

溴离子对预氯化 and 常规水处理工艺中消毒副产物的影响^①

牛志广¹, 张玉彬¹, 吕志伟¹, 张颖², 孙媛媛³

1. 天津大学海洋科学与技术学院, 天津 300072; 2. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071;
3. 山东水利勘测设计院, 济南 250000

摘要: 为了解低质量浓度溴离子对饮用水中消毒副产物的影响, 以天津市某给水厂的水源水作为实验对象, 模拟整个给水处理厂工艺流程, 研究了溴离子质量浓度对预氯化 and 混凝沉淀、过滤、消毒等水处理工艺出水中受管制的三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 质量浓度变化的影响, 并分析了溴离子质量浓度 ($50 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 对不同水处理工艺中溴在 THMs 和 HAAs 中分配的影响。结果表明: 随着溴离子质量浓度的增加, 各工艺出水中的溴代三卤甲烷和总 THMs 的质量浓度均有一定程度的上升, 三氯甲烷质量浓度则有所下降; 二溴乙酸、一溴乙酸的质量浓度也有不同程度的升高, 一氯乙酸质量浓度基本保持不变, 二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA) 质量浓度逐渐下降, 且各工艺出水中的 DCAA 和 TCAA 质量浓度均远高于其余几种 HAAs 的质量浓度; 各工艺出水中 THMs 和 HAAs 的溴结合因子均升高。但是在本文设定的溴离子质量浓度变化范围内, 各工艺中溴在 THMs 和 HAAs 中分配的比例分别为 $72\% \sim 79\%$ 和 $21\% \sim 28\%$, 表明溴离子在低质量浓度情况下, 对溴在 THMs 和 HAAs 中分配影响不大, 且仅预氯化 and 消毒改变了氯代和溴代消毒副产物的比例。

关键词: 溴离子; 三卤甲烷; 卤乙酸; 预氯化; 溴结合因子; 水处理工艺

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)01-0109-09

氯消毒是一种十分常见的消毒方式, 也是目前世界上使用最广泛的一种饮用水消毒方式^[1-3], 美国自来水厂中约有 94.5% 采用氯消毒^[4], 我国约有 99.5% 以上水厂采用氯消毒^[5]。但是, 氯在消毒过程中会与水中的天然有机物反应产生消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs), 目前在饮用水中检出的消毒副产物中, 卤乙酸 (haloacetic acids, HAAs) 和三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 的含量最高^[6-9], 大约占总卤代 DBPs 的 25% ^[10]。许多研究人员通过实验证明, DBPs 对动物和人类会造成不同程度的损害, 严重的话还有可能致癌^[2-3,6]。动物实验表明, 4 种 THMs 对大鼠均具有致癌性, 三氯甲烷 (trichloromethane, TCM)、溴仿 (tribromomethane, TBM)、二溴一氯甲烷 (dibromochloromethane, DBCM) 和一溴二氯甲烷 (Bromodichloromethane, BDCM) 分别能够引起大鼠的肝肿瘤、肠肿瘤、和肾肿瘤^[1-2,11]; DBCM 诱导染色体变异或姐妹染色体互换, TBM 诱导姐妹染色体互换^[12]。体外实验表明, 5 种 HAAs 都可以导致细菌发生突变并破坏哺乳动物细胞中的 DNA^[13-16]; 在摄入途径暴露中, 二溴乙酸 (dibromoacetic acid, DBAA)、二氯乙酸 (dichloroacetic acid, DCAA) 和三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA) 会导致肿瘤产生, 一氯乙酸 (Monochloroacetic acid, MCAA)、一溴乙酸 (Monobromoacetic Acid, MBAA) 也有一定的细胞毒性^[17]。在卤代消毒副产物中 (chlorinated disinfection by-products, Cl-DBPs), 氯代三卤甲烷 (Cl-THMs) 和氯代卤乙酸 (Cl-HAAs) 的含量是最高的, 人们对于这两种物质的关注程度也是最高的^[9], 也对其进行了比较充分的

① 收稿日期: 2018-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51308305)、国家重点研发计划 (2016YFC0401108)、教育部新世纪优秀人才支持计划。

作者简介: 牛志广 (1977-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境工程研究。

通信作者: 吕志伟, 助理工程师。

研究^[18]. 但是, 研究发现, 相对于 Cl-DBPs, 虽然溴代消毒副产物(brominated disinfection byproducts, Br-DBPs)的浓度不高, 但毒性更强^[1,7,9,19], 有研究显示, 后者的细胞毒性和基因毒性指数比前者高出近千倍^[20]. THMs 对慢性 CHO 细胞的细胞毒性的排序为 TBM>DBCM>TCM>BDCM, 致诱变潜能的排序是 TBM>BDCM>DBCM^[21]. 5 种 HAAs 的细胞毒性顺序为 MBAA>DBAA>MCAA>DCAA>TCAA, 遗传毒性顺序为 MBAA>MCAA>DBAA>TBA^[22]. 因而 Br-DBPs 也引起了越来越多的关注^[1,9,22-23].

溴离子大多作为一种阴离子广泛存在于各类水体中, 主要来自海水入侵、工业和油田废水^[1,6,11]. 世界范围内各类引用水源中溴离子质量浓度为 2~4 mg·L⁻¹^[24]. 根据对我国不同地区 13 处饮用水水源水质的调查, 溴离子质量浓度为 10~249 μg·L⁻¹, 其中有 8 处高于 50 μg·L⁻¹^[3]. 在对饮用水进行预氯化 and 消毒时, 次氯酸(hypochlorous acid, HOCl)与溴离子迅速发生氧化反应, 生成次溴酸(hypobromous acid, HO-Br), 水中的一些天然物质与 HOBr 也会发生反应, 生成 Br-DBPs, 这一过程改变了水中 DBPs 的组成及比例^[6,11,25-27]. 根据动力学研究的结果显示, 相对于 HOCl 与有机物之间的反应来说, HOBr 的反应速度要更快^[3,6-9], 因此, 溴离子的质量浓度虽然相对于氯的质量浓度要低很多, 但是依然优先生成 Br-DBPs. 在低质量浓度环境下, 溴离子的影响是不可忽视的, 且随着溴离子质量浓度的逐渐升高, DBPs 会逐渐由氯代产物逐渐演变为氯代溴代混合产物, 反应完成之后, 就会完全变为溴代产物^[8-9]. 所以, 有必要对于 Br-DBPs 的控制投入更多的研究.

