

饮用水中的新型消毒剂——过氧乙酸的研究进展

曹 聪¹, 张土乔¹, 张富标², 张可佳^{1,3}

(1. 浙江大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310058; 2. 嘉兴市水务投资集团有限公司, 浙江 嘉兴 314001; 3. 厦门市城市水环境生态规划与修复工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

摘 要: 饮用水行业中常用氯作为消毒剂,其消毒过程容易生成有毒致癌消毒副产物。因此人们开始研究新型水处理剂,其中过氧乙酸(peracetic acid, PAA)作为一种新型的水处理消毒剂和氧化剂越来越受到国内外学者的关注。PAA具有广谱杀菌能力,能杀灭多种微生物(包括病毒、细菌、真菌及芽孢),消毒过程中不会产生有毒副产物,其主要分解产物为乙酸和水,是一类具有发展前景的绿色水处理剂;可利用其强氧化性去除水中微量污染物等。目前PAA在饮用水处理过程中存在的主要问题有缺少快捷检测PAA浓度的方法、可能造成有机物含量升高、性质不稳定易爆炸等,亟需加强对PAA应用到水处理的研究以避免上述不利影响。

关键词: 过氧乙酸; 饮用水; 消毒; 氧化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)04-0036-05

Research Progress of Peracetic Acid (PAA): An Emerging Disinfectant in Drinking Water

CAO Cong¹, ZHANG Tu-qiao¹, ZHANG Fu-biao², ZHANG Ke-jia^{1,3}

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
2. Jiaxing Water Investment Group Co. Ltd., Jiaxing 314001, China; 3. Xiamen Urban Water Environmental Eco-Planning and Remediation Engineering Research Center, Xiamen 361021, China)

Abstract: Chlorine, as drinking water disinfectant, can easily produce toxic and cancerogenic disinfection by-products (DBPs). Thus, more emerging disinfectants begin to be studied. The researchers around the world are paying more and more attention to peracetic acid (PAA), which is one of emerging disinfectants and oxidants. PAA with broad-spectrum sterilization ability, can inactive several kinds of microorganism, including viruses, bacteria, fungi and spore. PAA is a green disinfectant which has a broad development prospect with many advantages, such as high disinfection efficiency, no toxic DBPs formation and only formation of acetic acid and water after decomposition, strong oxidation to remove the trace contaminant in water. The main problems during usage of PAA in drinking water treatment include some aspects as follows: difficulty to detect the concentration of residual PAA rapidly, increasing organic content and unstable or explosive. Therefore, more investigations on PAA in water treatment need to be carried out in order to avoid the adverse effect.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201004); 国家自然科学基金资助项目(51778561); 厦门市城市水环境生态规划与修复工程技术研究中心开放课题(XMERC-201701)

通信作者: 张可佳 E-mail: zhangkj@zju.edu.cn

Key words: peracetic acid; drinking water; disinfection; oxidation

由于氯消毒经济有效,自 1897 年一直作为水厂最常用的消毒方式。但氯在消毒过程中与水中的天然有机物发生反应,已经确定有超过 300 种不同的消毒副产物生成,其中三卤甲烷和卤乙酸是饮用水氯消毒中两种常见的副产物,被证实与膀胱癌等癌症相关。此外还检测出羟基呋喃[3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(5H)-呋喃酮,简称 MX]、亚硝基胺类物质等副产物,研究表明氯消毒产生的副产物具有致突变性和致癌性^[1]。基于卤代消毒副产物对人类健康和生命的威胁,国内外学者从未停止对新型消毒剂的研究:二氧化氯和次氯酸钠等以氯为基础的一类消毒剂同样存在消毒副产物问题,经二氧化氯或次氯酸钠处理过的水样中可检测到溴乙酸、氯乙酸、溴苯、溴氯甲烷等副产物。在减弱消毒副产物影响的研究中,过氧乙酸(PAA)因其高效的杀菌能力、分解产物无污染、对环境友好的特点受到更多关注。PAA 在环境器具、卫生洁具和制药杀菌方面应用广泛,可见其优秀的杀菌能力,此外其无消毒副产物的优点使其成为饮用水的消毒处理剂成为可能。

