 号 (MR 区) Mn 超标。同时, 大部分地区地下水呈现高氟特



(a) 斯里兰卡CKDu发病率地图与采样点分布



(b) Anuradhapura地区采样点分布

注: 斯里兰卡地图来源于斯里兰卡国家测绘局, 发病率数据来源于斯里兰卡卫生部。

图 1 斯里兰卡 CKDu 发病率地图及采样点位置分布

Fig. 1 CKDu prevalence in Sri Lanka and the location distribution of sampling points

表 2 不同地区干湿季地下水中水化学特性

Table 2 Hydro geochemical data in wet and dry seasons in different zone

区域	数据类型	pH		电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		$\text{K}^+/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{Ca}^{2+}/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{Na}^+/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{Mg}^{2+}/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		碱度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		硬度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
		湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季
HR	最低	6.6	5.7	35.2	147.0	n.d	n.d	5.28	6.63	61.72	10.5	3.85	n.d	11.2	23.9	29.0	37.9
	最高	8.8	8.2	2 080.0	2 250.0	25.3	24.1	73.1	124	430.6	233.6	52.9	74.6	387.0	656.0	525.8	604.5
	平均	7.8	7.2	729.4	872.2	2.0	1.8	42.5	68.2	172.6	71.9	25.4	32.0	242.5	282.2	231.0	280.2
MR	最低	7.2	6.7	149.0	180.0	n.d	n.d	16.7	14.9	6.5	18.8	14.2	2.6	24.4	43.7	32.0	47.9
	最高	8.7	8.6	2 730.0	2 890.0	5.3	5.9	168.6	177.1	73.1	437.4	71.1	86.0	571.0	819.0	637.3	738.8
	平均	7.9	7.4	1 200.3	1 298.1	1.7	1.5	64.4	69.7	59.7	142.4	40.1	42.9	295.4	349.0	285.1	345.3
LR	最低	7.5	6.4	110.1	147.0	n.d	n.d	8.1	7.2	11.78	9.4	3.2	1.8	13.0	21.6	19.1	25.6
	最高	8.2	8.4	1 356.0	1 133.0	31.3	26.4	66.7	95.4	143.1	148.5	54.8	58.5	419.0	391.0	348.1	350.4
	平均	7.8	7.3	664.0	677.6	5.9	2.8	40.2	45.3	48.9	58.6	18.5	22.6	228.6	172.6	208.6	205.8
NR	最低	7.4	6.5	294.0	303.0	0.2	0.3	19.7	23.3	19.7	18.2	10.8	12.2	106.0	94.8	99.1	108.3
	最高	8.0	7.7	669.0	815.0	7.5	7.5	50.1	74.2	50.1	64.6	43.3	54.0	247.5	232.0	250.1	308.0
	平均	7.8	7.1	490.4	565.0	3.1	3.6	37.6	48.1	26.43	30.0	21.2	27.6	156.8	135.4	180.9	233.5
区域	数据类型	$\text{SO}_4^{2-}/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{Cl}^-/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{NO}_3^-/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{NO}_2^-/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{PO}_4^{3-}/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{Fe}/\text{(ng}\cdot\text{mL}^{-1}\text{)}$		$\text{F}^-/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$		$\text{COD}/\text{(mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	
		湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季	湿季	干季
HR	最低	4.3	1.8	7.1	2.5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.3	1.0	0.5	0.7	1.4	1.8
	最高	66.3	53.1	160.7	525.4	4.9	24.7	5.9	0.2	0.6	—	462.4	23.9	5.3	6.0	11.3	8.1
	平均	23.7	19.9	49.6	69.5	—	—	—	—	—	—	168.1	9.7	2.3	2.8	6.4	5.4
MR	最低	7.1	7.5	42.5	2.5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	25.5	7.4	0.6	0.6	3.2	4.3
	最高	97.3	98.5	267.9	489.2	10.3	17.2	4.8	0.7	0.4	n.d	697.3	38.0	5.2	4.7	11.0	10.3
	平均	33.9	31.0	168.4	144.5	—	—	—	—	—	—	224.9	13.9	2.5	2.2	5.5	6.3
LR	最低	7.1	3.9	18.3	4.6	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	73.0	4.6	0.2	0.3	2.5	0.1
	最高	62.6	38.9	103.5	121.2	6.38	15	5.8	0.3	0.7	0.7	220.3	37.2	3.7	3.5	10.0	6.8
	平均	27.3	16.7	41.6	44.3	—	—	—	—	—	—	146.1	12.1	2.1	2.4	6.2	3.9
NR	最低	6.5	6.0	7.9	6.6	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	66.7	7.6	0.7	0.5	2.9	3.0
	最高	90.9	82.9	37.7	85.8	n.d	17.9	n.d	n.d	0.3	n.d	221.0	15.7	3.3	2.8	5.5	7.1
	平均	27.9	27	27.9	36.4	—	—	—	—	—	—	142.9	10.1	2.0	1.5	3.7	4.2

