

溴离子对三卤甲烷生成及致癌风险的影响

刘立超¹, 李 征², 李 静¹, 莫小妤¹, 李梦琦¹

(1. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300074)

摘 要: 以富里酸(FA)为底物,研究了饮用水氯化消毒过程中 Br^- 和 pH 值对三卤甲烷 (THMs) 生成量及致癌风险的影响,并进一步分析了不同分子质量 FA 的 THMs 生成情况及致癌风险。在氯化消毒过程中,THMs 总生成量及溴代 THMs 比例 $[n(\text{Br})_{\text{THMs}}]$ 会随着水体中 Br^- 浓度的增加而增大;THMs 致癌风险则在 Br^- 浓度为 10 mg/L 时达到最大值。THMs 生成量随着 pH 值增大而增加, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 和致癌风险随 pH 值的增大呈先升高后降低的趋势。分子质量 > 100 ku 的 FA 具有最大的 THMs 产率和致癌风险,其他分子质量范围的 FA 的 THMs 产率和致癌风险差别不大。

关键词: 氯化消毒; 溴离子; 三卤甲烷; 致癌风险; pH 值

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0045-05

Effects of Bromide Ions on Formation and Cancer Risk of THMs

LIU Li-chao¹, LI Zheng², LI Jing¹, MO Xiao-yu¹, LI Meng-qi¹

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;
2. North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300074, China)

Abstract: Effects of bromide ion and pH on the formation and cancer risk of trihalomethanes (THMs), including CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 and CHBr_3 , were investigated. The fulvic acid (FA) was used as the disinfection by-products (DBPs) model precursor. Results showed that the amount of THMs and the bromine incorporation in THMs increased with the increase of Br^- concentration. The cancer risk level of THMs in FA was maximized when the concentration of Br^- was 10 mg/L. The production of THMs increased with the increase of pH, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ and the cancer risk level of THMs both showed decreasing trends after initial increase with the increase of pH. The amount of THMs, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ and cancer risk level of THMs were further investigated in regard with the molecule weight fractions. The molecular weight > 100 ku fraction showed the largest THMs yield and the maximum cancer risk, while the other fractions demonstrated similar THMs yield and cancer risk.

Key words: chlorination disinfection; bromide ion; trihalomethanes; cancer risk; pH value

消毒作为水处理过程中不可缺少的环节,可有效保障人类免受病原微生物的危害。但在消毒过程中,消毒副产物(DBPs)的生成及危害引起了人们的

广泛关注。除了腐殖质外,水体中溴离子也会直接影响 DBPs 的种类及数量^[1]。Duong 等人对高含溴地表水进行研究发现,水体中 Br^- 浓度达到了 50 ~

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2014081)

通信作者: 李静 E-mail: tdhjlj@163.com

140 $\mu\text{g/L}$,使得三卤甲烷 (THMs) 中溴代物质含量高达 80% 以上^[2],而这些溴代物质的生成会直接影响氯化消毒出水的毒性。因此,深入研究氯化消毒过程中溴代副产物的生成情况具有重要的现实意义。

笔者以富里酸 (FA) 模拟天然有机物,研究消毒过程中 Br^- 浓度和 pH 值对三卤甲烷生成量、组分分布和致癌风险的影响,并进一步分析不同分子质量的 FA 在消毒过程中生成 THMs 的情况,旨在寻求控制 THMs 生成和健康风险的因素和方法。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:硫代硫酸钠 (GR)、溴化钾 (AR)、次氯酸钠 (AR)、甲基叔丁基醚 (色谱纯)、THMs 标准溶液 (CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 、 CHBr_3)。

检测仪器:TOC - VCPH 型 TOC 测定仪、pHSJ - 4A 精密 pH 计、UV - 5800PC 紫外可见分光光度计、7890B GC - ECD 气相色谱仪。

超滤装置:采用美国 millipore 公司的超滤杯 (8200,UFSC20001) 及超滤膜膜包,其截留分子质量分别为 100、30、10、5 ku。

1.2 试验方法

FA 取自某人工湖的底泥^[3]。以超纯水配制试验水样,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤 [DOC 为 (6 ± 0.5) mg/L] 后,加入磷酸盐缓冲液调节反应液 pH 值,并添加一定浓度的 Br^- ,最后加入 NaClO (Cl_2 : DOC 为 6:1),在 25 $^\circ\text{C}$ 条件下避光反应 24 h 后用硫代硫酸钠终止反应,采用液液萃取 - 气相色谱法检测 THMs 生成量,检测方法见 USEPA Method 551.1。

为考察溴对 THMs 的贡献,采用溴代贡献因子 [$n(\text{Br})_{\text{THMs}}$] 对其进行表征^[4]:

$$n(\text{Br})_{\text{THMs}} = \frac{\sum_{n=0}^3 n \text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n}{\sum_{n=0}^3 \text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n} \quad (1)$$

式中,各物质浓度单位均为 $\mu\text{mol/L}$ 。当 THMs 中仅有 CHCl_3 时, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 为零;随着溴代物质含量增加, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 数值不断增加。

采用美国环保局推荐的低剂量致癌风险评价方法分析 THMs 对人类健康的影响。总 THMs 致癌风险 (TTHMs Cancer Risk) 采用下式进行计算:

$$\text{TTHMs Cancer Risk} = \sum_{n=0}^3 \text{Risk}_{\text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n} \quad (2)$$

某种 THMs 的致癌风险计算如下:

$$\text{Risk}_{\text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n} = \text{CDI}_i \times \text{SF}_i \quad (3)$$