PAA 是一种具有广谱杀菌能力的消毒剂,能有效杀死细菌繁殖体,迅速杀灭各种微生物,包括病毒、细菌、真菌及芽孢^[2]。PAA 主要用于医院消毒和制药行业,在一些欧美国家如英国、芬兰、意大利、巴西、加拿大等的废水处理中也有用到 PAA,如美国环境保护局将 PAA 列为处理合流制溢流污水的 5 种消毒剂之一。马蓉等^[3]从饮用水和废水两个方面介绍了 PAA 的特性,但在饮用水方面仅提到 PAA 具有不会产生消毒副产物的特点。目前的参考文献表明,研究者对过氧乙酸在饮用水中的应用研究较少,且对其反应机理、副产物生成路径、影响因素等方面尚不明确。在介绍 PAA 出色的消毒氧化能力基础上,深入探讨了将其应用于饮用水处理的优势和困境,提出一些参考的处理意见,同时指出了未来研究中值得关注的方向,客观地展示了 PAA 在水处理中应用的前景。

1 PAA 基本特性

PAA 是无色透明的液体,酸性易挥发,有强烈的刺激性气味,溶于水和乙醇、乙醚等有机极性溶剂,不溶于苯等芳香族溶剂^[4]。PAA 因氧化能力强

而具有漂白作用,同时具有腐蚀性^[5],对人体皮肤、眼睛及呼吸系统产生刺激作用,因此其毒理学安全性评价对于其在饮用水处理中的应用是必要的。相关研究^[6]以大鼠为实验对象,进行了 PAA 消毒剂的急性和亚急性毒性试验,结果表明 PAA 消毒剂对大鼠急性经口毒性属低毒级,在 33 ~ 342 mg/kg 试验剂量下亚急性毒性各项指标未见明显与受试物有关的异常。PAA 性质不稳定,常规储存条件下会自然分解。商用 PAA 中通常含有稳定剂以减缓其自然分解速率,将长时间保存的 PAA 浓度维持在较高水平。不同稳定剂的效果不同,8-羟基喹啉稳定效果优于磷酸、磷酸氢二铵、醋酸丁酯等,用 8-羟基喹啉作稳定剂的添加量在 0.1% 以上^[7]。

PAA 的水溶液可以杀灭各种微生物,已广泛应用于医疗卫生及农副产品的消毒上,温度在 0℃ 以下时仍可保持活性,对细菌繁殖体、真菌、病毒、结核杆菌、细菌芽孢和 SARS 病毒均有杀灭作用^[8]。其反应机理是 PAA 遇有机物或酶可以释放出初生态氧。这种初生态氧通过两种途径来实现杀菌作用^[9]:一是使菌体蛋白质变性、凝固;二是通过氧化还原反应损害酶蛋白的活性基因,抑制酶的活性,或因化学结构与代谢产物相似,竞争或非竞争地同酶结合而抑制酶的活性。PAA 对细菌芽孢的杀菌机理研究表明,PAA 先破坏芽孢的通透性屏障,进而破坏和溶解核心,使内容物漏出,引起芽孢死亡。

2 PAA 消毒剂的应用优势

2.1 具有较强的杀菌能力

PAA 具备广谱杀菌能力,能够有效去除水中的病原微生物,对饮用水起到净化作用,提升饮用水水质状况。PAA 即使在低浓度状态下,仍能发挥出色的杀菌和氧化能力。Meinelt 等^[10]研究表明浓度为 0.4 mg/L 的 PAA 在 1 h 之内对鱼虱属幼虫的杀灭率 >80%。Gehr 等^[11]研究表明,在接触时间为 1 h、PAA 浓度为 4.5 ~ 6 mg/L 时能够使市政废水中大肠杆菌排泄物降到目标水平 9 000 CFU/100 mL,去除率 >99.99%。Souza 等^[12]进行了 PAA 处理清洁水的试验,结果表明在接触时间为 10 min、PAA 投加量为 3 mg/L 时对大肠杆菌的灭活率在 99.9% 以上。在微生物密度较高时,投加 4 mg/L 的 PAA 对大肠杆菌和大肠杆菌噬菌体总的灭活率达 99.9%。