目前关于消毒副产物的研究主要是 THMs 和 HAAs 中受管制的几种, 而且这几类在常规水处理工艺出水中的浓度最高, 并被列入了容易致癌的清单. 以往的研究大都是在高浓度溴离子条件下针对氯消毒过程所产生的 Br-DBPs^[1,4], 其浓度远高于自然水体中的值, 结果不能表达真实过程. 因此, 本文就受管制的 4 种 THMs 和 5 种 HAAs 进行研究, 主要分析低质量浓度溴离子变化对水处理过程中产生的 THMs, HAAs 质量浓度及其对溴在二者中分配的影响, 以期控制水处理过程中生成的 Br-DBPs 提供依据, 比高质量浓度溴离子的研究具有更强的现实意义.

1 材料与方法

1.1 原水水质

本次实验的水样为天津市某给水厂预加氯之前的原水, 在 2014 年 5 月对水进行 4 次取样, 每周取样一次并进行检测. 常规水质指标见表 1. 由表 1 可以看出, 实验期间原水中氨氮的质量浓度为 0.16~0.23 mg·L⁻¹, 浓度较低, 因此其对氯与 DBPs 反应产生的影响可以忽略不计^[28].

表 1 实验原水水质

水质指标	范围	平均值
温度/℃	24.8~27.4	26.1
pH 值	7.95~8.43	8.22
浊度/NTU	3.29~8.40	5.39
氨氮/mg·L ⁻¹	0.16~0.23	0.18
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.049~0.062	0.058
TOC/mg·L ⁻¹	2.82~3.80	3.43

1.2 处理工艺和运行参数

根据给水厂参数, 对给水工艺进行实验室模拟, 具体可见图 1.

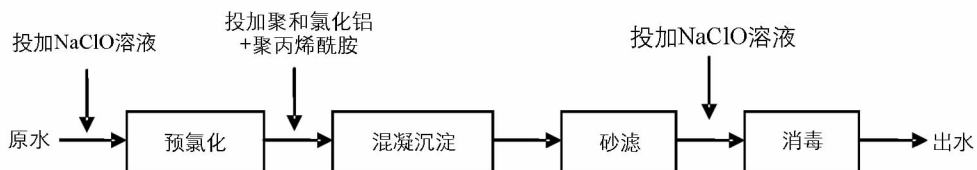


图 1 工艺流程

总流程为: 在预氯化工艺中, 有效投氯量(以次氯酸钠计)为 1.2 mg·L⁻¹, 接触反应 3 min. 用程控混凝实验搅拌机进行混凝实验, 聚合氯化铝(30 mg·L⁻¹)作为混凝剂, 聚丙烯酰胺(0.15 mg·L⁻¹)作为助凝剂. 投加完成之后, 以 300 r·min⁻¹ 的速度搅拌 30 s, 速度梯度(Gradient of velocity, G)为 420 s⁻¹. 絮凝

过程可以分为两个阶段进行, 第一阶段以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌 3 min, $G=165 \text{ s}^{-1}$, 第二阶段以 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌 10 min, $G=32 \text{ s}^{-1}$, 搅拌完成之后, 静置 30 min 即可进行过滤. 选用滤柱高度为 1 000 mm、直径为 50 mm 的有机玻璃滤柱过滤, 滤料选用单层石英砂, 层厚 600 mm, 粒径 0.8~1.2 mm, 承托层则铺设 200 mm 厚的卵石. 采用次氯酸钠进行消毒, 有效投氯量 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 接触反应 30 min.

1.3 实验方法

实验原水等体积分成 4 份, 检测所取原水中的溴离子质量浓度值, 然后分别向原水中投加不同量的溴化钠溶液, 使得原水中溴离子的质量浓度分别达到 50, 100, 150 和 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 投加溴离子后的 2 组原水分别经过图 1 所示工艺流程, 分别取各单元工艺的出水, 并进行各个水质指标的检测, 24 h 内检测完成.

1.4 检测指标及方法

本次需要检测的项目主要有 4 种受管制的 THMs(包括 TCM, BDCM, DMCM, TBM)、受管制的 5 种 HAAs(包括 MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA)和溴离子.

采用配备 μECD 检测器的 Angilent 6890N 气相色谱仪分别对 THMs 和 HAAs 进行检测, 所采用色谱柱均为毛细管色谱柱 HP-5 ($30.0 \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$). THMs 的测定采用改良的 EPA 标准方法 551.1^[29]: 用液液萃取富集水样, 用气相色谱对 THMs 定量检测. 升温程序为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$. HAAs 的测定采用改良的 EPA 方法 552.3^[30]: 萃取剂为甲基叔丁基醚, 酸性条件下, 升温程序为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 7 min, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 之后以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min.

采用配备电导检测器的离子色谱仪 Dinoex ICS-1500 对溴离子进行检测, 所用色谱柱为 AS23 分析柱 + AG23 保护柱. 待测水样首先需要过滤, 滤膜选择 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 厚, 然后将 1 mL 过滤之后的水样滴加到离子色谱进样口中, 进行离子检测.

1.5 质保措施

为确保质量, 实验过程中每批原水样平均分成 2 份做平行样分析, 并且以实验用水作为空白对照, 只接受相对标准偏差低于 10% 的数据, 不符合此要求的重新进行分析.