注: n.d. 为未检出, “—”为未计算。

征(见图 2), 研究区域内 F 浓度为 $0.2\sim 6.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最高的浓度 ($6.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 出现在 Kahatagasdigiliya 地区 (HR 区), 而 F 浓度最低的是 Galanewa 地区 (LR 区)。从表 3 可以发现, 37、23、19、58 号 (MR、CR、NR、HR 区) F 浓度分布为 0.63 、 5.31 、 2.38 和 $0.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这表明 CKDu 发病的风险与 F 浓度不存在显著的相关关系。但 HR 区干湿季的 F 平均浓度为 2.3 和 $2.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NR 区干湿季的 F 平均浓度为 2.0 和 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, F 平均浓度随着各地区的发病风险的升高而增加, 表明 F 可能是致病的一个潜在风险。同时, CKDu 病区的 F 超标率达 80% , 是斯里兰卡 CKDu 病区地下水中的重要问题。整体而言, 常规指标与地区 CKDu 发病风险不存在显著的相关关系, 但 CKDu 地区地下水一般呈现高 F 浓度与高硬度的特征。因此, 地下水中 F 与硬度的去除是当地饮用水安全保障中需要重点关注的问题。

表 3 湿季典型地下水常规指标和金属含量

Table 3 Water quality and concentration of metals in groundwater in wet season

采样 点	区域	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	碱度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	F/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Al/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Mn/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Fe/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Cu/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Zn/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	As/ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)
1	LR	8.0	1 143	411.0	10.0	332.6	2.4	n.d	0.3	147.5	3.7	6.7	1.7
4	LR	7.5	259.0	48.4	7.6	52.9	3.7	91.8	0.5	82.5	1.8	4.4	1.4
7	LR	7.6	582.0	168.5	9.4	243.3	3.2	0.0	0.2	180.5	2.4	4.1	0.8
8	LR	7.6	153.0	25.1	6.0	43.0	2.9	2.1	0.3	n.d	0.3	3.8	0.2
9	MR	7.8	544.0	124.0	4.9	144.3	4.0	0.9	0.5	86.8	2.1	7.4	0.7
32	MR	8.7	1 981.0	571.0	11.0	169.9	5.2	0.3	0.1	25.5	11.8	6.1	4.3
37	MR	8.0	1 440.0	232.5	6.4	332.7	0.6	2.3	145.2	278.5	5.3	8.2	4.0
43	MR	7.4	2 350.0	157.0	6.2	637.3	1.8	n.d	0.4	697.3	6.0	6.5	6.8
46	MR	7.5	776.0	259.5	4.0	265.4	1.8	n.d	0.3	245.1	1.6	6.3	0.9
58	HR	8.1	477.0	183.0	11.0	202.2	0.8	3.2	0.5	117.5	2.8	3.9	1.0
59	HR	7.9	1 050.0	378.5	10.2	336.3	2.8	n.d	1.1	181.4	3.0	6.3	1.2
65	HR	7.6	123.0	11.2	3.3	29.0	4.8	1.9	0.6	n.d	0.9	7.0	0.1
83	HR	7.7	600.0	193.5	4.0	214.4	1.0	n.d	0.1	130.7	1.4	11.7	0.5
19	NR	7.5	668.0	158.5	9.7	211.5	2.4	0.9	76.5	166.7	51.1	21.5	0.4
23	CR	7.8	2 080.0	266.0	5.0	525.8	5.3	2.0	0.4	462.4	7.6	10.1	5.6
国标		6.5~8.5	—	200.0	—	250.0	1.0	200.0	100.0	300.0	—	3 000.0	10.0
WHO		6.5~8.5	—	—	—	—	1.5	—	—	—	2 000.0	—	10.0