H_2O_2 在 PAA 溶液中起协同增效作用,商用 PAA 溶液消毒效果比 PAA 单独作用效果更好,反应所需时间更短^[13]。PAA 消毒效果还受投加浓度、pH 值、作用时间、有机物等因素影响,此外温度也对消毒效果有一定影响。随着 PAA 投加浓度的增大和作用时间的延长,其消毒效果逐渐增强。PAA 的 pKa 值为 8.2,因此在碱性环境(如 pH 值 > 9)下, PAA 混合物中主要是酸,导致消毒能力减弱。当 pH 值从 5 升高至 8 时, PAA 灭菌能力变化不大。温度虽对消毒具有一定影响,但 PAA 在低温条件下仍具有较强的杀生作用^[14]。PAA 消毒效果随着水中总悬浮物 TSS 和生化需氧量(BOD)的降低而增强。PAA 消毒时,绝大多数的微生物在最初接触的 10 min 内被去除,这些微生物失活曲线符合拟一级反应动力学。

虽然 PAA 在自然条件下易分解,但有关其在水中降解的研究表明 PAA 在消毒作用完成后并未完全消耗,具备持续消毒的能力。Souza 等^[12]进行的 PAA 处理清洁水试验表明, PAA 在消毒完成后并没有被完全消耗,在 2、3、4 mg/L 的 PAA 浓度条件下消耗量分别是 1.25、1.34 和 1.6 mg/L,微生物密度高的情况下 PAA 消耗增多,但均在 2 mg/L 以下。由此可见 PAA 并不像臭氧和 UV 等消毒方法不具备持续消毒能力,相反能够在管道中保持一定的浓度以保证消毒效果。Pedersent 等^[15]进行了大量研究,表明温度、pH 值、DOC、有机物含量、盐度、硬度等因素对 PAA 降解具有影响,在实际应用时应注意对条件的优化。

2.2 不产生具有毒性和致突变性的副产物

消毒副产物是饮用水处理工艺中常常关注的问题。氯化消毒易产生卤化副产物,这些副产物自身对人体有害或通过进一步反应生成对人体有害的物质,在饮用水中应加以控制。而通过使用 GC-MS 检测 PAA 消毒后的副产物,发现其主要为羧酸类物质,此类副产物无毒且在饮用水中发生后续反应生成有毒物质的可能性不大。目前 PAA 在废水处理中应用较多,其致突变性低于二氧化氯和次氯酸钠等其他消毒剂,且不产生有毒或致癌的副产物。饮用水原水水质相对污水较好,使用 PAA 作为消毒剂可以得到更好的处理效果并大大减弱消毒副产物带来的威胁。

例如,亚硝基胺类物质是饮用水中的一类消毒

副产物,饮用水中亚硝基胺浓度超过一定限值时对人体有害,属致癌性物质。二甲基亚硝胺(NDMA)是该类物质中常见的一种,在我国 23 个省 44 个城市中的出厂水、龙头水和水源水中检测到不同浓度水平的 NDMA,其中出厂水和龙头水中的平均浓度值分别是 11 ng/L 和 13 ng/L,水源中的亚硝胺前体物(母体物质)平均为 66 ng/L^[16]。相比美国,我国 NDMA 浓度平均值仍然很高,具有潜在威胁。West 等^[17]研究表明:使用 PAA 消毒,即使在有胺前体(浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)存在的情况下也只生成极低水平(< 10 ng/L)的二丙基亚硝胺(NDPA),并没有检测到其他亚硝胺的生成。

2.3 可利用强氧化性处理水中微量污染物

PAA 氧化还原电位为 1.8 eV,作为消毒剂已经应用于医药和食品行业。同时 PAA 在水溶液中也生成羟基自由基,这些自由基与有机物进一步反应。Caretti 等^[18]的研究表明在投加 PAA 之后再用 UV 照射,对污水厂二次出流废水中的总大肠杆菌灭活率为 100%,主要是由于 PAA 在 UV 作用下生成了自由基。此外 PAA 与 UV 照射技术联合可以去除水中微量药物污染,蔡美全^[19]研究发现单独过氧乙酸不能去除消炎镇痛类、降固醇类及抗癫痫类药物,而 UV/PAA 能有效去除此类水环境中的微量药物。不同微量药物在 UV/PAA 作用过程中降解机理不同,除直接光解和 $\cdot\text{OH}$ 作用外, $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 也参与降解反应。该类自由基对含氮基化合物具有选择性去除能力。

PAA 在活性炭作为催化剂的作用下可以去除染料有机物质污染,Zhou 等^[20]利用活性炭纤维催化 PAA 去除染料有机物,该方法 pH 值适用性强,在 pH 值为 3 ~ 11 范围内均能发挥较好的去除效果。研究发现活性炭纤维具有持续催化能力和再生能力,没有引入金属催化剂,可以避免二次污染。PAA 也可以作为污泥厌氧分解预处理中的氧化剂,研究表明, PAA 能够有效溶解有机物质,采用 25 gPAA/kgDS 预处理可使污泥厌氧消化中的沼气产量增长 21%^[21]。