三卤甲烷和卤乙酸的测定采用外标法. 使用的标准参考物质来自于国家标准物质研究中心, 并且标准参考物质的回收率均在 90% 以上. 标准参考物质不断稀释直到峰值信噪比达到 3, 选择与此对应的 $0.01 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为 4 种 THMs 和 5 种 HAAs 的检测限.

2 结果与讨论

本实验针对不同溴离子质量浓度时 4 种 THMs 和 5 种 HAAs 在不同水处理工艺中的变化进行了研究分析. 根据检测结果, 4 次采样样品的质量浓度变化并不是很大, 所以采取均值分析的方法. 经检测, 溴离子平均质量浓度为 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. THMs 平均质量浓度为 $11.68 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 4 种 THMs 中, TBM 未检测出, TCM, BDCM, DBCM 的平均质量浓度分别为 8.27, 2.29 和 $1.12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. HAAs 的平均质量浓度为 $11.70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA 的平均质量浓度分别为 0.70, 4.22, 4.62, 0.95 和 $1.21 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.1 溴离子浓度对不同水处理工艺中 THMs 生成的影响

图 2 反映了预氯化之后 4 种 THMs 质量浓度随溴离子质量浓度的具体变化. 总体规律是: 在各工艺中 Br-THMs 和 THMs 质量浓度随着溴离子质量浓度的增加呈现不同程度的上升, TCM 则相反, 呈现下降趋势.

在预氯化出水中(图 2a), 各 THMs 都比原水中的质量浓度有不同程度的升高, 这是由于 NaClO 的大量投加, 使得水中 HOCl 质量浓度升高, 其强氧化性有助于 Cl-THMs 和 Br-THMs 的生成. 随着溴离子质量浓度的不断提高, Br-THMs 和 Cl-THMs 质量浓度分别有不同程度的上升和下降, 产生这种现象的原因是, HOCl 将溴离子氧化, 生成了 HOBr , 相较于 HClO , HOBr 具有更快的反应速度和更强的取代性^[2,7,31], 因此 Br-DBPs 能够先于 Cl-DBPs 生成. 又由于有效投氯量一定, 且预氯化反应过程迅速, 在溴离子质量浓度不断增加的情况下, 水中生成的 Br-THMs 质量浓度也在不断增加, 而水中的有效氯不断降低, TCM 的质量浓度也会随之下降; 而由于 HOBr 更易与有机物反应^[7], 使得 Br-THMs 的质量浓度的升高高于 TCM 质量浓度的下降, 最终表现为总 THMs 的质量浓度升高. 变化规律与梅红等^[27]的研究结果类似.

混凝沉淀出水(图 2b)中, 各 THMs 的质量浓度均低于预氯化(图 2a)出水中 THMs 的质量浓度, 这主

要是因为：一方面，混凝工艺降低了卤素与天然有机物之间的反应速率^[7]，在一定反应时间内，使得 THMs 的生成量降低；另一方面，TCM 是 THMs 的主要组分，其为疏水性物质，在混凝沉淀过程中易于被吸附在絮凝体上而去除^[32]。

混凝沉淀出水(图 2c)经过砂滤之后，虽然有极少数 BDCM 和 TBM 的质量浓度略有升高，但由于 TCM 质量浓度下降幅度较大，所以 THMs 的质量浓度有一定程度的下降，主要是因为 THMs 为疏水性物质，随着混凝沉淀，也会有一部分的絮凝体被留在滤柱中；且石英砂的表面也带有一定的电荷，能够吸附部分的 THMs，也能达到一定的 THMs 去除作用^[33]，这与之前的研究结果一致^[32]。

对比图 2c 和图 2d 可以得知，比之砂滤工艺，在消毒过程中因为氯的投加，THMs 的质量浓度大幅度提高，最高达 $69.68 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时，水中溴离子的质量浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，说明氯离子和溴离子质量浓度的适度增加会提高 THMs 的生成量，这与其他研究的结果是一致的^[23]。分别考察 4 种 THMs 的变化可以看出，当溴离子质量浓度分别为 $50, 100, 150, 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，测得水中 TCM 质量浓度有了不同程度的上升，分别上升了 $32.15, 30.48, 28.59, 31.38 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而 BDCM、DBC 和 TBM 在加氯之后的质量浓度与砂滤出水相比，上升幅度并不高，这主要是因为本研究设定的溴离子质量浓度变化范围比较低，Br-DBPs 的生成受到了溴离子质量浓度的限制。这与高浓度溴离子条件下的结论是有很大的区别的^[34]。

另外，由图 2 可知，DBPs 中 TCM 的质量浓度始终高于 3 种 Br-THMs 的质量浓度。造成这种现象主要是本实验旨在研究低质量浓度溴离子变化对于消毒副产物的影响，所以设定的溴离子质量浓度较低，一定程度上限制了 Br-THMs 的生成。有研究表明，当水中溴离子的质量浓度达到一定值时，优势 DBPs 就会发生变化，王昊宇^[34]通过研究证明，溴离子质量浓度在 $200 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化，当溴离子质量浓度增加到 $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，DBC 的生成质量浓度最高，而溴离子的质量浓度为 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，生成质量浓度最高的物质为 TBM。