注：n.d. 为未检出，“—”为标准未涉及。

2.2 DOM 特征

地下水中的 DOM 可能是 CKDu 的重要影响因素^[1]，且 DOM 易与无机离子相互作用，从而改变其赋存状态和生物可利用性。由于斯里兰卡 CKDu 病区地下水的硬度较高，研究 DOM 的组成和特征具有重要意义。在 CKDu 病区(HR、LR 和 NR)，DOC 为 1.35~2.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；而在 CR 区，DOC 为 1.37~1.62 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此，非病区与病区 DOC 基本处于同一水平，但病区 DOM 分布范围相对较宽。干季 DOC 高于湿季，主要原因可能是蒸发浓缩作用，但 LR 区干季 DOC 显著低于湿季。

采用3DEEM 和PARAFAC 分析发现(见图3)，斯里兰卡 CKDu 的 LR、MR、HR 地区地下水有机物主要分为 2 个组分。湿季时，HR 区 DOM 主要组成为类富里酸和类腐殖酸(见表 4)；MR 区 DOM 主要组成为类富里酸和微生物代谢产物^[10]；HR 区 DOM 组成与强度与 LR 区基本相同，组分 2 有 2 个激发光强度，主要为多环芳烃类腐殖酸和少量的类富里酸。干季时，3 个区域的 DOM 组成基本相同，主要为类腐殖质和类蛋白质。但干季和湿季的 DOM 组成存在显著差异：1)LR 和 HR 区干湿季组分 1 的发射波长相同，但干季分为 2 个激发峰，分别出现红移和蓝移，即腐殖质类物质变为富里酸和多环芳烃类腐殖酸，分子质量增