3 PAA 在水处理过程中亟需解决的问题

3.1 安全经济有效的投加量有待确定

PAA 投加量既要保证水质安全又要考虑经济因素,所以对管网水中 PAA 浓度的检测十分必要。陈东宇等^[22]采用微孔滤膜制作 PAA 快速检测试

纸,能够在30 s内对消毒液中的PAA进行检测,最低检出限为0.1% (质量分数)。我国国家标准《过氧乙酸溶液》(GB/T 19104—2008)检测过氧乙酸溶液的原理为间接碘量法,国外在研究PAA降解过程的试验中采用Falsanisi等^[23]提出的分光光度法,使用DPD作指示剂。因为过氧化氢同样具有氧化性,所以要检测纯过氧化氢的吸光度,浓度为商用过氧乙酸中过氧化氢的理论浓度。

PAA作为有机消毒剂,分解生成的乙酸也是有机物,相对于无机消毒剂氯可能会增加水中有机物含量,提高COD负荷。PAA混合溶液中存在乙酸,且PAA分解也会生成乙酸,所以投加PAA用于消毒会造成COD增加,可能会导致微生物再生。由于缺少快速检测PAA浓度方法和存在COD可能增加的风险,在使用过程中确定安全经济的投加浓度尤为重要,该浓度既要保证持续消毒效果,也要尽可能降低对COD的贡献。

3.2 热爆炸风险对安全储运要求严格

过氧乙酸易分解,为避免发生爆炸和火灾事故,过氧乙酸的储存量不宜过大,尤其要注意储存应采用塑料容器,严禁使用铁器或铝器等金属容器。另外,PAA必须储存于低温、避光的阴凉处,并采取通风换气措施,防止挥发出的蒸汽大量集聚形成爆炸性混合物。应专库储存,专人保管,储存场所应当设置明显的禁止烟火防火标志,同时要注意与热源、明火、易燃可燃物质等分开。在搬运过程中要轻拿轻放,禁止摔、砸、碰、撞及太阳长时间照射,注意避免因受热、接触明火及受到摩擦、震动、撞击引起燃烧爆炸而造成对人员的伤害。生产单位在过氧乙酸等消毒液出厂前,必须加贴产品安全说明书,并对盛装器具进行压力测试,确保消毒液在运输过程中不会发生泄漏或爆炸。“非典”之后,为避免错误储存和使用过氧乙酸造成危险,卫生部、国家环境保护总局联合发布公告:过氧乙酸属于危险品,不要带上公共交通工具,也不可将过氧乙酸直接作为垃圾交运,避免对环卫工人的健康造成损害,也避免对环境造成影响。

3.3 合成过程对普遍应用造成限制

商用PAA为平衡混合溶液,包括PAA、过氧化氢、乙酸和水四种成分。因为PAA在高浓度时具有爆炸危险,所以其商用试剂一般为A、B组合试剂,即过氧化氢和乙酸的水溶液。PAA也可由过氧化

氢和乙酐或乙烯酮反应制得,但有大量的二乙酰基过氧化物产生。此外,可在惰性有机溶剂中通过金属离子等催化引发剂由乙醛氧化得到无水PAA。工业化合成PAA有三种工艺:两步液相氧化法、气相氧化法和一步液相氧化法。两步液相氧化法和气相氧化法工艺复杂、转化率低、大量乙醛循环,使工艺的进一步发展受到限制。一步液相氧化法工艺相对简单、操作安全,然而PAA收率仍然不高(50%左右)^[24]。PAA的简单合成纯度不高,工业合成工艺复杂效率不高,也限制了其在水处理等多个领域内的应用。

4 结语

通过了解PAA的性质、合成以及消毒应用,表明PAA具备氧化能力强、杀生效应好、不产生有毒有害的副产物等优点,是一种高效环保且对人体无害的消毒剂。PAA目前在其他领域内应用广泛,在水处理行业也被用来处理污水。将PAA应用于饮用水处理能够解决消毒副产物和潜在环境污染问题,有希望在未来替代氯成为饮用水处理消毒氧化剂,但仍需要更多的探讨。如何保持PAA在生产过程中的高浓度,如何进一步减少有机物的引入,如何明确PAA在饮用水处理中的氧化和消毒机理,如何提高PAA降解有机物及消毒能力,是未来研究的热点和重点。