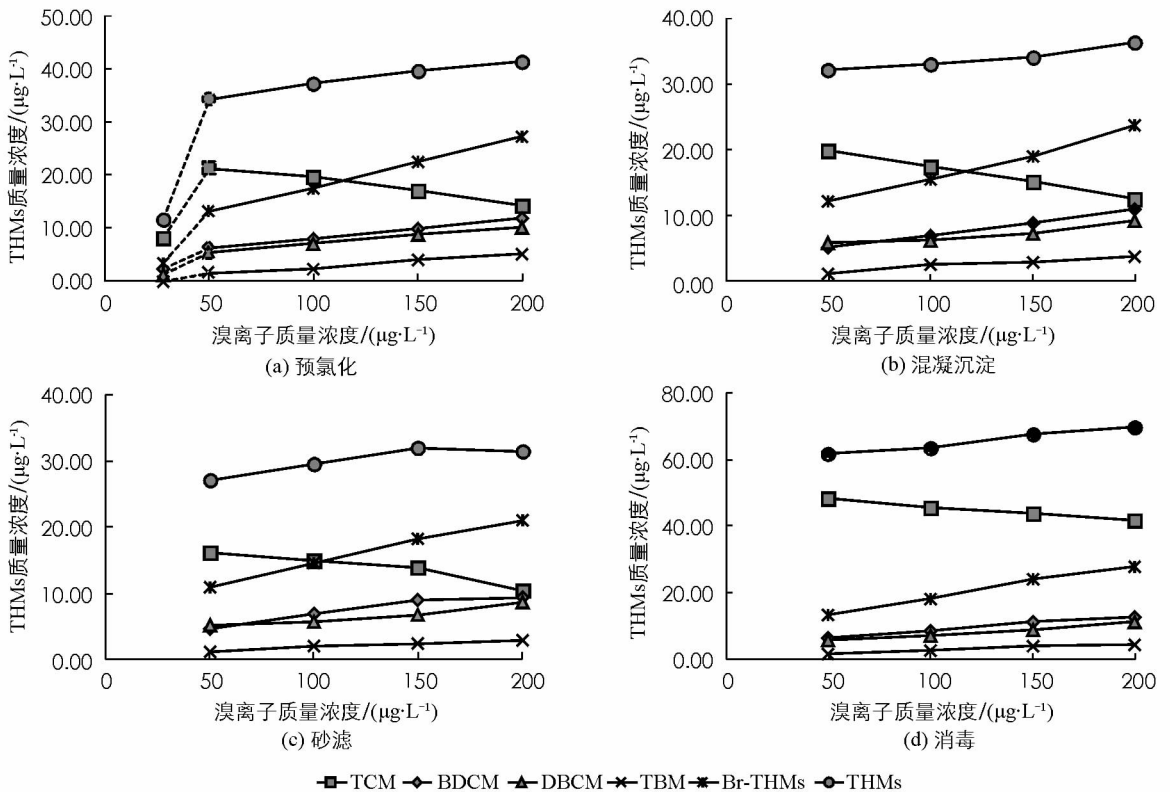


图 2 不同工艺中 THMs 的质量浓度

2.2 溴离子质量浓度对不同水处理工艺中 HAAs 生成的影响

图 3 反映了各工艺出水中 5 种 HAAs 质量浓度随溴离子质量浓度的具体变化。总体规律是：随着溴离子质量浓度的提高，各工艺出水中的 DBAA, MBAA 质量浓度逐渐上升，MCAA 质量浓度基本保持不变，DCAA, TCAA 逐渐下降，且各工艺出水中的 DCAA 和 TCAA 质量浓度均远高于其余几种 HAAs 的质量

浓度, 占据绝对的优势, 这与 Zhang 等^[3]、Bougeard 等^[19]的研究结果一致. 5 种 HAAs 的总量呈现下降趋势, 说明这 5 种 HAAs 在设定的溴离子质量浓度范围内并不是优势物质. 造成这种现象主要是因为 HOBr 比 HOCl 具有更强的取代性^[8, 27], 使 Br-HAAs 生成的优先级高于 Cl-HAAs, 所以表现为随着溴离子质量浓度的不断升高, Br-HAAs 的质量浓度有不同程度的提高, Cl-DBPs 的质量浓度下降或者基本保持不变.

溴离子质量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 也就是未额外加溴离子时, 随着预氯化过程中 NaClO 的大量投加, DBAA, MBAA, DCAA, TCAA 质量浓度都有不同程度的提高(图 3a), 说明由于 HClO 的强氧化性, 其质量浓度的提高有利于 DBPs 的生成.

当溴离子的质量浓度分别为 $50, 100, 150, 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 混凝沉淀工艺出水中 HAAs 的质量浓度分别为 $37.33, 36.12, 35.23, 33.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3b), 其含量均要高出预氯化单元出水中 HAAs 的质量浓度. 这主要是由于 HAAs 的亲水性, 混凝沉淀工艺对其基本没有去除作用^[34]且在此单元内还生成了一部分的 HAAs, 另外, 由于预氯化单元的接触反应时间只有 3 min, 所以还存在残留的氯, 在混凝沉淀工艺中, 残留下来的氯会继续发生反应, 这也是 HAAs 的质量浓度升高的重要因素.

对比图 3b 和图 3c 可知, 当水中溴离子的质量浓度分别为 $50, 100, 150, 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 进行砂滤后, 水中 HAAs 质量浓度均有所下降, 下降值分别为 $2.83, 4.40, 3.67, 2.85 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明砂滤工艺能去除一定的 HAAs, 这与文献中的研究结果一致^[34]. 分别考察图 3c 中 5 种 HAAs 的变化可以看出, 与图 3b 相比, 砂滤工艺出水中 MCAA 和 MBAA 的质量浓度几乎不变, 其他 3 种 HAAs 的质量浓度均有不同程度的下降, 且 DBAA 的下降程度小于 DCAA 和 TCAA.

对比图 3c 和图 3d 可以得知, 相较于砂滤工艺出水, 消毒过程投加氯使得 HAAs 的质量浓度大幅度提升, 在溴离子质量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HAAs 质量浓度达到最高 ($63.80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). 对 5 种不同的 HAAs 变化进行考察, 发现水中溴离子质量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DCAA 和 TCAA 的质量浓度提升最大, 分别达 26.15 和 $31.59 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; MCAA 的质量浓度上升都在 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右; MBAA 的质量浓度提升明显, 出水最大质量浓度达 $5.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; DBAA 的质量浓度较之前并没有大幅度的提升, 出水最大质量浓度为 $6.89 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 这是因为其中大部分的溴离子在前 3 步处理过程中被消耗, 使得在消毒过程时, 可发生取代反应的溴不足, 导致此过程中 DBAA 的生成质量浓度低于 MBAA.