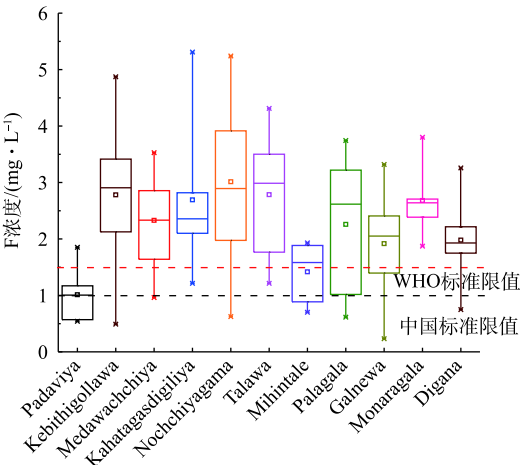


图 2 斯里兰卡湿季地下水中 F 分布特征

Fig. 2 Fluoride concentration in groundwater in wet season

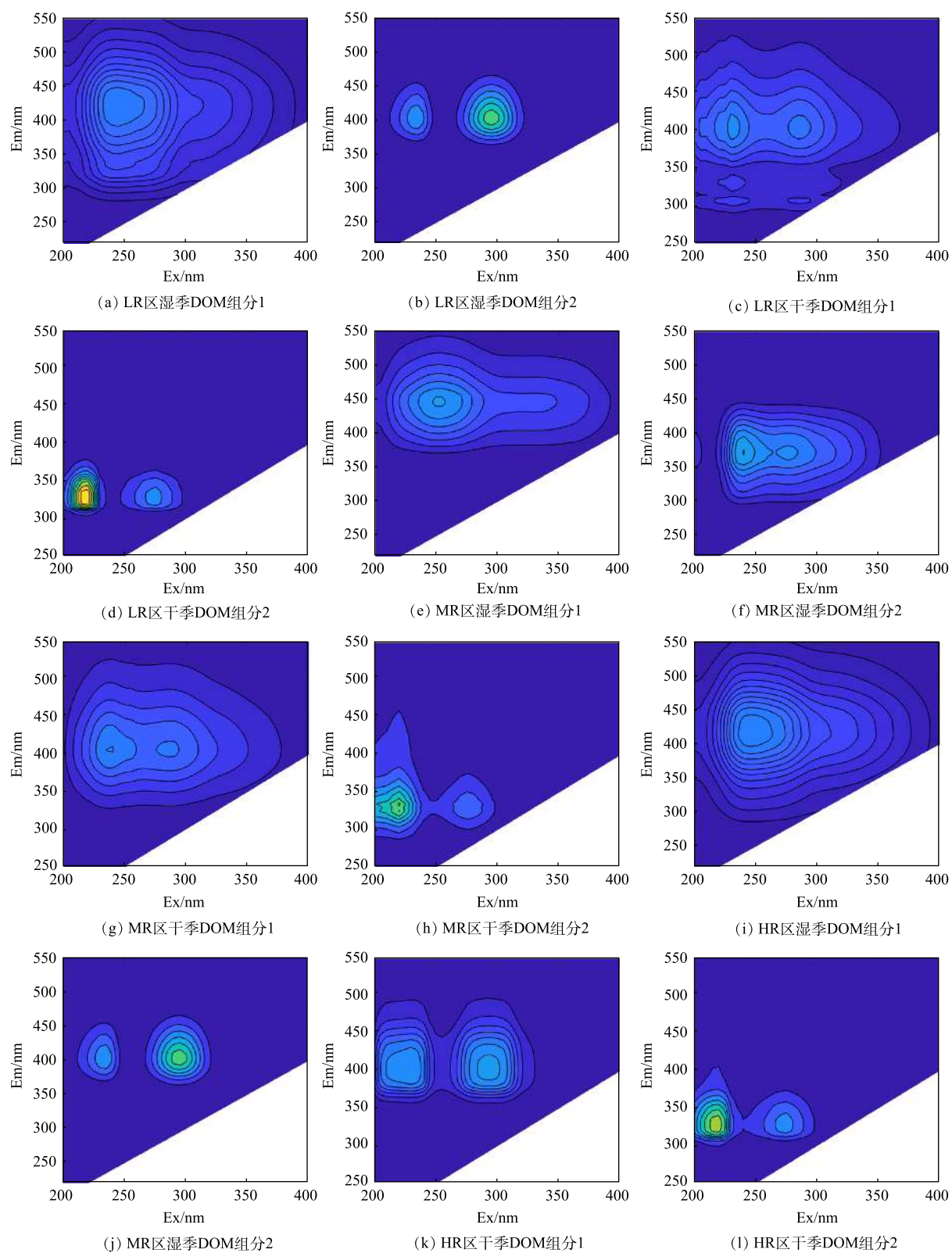


图3 LR、MR和HR区地下水DOM组成

Fig. 3 DOM composition of groundwater from LR, MR, HR areas

表 4 不同地区地下水 DOM 荧光峰、组成及荧光指数

Table 4 DOM fluorescence peaks, composition and fluorescence indexes of groundwater from different areas.

季节	区域	组分1		组分2			FI 370	HIX	BIX
		峰位置(Ex/Em)	物质	峰位置1(Ex/Em)	峰位置2(Ex/Em)	物质			
湿季	LR	250/425	类富里酸	230/400	290/400	类腐殖酸	1.973±0.162	1.024±0.131	0.616±0.164
	MR	250/450	类富里酸	240/375	275/375	溶解性微生物代谢产物	1.958±0.090	1.012±0.077	0.710±0.070
	HR	250/425	类富里酸	230/400	290/400	类腐殖酸	1.905±0.129	1.030±0.128	0.653±0.101
	NR	—	—	—	—	—	1.975±0.134	1.036±0.062	0.647±0.232
	CR	—	—	—	—	—	1.989±0.198	1.087±0.089	0.538±0.142
干季	LR	225/400	290/400 类富里酸	220/325	275/325	类蛋白质	1.983±0.123	1.151±0.225	0.477±0.242
	MR	230/400	280/400 类富里酸	220/325	275/325	类蛋白质	2.033±0.166	1.125±0.221	0.599±0.097
	HR	225/400	290/400 类富里酸	220/325	275/325	类蛋白质	2.022±0.189	1.126±0.384	0.384±0.213
	NR	—	—	—	—	—	2.048±0.125	1.071±0.068	0.673±0.139
	CR	—	—	—	—	—	2.060±0.169	1.192±0.170	0.550±0.135

加；2)干季 MR 区组分 1 也分为 2 个激发峰，主要是富里酸和腐殖酸类，但激发波长比 LR 和 HR 区高，即腐殖酸含量更高且相对分子质量更大；3)干季 LR、MR 和 HR 区有机物组分 2 相同，主要是蛋白质类，分解为 2 个激发峰，220/325 nm (Ex/Em) 荧光峰为小分子络氨酸/色氨酸，275/325 nm(Ex/Em) 荧光峰为络氨酸/色氨酸类蛋白，组分 2 浓度大小为 LR>HR>MR。这是由于 LR 区的微生物可利用性较高，在干季高温条件下，可生物利用的 DOM 发生转化，故小分子的蛋白质和氨基酸浓度增加。