参考文献:

- [1] Zanetti F, De Luca G, Sacchetti R, et al. Disinfection efficiency of peracetic acid (PAA): Inactivation of coliphages and bacterial indicators in a municipal wastewater plant[J]. Environ Technol, 2007, 28(11): 1265 - 1271.
- [2] 宗东升, 陈玉爽. 过氧乙酸的特性及其使用方法[J]. 辽宁药物与临床, 2004, 7(1): 36 - 37.
- [3] 马蓉, 吕锡武. 过氧乙酸消毒剂及其在水处理中的应用前景[A]. 饮用水安全保障技术与管理国际研讨会论文集[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.
- [4] 张腾云, 钟理. 过氧乙酸的合成及工业应用研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(2): 194 - 197.
- [5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 杜宏举, 马玲, 郑珊, 等. 过氧乙酸消毒剂的毒性试验[J]. 中国比较医学杂志, 2014, (10): 12 - 17.
- [7] 王丽华, 舒永, 丛丽华, 等. 过氧乙酸的合成及稳定性

- 研究[J]. 山东化工,2003,(4):44-45.
- [8] 由宏君,黄定兵. 浅析过氧乙酸的性质及特点[J]. 江西化工,2004,(2):45-46.
- [9] 李俊超. 过氧乙酸的消毒作用[J]. 肉类工业,2002,(1):38-39.
- [10] Meinelt T, Matzke S, Stüber A, *et al.* Toxicity of peracetic acid (PAA) to tommots of *Ichthyophthirius multifiliis* [J]. Dis Aqua Org,2009,86(1):51-56.
- [11] Gehr R, Wagner M, Veerasubramanian P, *et al.* Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater [J]. Water Res,2003,37(19):4573-4586.
- [12] Souza J B D, Valdez F Q, Jeranoski R F, *et al.* Water and wastewater disinfection with peracetic acid and UV radiation and using advanced oxidative process PAA/UV [J]. Int J Photoenergy, 2015, DOI: 10. 1155/2015/860845.
- [13] Flores M J, Brandi R J, Cassano A E, *et al.* Kinetic model of water disinfection using peracetic acid including synergistic effects [J]. Water Sci Technol, 2016, 73(2):275-282.
- [14] 沈伟,朱仁义. 过氧乙酸与过氧化氢消毒剂及其研究进展[J]. 中国消毒学杂志,2010,27(4):456-457.
- [15] Pedersent L F, Meinelt, Straus D L. Peracetic acid degradation in freshwater aquaculture systems and possible practical implications[J]. Aquacult Eng,2013,53:65-71.
- [16] Bei E, Shu Y, Li S, *et al.* Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China[J]. Water Res,2016,98:168-175.
- [17] West D M, Wu Q, Donovan A, *et al.* N-nitrosamine formation by monochloramine, free chlorine, and peracetic acid disinfection with presence of amine precursors in drinking water system[J]. Chemosphere,2016,153:521-527.
- [18] Caretti C, Lubello C. Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: A pilot plant study [J]. Water Res,2003,37(10):2365-2371.
- [19] 蔡美全. 微量药物污染物在氯和紫外/过氧乙酸消毒过程中的降解与转化规律研究[D]. 北京:北京林业大学,2016.
- [20] Zhou F Y, Lu C, Yao Y Y, *et al.* Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: Implications for the removal of organic pollutants [J]. Chem Eng J,2015,281:953-960.
- [21] Appels L, Van Assche A, Willems K Assche, *et al.* Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Bioresour Technol,2011,102(5):4124-4130.
- [22] 陈东宇,汤晓艳,孙京新. 过氧乙酸快速检测试纸条研制与应用[J]. 食品工业科技,2012,33(15):314-316.
- [23] Falsanisi D, Gehr R, Santoro D, *et al.* Kinetics of PAA demand and its implications on disinfection of wastewaters[J]. Water Qual Res J Can,2006,41(4):398-409.
- [24] 黄光团,赵峰,陆柱. 过氧乙酸的合成与杀生作用研究[J]. 净水技术,2004,23(2):59-60.



作者简介:曹聪(1994-),男,辽宁开原人,硕士研究生,研究方向为饮用水异嗅味物质控制与去除。

E-mail:caoc@zju.edu.cn

收稿日期:2017-06-12