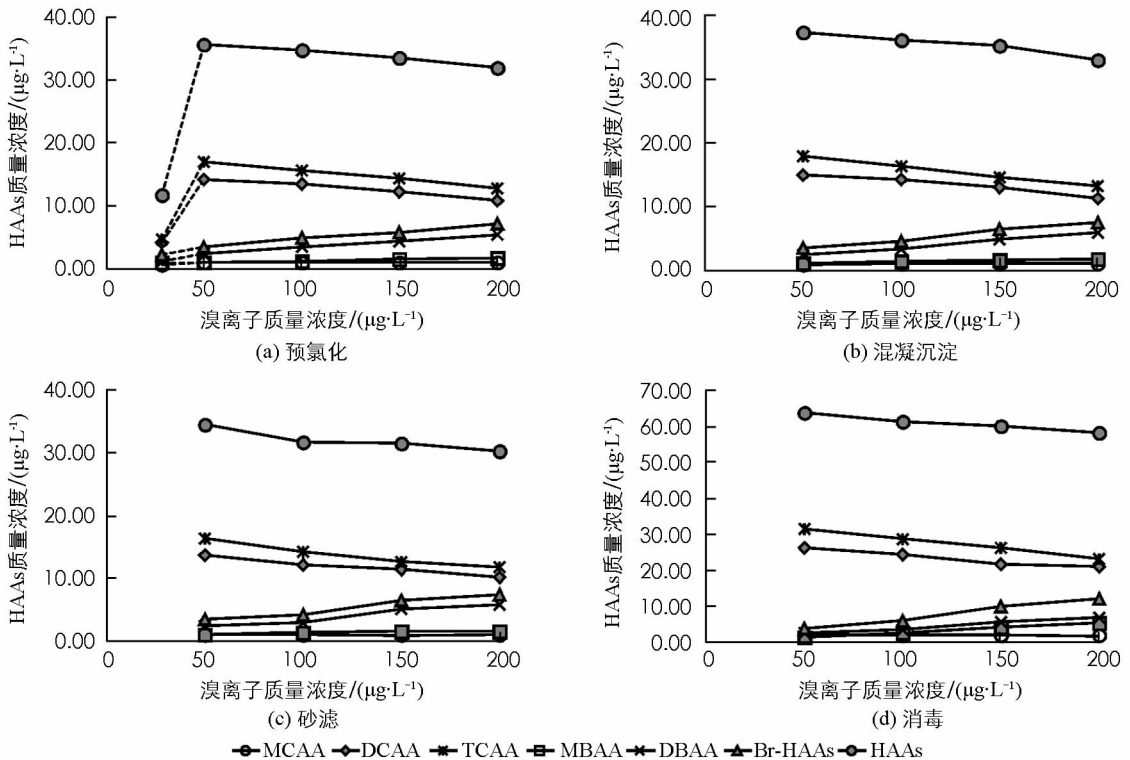


图 3 不同工艺中 HAAs 的质量浓度

2.3 溴离子质量浓度对水处理工艺中 THMs 生成比例的影响

人们通常运用溴结合因子(Bromide Incorporation Factor, BIF)来表示溴对 DBPs 的贡献程度^[35]. 本研究为了进一步分析 Br-THMs 在总 THMs 和 Br-HAAs 在总 HAAs 中所占的比例引进溴结合因子. THMs 和 HAAs 的溴结合因子分别用 $n(\text{THMs})$ 和 $n(\text{HAAs})$ 表示, 其计算公式如下所示:

$$n(\text{THMs}) = \frac{[\text{CHBrCl}_2] + 2[\text{CHBr}_2\text{Cl}] + 3[\text{CHBr}_3]}{\text{THMs}} \quad (1)$$

$$n(\text{HAAs}) = \frac{[\text{MBAA}] + 2[\text{DBAA}]}{\text{HAAs}} \quad (2)$$

式中, THMs 表示的是 THMs 类物质的总和($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HAAs 表示的是 5 种不同 HAAs 物质的和($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

THMs 和 HAAs 的溴结合因子范围分别在(0, 3)和(0, 2), 值越大表示溴对 THMs 或 HAAs 的贡献越大, 反映出 Br-DBPs 所占比例越大^[35]. 本文 THMs 和 HAAs 的溴结合因子在水处理工艺中的变化如图 4 所示.

根据图 4 可知, 当溴离子的质量浓度从 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 各工艺中 THMs 和 HAAs 的溴结合因子均不断升高, 这表明在一定质量浓度范围内, 溴离子质量浓度的增加更有利于 Br-DBPs 的生成, 这与前人的研究结果一致^[27,31,36]. 但是, HAAs 的溴结合因子始终小于 THMs 的溴结合因子, 且与 THMs 相比, 溴离子质量浓度对 $n(\text{HAAs})$ 产生变化的影响程度较小, 这就说明相对于 THMs 来说, HAAs 各组分分配比例受溴离子质量浓度影响更小, 这与孙媛媛等^[37]、Ates 等^[31]的研究结果一致, 这主要是因为溴更易于与 NOM 反应生成 Br-THMs, 且 THMs 前体物比 HAAs 的前体物对于溴离子质量浓度的变化更敏感^[37].