FI370 主要用于评价水中腐殖质类物质的来源。斯里兰卡 CKDu 病区干湿季的地下水 FI370 为 1.905~2.060，表明主要为内源性 DOM，来源于细菌或藻类的胞外释放及渗出液。干季 FI 指数略高于湿季 (表 4)，表明有机物芳香性更高，与图 3 结果一致。BIX 指标表征微生物活性的 DOM 来源，地下水中 BIX 指数都大于 1，表明有机物主要是微生物和细菌引起的自生源。湿季 BIX 指数略高于干季，表明湿季微生物活性更高 (温度较高)。内源 DOM 占比较高，与 FI 指数结果一致。MR 区湿季 BIX 指数 (0.71) 最高，故其 DOM 组成与其他区域存在明显差异，溶解性微生物代谢产物 (soluble microbial products, SMP) 是主要的组成之一。在干季时，MR 区的 BIX 指数为 0.599，也是病区中最高的。不管是干季还是湿季，NR 区和 CR 区的地下水 FI 指数都略高于病区，而 BIX 指数略高，表明非病区的微生物活性更高。这是由于该地区的 DOM 可生物利用性更高。HIX 指数表征有机物的腐熟程度，样品的 HIX 指数都小于 1，腐熟化程度较低，这是因为 DOM 受微生物的影响较大所导致。干季时，LR 和 HR 区的 HIX 指数分别为 0.477 和 0.384，表明干季时 DOM 腐熟化程度非常低，自生源特征明显。

PARAFAC 分析表明 DOM 在干湿季及不同风险区存在显著的差异，主要原因是微生物的作用。因此，生物可利用性的差异可能是不同地区 DOM 的主要差异，也可能是 CKDu 致病的一个潜在原因。因此，采用 COD_{Mn} 表征水中不稳定易被微生物利用的有机物，发现病区和非病区 COD_{Mn} 也不存在显著差异，且一般干季的 COD_{Mn} 浓度低于湿季。这是由于干季高温条件下，可生物利用的有机物被降解。但 CR 区干湿季 COD_{Mn} 差异最大 (相差 0.9 mg·L⁻¹)，其 DOC 差异仅为 0.25 mg·L⁻¹，故可推断 CR 区可生物利用的有机物在干湿季发生了显著变化。进一步地，采用 COD_{Mn}/DOC 指示水中有机物的生物可利用性。高风险区的 COD_{Mn} 较稳定，干湿季 COD_{Mn}/DOC 变化仅为 0.02；LR 和 NR 区 COD_{Mn}/DOC 在干湿季变化分别为 0.05 和 0.12；而 CR 区干湿季节 COD_{Mn}/DOC 变化为

0.48。因此,不同地区地下水有机物中可生物利用性:HR<LR<NR<CR,HR区有机物最稳定。同时,HR区SUVA为 $(3.29\pm 0.44)\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$,远高于其他区域,表明病区地下水中有机物芳香性更高。而水中SUVA的大小比较为HR>LR>NR>CR(见表5),故地下水中DOC的芳香性与CKDu发病率存在一定的相关性。

表5 地下水有机物指标
Table 5 DOM concentration in groundwater

地区	DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD _{Mn} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD _{Mn} /DOC	UVA ₂₅₄ /cm ⁻¹	SUVA/($\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$)
HR区湿季	1.68±0.69	1.12±0.42	0.60±0.19	0.031±0.023	3.29±7.44
HR区干季	2.02±1.60	1.26±1.23	0.58±0.17	0.044±0.055	1.91±0.45
LR区湿季	2.08±0.74	1.32±0.58	0.65±0.13	0.034±0.021	1.49±0.42
LR区干季	1.35±0.17	0.92±0.24	0.70±0.19	0.022±0.004	1.66±0.21
NR区湿季	1.54±0.28	0.95±0.22	0.61±0.11	0.019±0.007	1.25±0.33
NR区干季	1.87±0.36	1.43±0.69	0.73±0.23	0.037±0.016	1.92±0.54
CR区湿季	1.37±0.28	0.59±0.31	0.41±0.17	0.014±0.002	1.05±0.10
CR区干季	1.62±0.65	1.49±0.85	0.89±0.35	0.016±0.018	0.78±0.61