进一步分析各工艺中 THMs 溴结合因子的变化可以发现, 当溴离子质量浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经过预氯化之后 THMs 的溴结合因子由原水中的 0.29 上升到了 0.46, HAAs 的溴结合因子由原水中的 0.23 下降到了 0.12. 而混凝沉淀和砂滤出水中的 THMs 和 HAAs 的溴结合因子与预氯化出水相比基本保持不变, 最后经过消毒工艺之后 THMs 和 HAAs 的溴结合因子分别下降到了 0.24 和 0.08. 由此可见, 在本研究设定的溴离子质量浓度变化范围内, 只有预氯化和消毒工艺可以改变水中 Cl-DBPs 和 Br-DBPs 的生成比例. 出现上述现象是因为: 当氯的投加量一定时, 溴离子质量浓度的增加, 有利于 Br-DBPs 的生成, Br-DBPs 占 DBPs 的比例增加, 表现为溴结合因子增大; 当原水中溴离子质量浓度一定时, 投氯量增加有利于 Br-DBPs 和 Cl-DBPs 的生成, 当投加氯质量浓度较低时, 生成 DBPs 的量一定, 又由于 Br-DBPs 优先生成, 所以 Br-DBPs 占 DBPs 的比重较大, 表现为溴结合因子的提高, 但在消毒过程中, 又向水样中投加了氯, Br-DBPs 和 Cl-DBPs 生成量均增加, 而 Br-DBPs 的生成受到 Br 的限制, 表现为溴结合因子降低. 又由于 Br-THMs 优先于 Br-HAAs 生成, 所以在氯离子质量浓度较低时, HAAs 的溴结合因子降低.

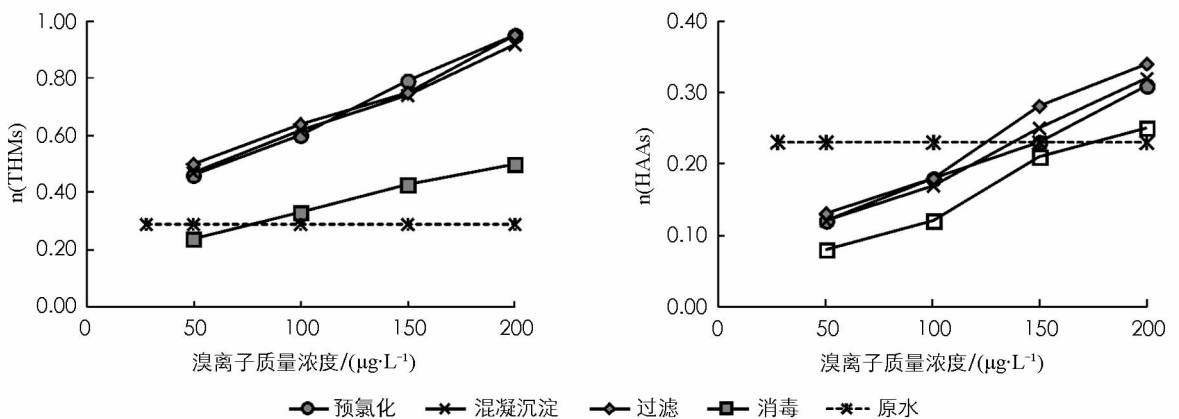


图 4 溴结合因子随溴离子质量浓度的变化

2.4 溴离子质量浓度对溴在 THMs 和 HAAs 中分配的影响

上文主要针对不同溴离子质量浓度时, 考察不同水处理工艺出水中 Br-THMs 和 Br-HAAs 的质量浓

度的变化, 发现原水中溴离子的质量浓度发生变化时, 出水中 Br-DBPs 的量和溴在 DBPs (THMs 和 HAAs) 中的比例都会随之变化。

由图 5 可知, 当水中溴离子质量浓度产生变化时, THMs 和 HAAs 2 组物质中, 溴的分配并没有产生很大的变化, 这一结果说明, 高质量浓度溴离子实验的结果与本次试验的结果存在很大区别^[36]. 溴在 THMs 中的比例为 72%~79%, 在 HAAs 中的比例为 21%~28%. 可见, 溴离子在 THMs 中的比例远高于 HAAs, 这主要是因为溴离子与 NOM 反应生成 Br-THMs 的速率高于 Br-HAAs, Br-THMs 优先生成^[37]. 如图 5a, 在预氯化工艺中, 当溴离子质量浓度发生变化时, THMs 和 HAAs 中溴元素的比例基本保持在 80% 和 20%, 虽然有一定的浮动, 但变化并不明显. 图 5b 显示的是混凝沉淀工艺情况, 当溴离子质量浓度在 50~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化时, 溴在 HAAs 中的比例由 23% 增加到 27%. 产生这些现象是因为, 当水中溴过多时, 余溴会与其他有机物发生化学反应, 生成 Br-HAAs 和 Br-THMs, 且混凝工艺中 Br-HAAs 的去除不明显, 使得 HAAs 中 Br 的比例升高. 图 5c 显示的是砂滤工艺中的现象, 在 HAAs 中, 溴的比例基本保持在 27%, 这与混凝沉淀工艺相比, 有一定上升, 主要原因是 Br-THMs 在砂滤工艺中的去除率更高. 图 5d 表示的是在消毒工艺中, 当水中溴离子的质量浓度增加时, 溴在 THMs 中的比例逐渐降低, 由 76% 下降至 71%. 这主要是因为, 在消毒工艺出水中, 溴离子和氯离子质量浓度都较高, 且反应时间较长 (30 min), MBAA 生成量大幅度提高, 最终表现为 Br-HAAs 比例的提高, 而在预氯化出水中 (图 5a) 由于反应时间短 (3 min), 所以规律并不明显. 其根本原因是随着反应进行, THMs 的前体有机物下降, 使得溴与 HAAs 的反应速度加快, 最终导致 Br-HAAs 的比例上升。

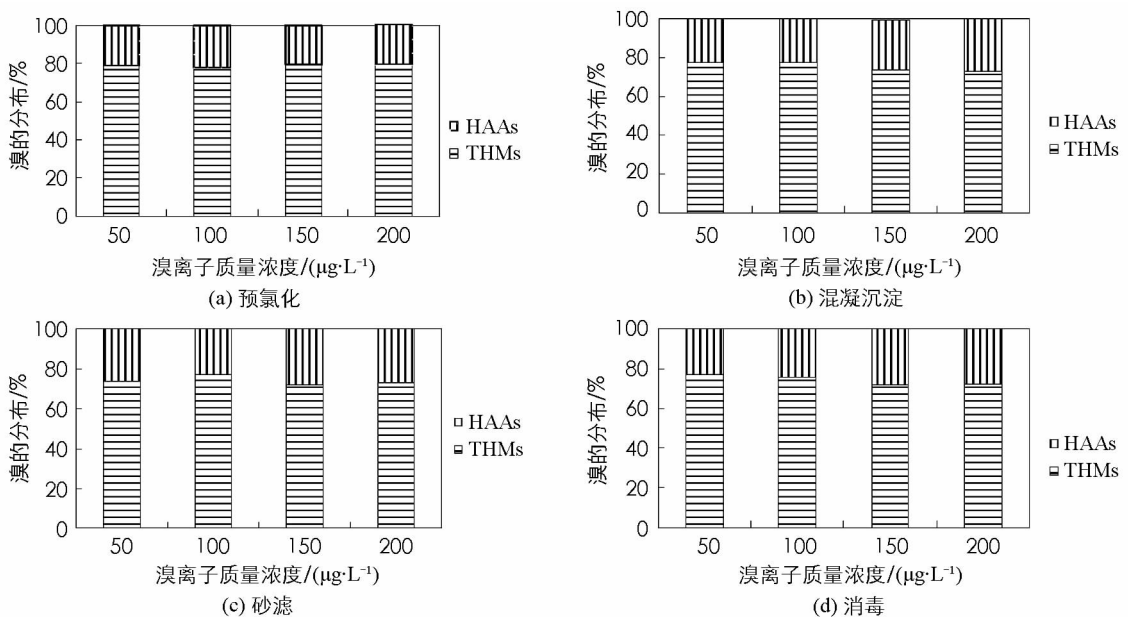


图 5 溴在 THMs 和 HAAs 中的分配比例随溴离子质量浓度的变化

3 结 论

(1) 在水处理工艺中, 当溴离子质量浓度范围为 50~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着溴离子质量浓度的逐渐增加, Br-THMs 和总 THMs 的质量浓度也会随之增加, Cl-THMs 则呈下降趋势, n(THMs) 升高。

(2) 在水处理工艺中, 溴离子质量浓度范围为 50~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着溴离子质量浓度的增加, Br-HAAs 的生成质量浓度逐步增加, 5 种 HAAs 的生成质量浓度逐步下降, DBAA 的生成质量浓度逐步增加, 而 DCAA 和 TCAA 的质量浓度会随之下降, n(HAAs) 升高。

(3) 在预氯化、混凝沉淀、砂滤和消毒过程中, 只有预氯化 and 消毒工艺能明显改变水中 Br-DBPs 和 Cl-DBPs 的比例。

(4) 当原水溴离子质量浓度为 50~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溴离子质量浓度的变化对溴在 THMs 和 HAAs 中的分配比例有一定的影响, 但影响不大。

参考文献:

- [1] ZHA X, LIU Y, LIU X, et al. Effects of Bromide and Iodide Ions on the Formation of Disinfection By-Products During Ozonation and Subsequent Chlorination of Water Containing Biological Source Matters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4): 2714–2723.
- [2] CHOWDHURY S, CHAMPAGNE P, MCLELLAN P J. Investigating Effects of Bromide Ions on Trihalomethanes and Developing Model for Predicting Bromodichloromethane in Drinking Water [J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2349–2359.
- [3] ZHANG J, YU J, AN W, et al. Characterization of Disinfection Byproduct Formation Potential in 13 Source Waters in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2): 183–188.
- [4] STEPHENSON D. *Water Quality and Treatment* [M]. McGraw-Hill, 1999.
- [5] 刘文君. 给水处理消毒技术发展展望 [J]. *给水排水*, 2004, 30(1): 2–5.
- [6] LIU S, ZHU Z, QIU Y, et al. Effect of Ferric and Bromide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts During Chlorination [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2011, 23(5): 765–772.
- [7] WESTERHOFF P, CHAO P, MASH H. Reactivity of Natural Organic Matter with Aqueous Chlorine and Bromine [J]. *Water research*, 2004, 38(6): 1502–1513.
- [8] HUA G H, RECKHOW D A, KIM J. Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts During Chlorination [J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(9): 3050–3056.
- [9] UYAK V, TOROZ I. Investigation of Bromide Ion Effects on Disinfection By-Products Formation and Speciation in an Lstanbul Water Supply [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 445–451.
- [10] 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): 7175–7185.
- [11] 王晓红, 何旭伦. 溴离子对水体中 DOM 亲水性有机组分氯化消毒过程中三卤甲烷生成的影响 [J]. *江西化工*, 2012(2): 57–62.
- [12] IARC. *Humans, Re-Evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide* [M]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1999.
- [13] PLEWA M J, KARGALIOGLU Y, VANKERK D, et al. Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity Analysis of Drinking Water Disinfection By-Products [J]. *Environmental And Molecular Mutagenesis*, 2002, 40(2): 134–142.
- [14] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D, et al. Chemical and Biological Characterization of Newly Discovered Iodoacid Drinking Water Disinfection Byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(18): 4713–4722.
- [15] CEMELI E, WAGNER E D, ANDERSON D, et al. Modulation of the Cytotoxicity and Genotoxicity of the Drinking Water Disinfection Byproduct Iodoacetic Acid by Suppressors of Oxidative Stres [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1878–1883.
- [16] KARGALIOGLU Y, MCMILLAN B J, MINEAR R A, et al. Analysis of the Cytotoxicity and Mutagenicity of Drinking Water Disinfection By-Products in *Slmonella Typhimurium* [J]. *Teratogenesis Carcinogenesis and Mutagenesis*, 2002, 22(2): 113–128.
- [17] MELNICK R L, NYSKA A, FOSTER P M, et al. Toxicity and Carcinogenicity of the Water Disinfection Byproduct, Dibromoacetic Acid, in Rats and Mice [J]. *Toxicology*, 2007, 230(2–3): 126–136.
- [18] 孙卫玲, 林立, 倪晋仁. 天然水中离子对消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响 [J]. *环境化学*, 2004, 23(4): 413–419.
- [19] BOUGEARD C M, GOSLAN E H, JEFFERSON B, et al. Comparison of the Disinfection By-Product Formation Potential of Treated Waters Exposed to Chlorine and Monochloramine [J]. *Water Research*, 2010, 44(3): 729–740.
- [20] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection By-Products in Drinking Water: A Review and Roadmap for Research [J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 2007, 636(1–3): 178–242.
- [21] DEMARINI D M, SHELTON M L, WARREN S H, et al. Glutathione S-Transferase-Mediated Induction of GC AT Transitions by Halomethanes in *Slmonella* [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 1997, 30(4): 440–447.
- [22] PLEWA M J, KARGALIOGLU Y, VANKERK D, et al. Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity Analysis of Drinking Water Disinfection By-Products [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2002, 40(2): 134–142.
- [23] ICHIHASHI K, TERANISHI K, ICHIMURA A. Brominated Trihalomethane Formation in Halogenation of Humic Acid in the Coexistence of Hypochlorite and Hypobromite Ions [J]. *Water Research*, 1999, 33(2): 477–483.
- [24] ZHAI H, ZHANG X. Formation and Decomposition of New and Unknown Polar Brominated Disinfection Byproducts During Chlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2194–2201.
- [25] MYLLYKANGAS T, NISINEN T K, HIRVONEN A. The evaluation of Ozonation and Chlorination on Disinfection By-Product Formation for a High-Bromide Water [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2005, 27(1): 19–26.