进一步分析当地地下水中有机物的分子质量分布发现,HR区地下水中有机物分子质量分布更广,表明HR区有机物组成更复杂(见图4)。同时,HR区地下水中未出现分子质量低于500 Da的小分子,但分子质量大于2500 Da处有2个显著的吸收峰,且整体吸光度显著高于其他区域,即该区DOM浓度及分子量较高,这也是该地区DOM微生物可利用性较低的关键原因。4个地区低分子区基本相同,表明低分子区有机物含量基本相同,低分子区主要为微生物代谢产物和小分子蛋白。1000~1800 Da的中分子区是当地地下水中主要组成,这部分有机物主要为富里酸类(Fulvic acid, FA)及难生物利用的代谢产物^[11],因此病区的UV₂₅₄强度明显高于CR区。高分子区(分子质量大于1800 Da)主要是多糖或大分子腐殖质类等疏水性有机物^[11-12],因此当地地下水中DOM的疏水性为HR>LR/MR>CR。综上,地下水中DOM的分子量、疏水性、浓度、微生物可利用性随发病率升高而升高,可能是CKDu致病的一个重要原因。

2.3 斯里兰卡地下水源饮用水安全保障方案

通过以上分析可知,斯里兰卡地下水中硬度、F和DOM及其相互作用是水质的主要问题。尽管硬度和氟与致病趋势无显著相关性,但HR区F浓度、DOM的组成及稳定性相对略高,其相互结合很可能是CKDu的重要致病原因^[13]。目前,斯里兰卡国内由政府或私人机构建设了许多反渗透(reverse osmosis, RO)水站为居民提供饮用水。水站出售饮用水的价格不一,私人运营的水站价格更高。同时,由于RO对矿物离子的完全截留,导致饮用水口感不佳,当地居民对此的接受度较低^[14]。加上在全球范围内对饮用RO产水对人体健康的影响尚不明确。因此,为保障斯里兰卡病区的地下水源饮用水的安全供给,结合当地的经济发展水平,提出采用纳滤(nanofiltration, NF)作为

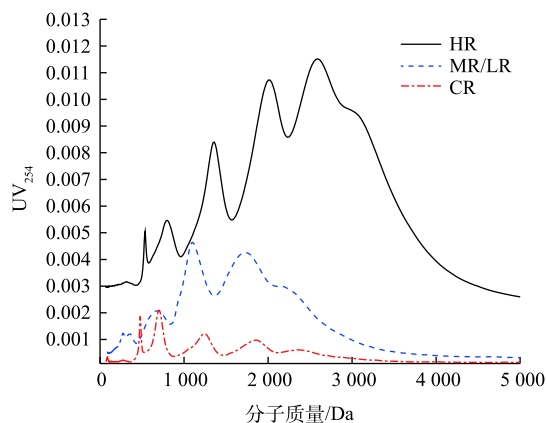


图4 地下水中DOM分子质量分布

Fig. 4 Molecular weight distribution of DOM in groundwater

地下水深度处理工艺, 实现主要污染物质的去除。同时, 为保障膜过程的稳定运行, 减缓膜污染, 提出采用活性炭吸附与离子交换作为预处理工艺, 部分去除水中的有机污染物、无机污染物和微生物污染物(见 图 5)。多介质过滤器中安装活性炭和阴离子交换树脂, 以去除水中有机物和 F; 软化主要采用阳离子交换树脂, 以降低硬度, 从而减轻后续 NF 段的膜污染; 最后采用 NF 进行深度处理, 处理后采用紫外和臭氧 2 种方式相结合进行消毒, 以保障饮用水的水质安全。本方案设计处理量为 $20 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 出水水质要求达到斯里兰卡饮用水水质标准 (SLS 614-2013)。