- [26] ZHANG H, QU J H, LIU H J, et al. Proportion of Bromo-DBPs in Total DBPs During Reclaimed-Water Chlorination and Its Related Influencing Factors [J]. *Science in China Series B-Chemistry*, 2008, 51(10): 1000–1008.
- [27] 梅红, 丁国际, 黄鑫. 含溴黄浦江水消毒过程中溴代三卤甲烷和卤乙酸的生成特性 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2162–2168.
- [28] 陈杰, 李星, 梁恒, 等. 氨氮对预氯化工艺的影响及优化对策 [J]. *工业用水与废水*, 2006, 37(2): 12–15.
- [29] USEPA. Method 551. 1. Determination of Chlorination Disinfection By-Products, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatograph with Electron-Capture Detection [S]. Washington, DC: Office of Research and Development, 1995.
- [30] USEPA. Method 552. 3. Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection [S]. Washington, DC: Office of Research and Development, 1995.
- [31] ATESS N, YETIS U, KITIS M. Effects of Bromide Ion and Natural Organic Matter Fractions on the Formation and Speciation of Chlorination By-Products, *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 2007, 133(10): 947–954.
- [32] 牛志广, 孙媛媛, 张颖. 预氯化及常规工艺对消毒副产物的影响 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5142–5148.
- [33] 伍海辉. 预氯化消毒副产物生成特性和去除机理研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [34] 王昊宇. 臭氧氧化工艺对饮用水中溴代消毒副产物生成的影响 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [35] PADHI R K, SATPATHY K K. Formation and Speciation Characteristics of Brominated Trihalomethanes in Seawater Chlorination [J]. *Water Environment Research*, 2012, 84(11): 2003–2009.
- [36] 罗培. 深度处理工艺对引黄水库水消毒副产物前体物的去除规律研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2013.
- [37] 孙媛媛. 预氯化对溴代消毒副产物的影响研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.

Effects of Bromide Ions on Disinfection By-Products during Water Treatment Processes

NIU Zhi-guang¹, ZHANG Yu-bin¹,
LV Zhi-wei¹, ZHANG Ying², SUN Yuan-yuan³

1. School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

3. Shandong Survey and Design Institute of Water Conservancy, Jinan 250013, China

Abstract: In order to understand the influence of low-concentration bromide ion on disinfection by-products in drinking water, a simulation experiment of drinking water treatment process has been established in this study. The effects of bromide ion ($50\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) on trihalomethanes (trichloromethane, tribromomethane, dibromochloromethane, bromodichloromethane) and haloacetic acids (chloroacetic acid, bromoacetic acid, dichloroacetic acid, dibromoacetic acid, trichloroacetic acid) during water treatment processes (pre-chlorination, coagulation sedimentation, filtration and disinfection) have been studied. With the increase of the concentration of bromine ion, the following results have been drawn that the concentration of Br-THMs and total THMs increases gradually with the increase of bromide ion concentration in different process, while the concentration of TCM decreases gradually; the concentration of DCAA and TCAA gradually decreased, while MBAA and DBAA increased, and MCAA remained stable; the bromide incorporation factors of trihalomethanes and haloacetic acids increased with the increase of bromide ion. In the range the concentration of bromine ion set in this article, the proportion of bromine in THMs and HAAs in each process was $72\%\sim 79\%$ and $21\%\sim 28\%$, respectively. It shows that the low-concentration bromide ion had a little influence on the allocation of bromide between trihalomethanes and haloacetic acids. Among four unit water treatment processes, only pre-chlorination and disinfection could change the proportion of brominated disinfection by-products to chlorinated disinfection by-products.

Key words: bromide ion; THMs; HAAs; bromide incorporation factor; water treatment process

责任编辑 王新娟