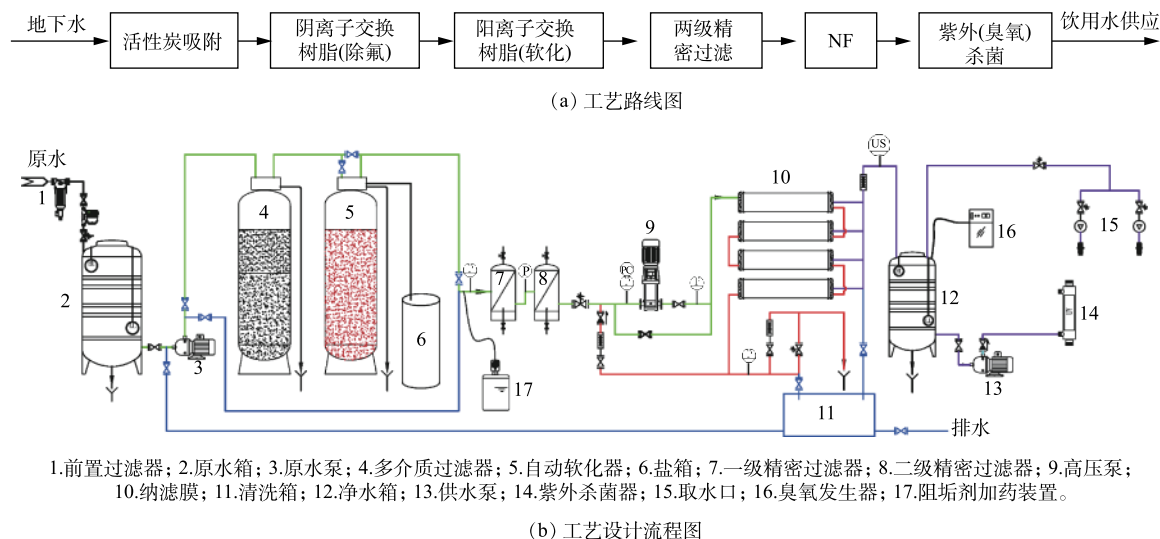


图 5 斯里兰卡地下水处理 NF 工艺路线与设计流程图

Fig. 5 Diagram of NF technology for groundwater treatment in Sri Lanka

3 结论

1) 斯里兰卡 CKDu 病区地下水都呈 Ca-Mg-HCO_3 型。地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度较高, 主要的阴离子为 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。湿季地下水中 DOM 浓度高, 促进 Fe 浓度显著增加。硬度和 F 的超标率较高, DOM 较高且受季节影响较大, 硬度、F 和 DOM 是地下水的主要问题。

2) 斯里兰卡 CKDu 病区地下水中 DOM 主要为自生源, 芳香性和腐熟化程度较低, 主要为富里酸、腐殖酸和小分子蛋白质类物质。干季高温条件下 DOM 中可生物利用部分发生分解, 干季地下水中腐殖质分解成富里酸和多环芳烃类腐殖酸, 蛋白质分解成小分子蛋白和氨基酸, 小分子络氨酸/赖氨酸的浓度增加。MR 区 DOM 与其他区域存在显著差异, 湿季时主要为类富里酸和浮游植物产生的蛋白质类, 主要原因是其湿季时微生物活性较高; 干季时腐殖酸含量更高且相对分子质量更大。

3) 斯里兰卡 CKDu 病区地下水中常规指标与发病率无显著相关性, 但 F 浓度、DOM 芳香性、疏水性、稳定性与组成复杂度随 CKDu 发病风险提高而增加, 有机无机组成的耦合可能是发病率升高的重要原因。硬度、F 和有机物是斯里兰卡 CKDu 病区地下水源饮用水安全保障的重要影响因素。

4) 根据斯里兰卡 CKDu 病区地下水水质特征, 设计了“活性炭吸附-阴离子交换除氟-阳离子交换软化-NF-臭氧/紫外消毒”深度处理地下水的工艺, 以期当地提供安全的饮用水保障。

参考文献

- [1] FERNANDO W, NANAYAKKARA N, GUNARATHNE L, et al. Serum and urine fluoride levels in populations of high

- environmental fluoride exposure with endemic CKDu: A case-control study from Sri Lanka[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(6): 1947-1504.
- [2] WIMALAWANSA S J. The role of ions, heavy metals, fluoride, and agrochemicals: Critical evaluation of potential aetiological factors of chronic kidney disease of multifactorial origin (CKDmfo/CKDu) and recommendations for its eradication[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(3): 639-678.
- [3] 陈飞, 周昀, 张瑶, 等. 三维荧光结合平行因子法在城市自来水监测中的应用[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7375-7379.
- [4] 聂明华, 刘慧慧, 熊小英, 等. 南昌市湖泊水体中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1929-1938.
- [5] MORADI S, SAWADE E, ARYAL R, et al. Tracking changes in organic matter during nitrification using fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy coupled with parallel factor analysis (FEEM/PARAFAC)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 1522-1528.
- [6] ZHENG L, YU D, WANG G, et al. Characteristics and formation mechanism of membrane fouling in a full-scale RO wastewater reclamation process: Membrane autopsy and fouling characterization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 843-856.
- [7] HAKALA J A, FIMMEN R L, CHIN Y P, et al. Assessment of the geochemical reactivity of Fe-DOM complexes in wetland sediment pore waters using a nitroaromatic probe compound[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(5): 1382-1393.
- [8] COORAY T, WEI Y, ZHONG H, et al. Assessment of groundwater quality in CKDu affected areas of Sri Lanka: Implications for drinking water treatment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(10): 1698.
- [9] THILAKERATHNE A, SCHÜTH C, CHANDRAJITH R. The impact of hydrogeological settings on geochemical evolution of groundwater in karstified limestone aquifer basin in northwest Sri Lanka[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(12): 8061-8073.
- [10] 蔡文良, 许晓毅, 杜炯, 等. 嘉陵江重庆段DOM三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(3): 276-281.
- [11] WONG S, HANNA J V, KING S, et al. Fractionation of natural organic matter in drinking water and characterization by ¹³C cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy and size exclusion chromatography[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3497-503.
- [12] TANG F, HU H Y, SUN L J, et al. Fouling characteristics of reverse osmosis membranes at different positions of a full-scale plant for municipal wastewater reclamation[J]. *Water Research*, 2016, 90: 329-336.
- [13] MAKEHELWALA M, WEI Y, WERAGODA S, et al. Characterization of dissolved organic carbon in shallow groundwater of chronic kidney disease affected regions in Sri Lanka[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660: 865-875.
- [14] JAYASUMANA C, RANASINGHE O, RANASINGHE S, et al. Reverse osmosis plant maintenance and efficacy in chronic kidney disease endemic region in Sri Lanka[J]. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2016, 21: 591-596.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Critical challenges and solutions on ground drinking water in chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu) affected regions in Sri Lanka

ZHENG Libing^{1,2,3}, COORAY Titus^{2,3}, ZHONG Hui^{1,2,3}, WERAGODA Sujithra⁴, WEERASOORIYAE Rohan⁵, MAKEHELWALA Madhubhashini^{2,3}, WEI Yuansong^{1,2,3,*}

1. CAS-TWAS Center of Excellence for Water and Environmental, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

4. National Water Supply and Drainage Board, Katugastota 20800, Sri Lanka

5. National Institute of Fundamental Studies, Kandy 20000, Sri Lanka

*Corresponding author, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

Abstract Chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu) has been a key livelihood issue in Sri Lanka for years, and the dissolved contaminants in ground drinking water source was regarded as the main potential contributor. In this study, the hydrochemical characteristics and dissolved organic matters (DOM) properties of groundwater in several areas in Sri Lanka were investigated in terms of high, low, none CKDu prevalence (referred to as HR, LR, NR, respectively, hereafter), with a no CKDu areas set as control (CR). The investigated groundwater mainly exhibited a Ca-Mg-HCO₃ type with high Ca²⁺ and Mg²⁺, hardness, and F⁻, which were the main problems affecting safe water supply. The bio-availability of DOM showed a tendency of HR<LR<NR<CR, while DOM in HR also has highest aromaticity with a SUVA of (3.29±0.44) L·(mg·m)⁻¹. The DOM was main endogenous-sourced and showed low aromaticity and maturity, fulvic acid, humic acid, and protein were main components. DOM has high concentration in wet season, and Fe concentration increase. Bioactivity was higher in dry season, humics and proteins degradation happened and tyrosine and lysine presenting high concentration. No significant difference was found in DOM between CKDu related areas and control area, and it can be inferred that the interaction between inorganic and organic matters, which influence the speciation and bio-availability, can be the reason for CKDu. Adsorption-ion exchange- NF-disinfection coupled technology was designed for groundwater treatment for DOM, F and hardness control. This work systematically analyzed the water quality in CKDu region in Sri Lanka and offer an effective groundwater treatment strategy for safeguarding drinking water supply in Sri Lanka.

Keywords chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu); dissolved organic matter (DOM); hardness; fluorine; groundwater; nanofiltration