式中, SF_i 为某种 THMs 的潜在致癌斜率因子, CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 和 CHBr_3 的 SF 分别为 0.006 1、0.062 0、0.084 0 和 0.007 9 $\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$; CDI_i 为某种 THMs 通过饮用途径的单位体质量日均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

$$\text{CDI}_i = \frac{\text{CW} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (4)$$

式中: CW 为某种 THMs 浓度, mg/L ; IR 为饮水摄入量,取 2.0 L/d ; EF 为暴露频率, d/年 ; ED 为暴露时间,取 70 年; BW 为人的体质量,取成年男性 70 kg ; AT 为预期寿命,取 $70 \times 365 \text{ d}$ ^[5]。

2 结果与讨论

2.1 Br^- 浓度对 THMs 的影响

Br^- 对 THMs 生成量和 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 的影响如图 1 所示。

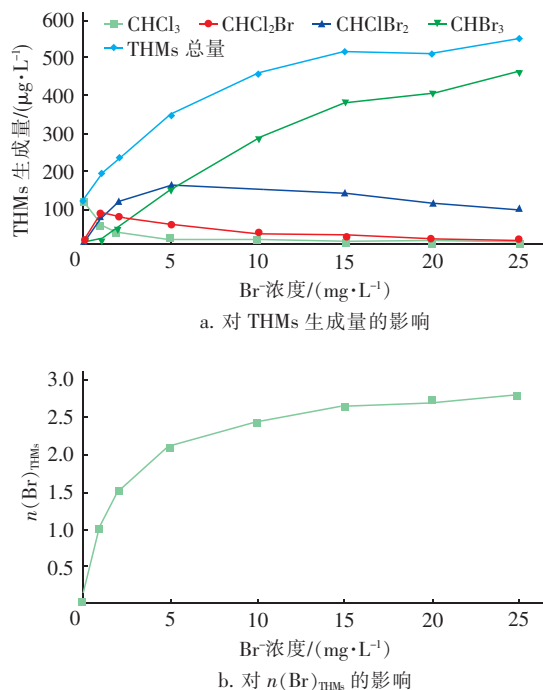


图1 Br^- 浓度对 THMs 生成量和 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 的影响

Fig. 1 Effect of Br^- on THMs and $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$

由图 1 可知,THMs 总量随着 Br^- 浓度的增加而不断增加,当无 Br^- 存在时,THMs 总量为 109.9 $\mu\text{g/L}$,当 Br^- 浓度达到 15 mg/L 时,THMs 总量达到 519.5 $\mu\text{g/L}$,是不含 Br^- 时的 4.73 倍;随着 Br^- 浓度进一步增大,THMs 增加速率明显变缓,当 Br^- 浓度为 25 mg/L 时,THMs 总量仅达到 551.1 $\mu\text{g/L}$ 。随着 Br^- 的增加, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 也不断增加,当 Br^- 浓度达到 15 mg/L 以上时, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 值基本趋于稳定。这

主要是由于在氯化反应过程中,NaClO 与水中 Br^- 发生氧化还原反应,生成次溴酸或次溴酸盐,由于 BrO^- 和 ClO^- 均可与有机物发生反应,但反应速率各不相同,因此,当溴-氯共存于氯化消毒过程中时, $[\text{BrO}^-]/[\text{ClO}^-]$ 值会严重影响 THMs 的生成量和种类分布^[6,7],随着 Br^- 浓度增加,溴代产物含量不断增加,在 THMs 总量中比例也不断增大;当 Br/Cl 值达到一定范围后, HBrO 的竞争能力达到最大,再增加 Br^- 浓度对 THMs 总量的影响变弱。

进一步分析 Br^- 浓度对 THMs 组成物质的影响。结果表明,随着 Br^- 浓度的增加, CHCl_3 含量不断下降,在 Br^- 浓度 $\geq 5 \text{ mg/L}$ 时, CHCl_3 含量几乎为零; CHCl_2Br 浓度随着 Br^- 浓度的增加呈现先增加后减少的趋势,在 Br^- 浓度为 1 mg/L 时, CHCl_2Br 生成量达到最大值; CHClBr_2 也呈现类似的趋势,在 Br^- 浓度为 5 mg/L 时达到最大值; CHBr_3 的生成量随 Br^- 的增加而持续增加。这主要是由于随着 Br^- 浓度增加, HClO 和 HBrO 之间出现与有机物反应的竞争,氯化副产物 CHCl_3 逐渐被溴取代, CHCl_2Br 和 CHClBr_2 也最终转变为 CHBr_3 ,氯化产物组成由高氯向高溴低氯方向转变^[6]。为研究 Br^- 对 THMs 组成的影响,以 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 表示溴代 THMs 在总 THMs 中的比例,以 $\ln(\text{Cl}/\text{Br})$ 表示水中 HClO 和 HBrO 的比例,定量分析 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 和 $\ln(\text{Cl}/\text{Br})$ 之间的关系^[7],发现二者之间存在一定的线性相关性,即满足 $y = -0.557x + 3.5465$ ($R^2 = 0.9839$),表明在一定条件下, Cl/Br 值的增大导致 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 降低,该结果与 Westerhoff 等人^[8] 的结论相似。

由于 THMs 已经被确认为致癌物质,因此对 THMs 引起的健康风险进行了评价,结果如图 2 所示。可以看出,随着 Br^- 浓度提高,THMs 总致癌风险在不断增加,当 Br^- 从零增加到 1 mg/L 时,致癌风险从 1.9×10^{-5} 增加至 28.2×10^{-5} ,致癌风险增长速率较大;当 Br^- 浓度在 $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ 之间时,致癌风险仅增长了 19.3×10^{-5} ;当 Br^- 浓度在 $5 \sim 10 \text{ mg/L}$ 之间时,致癌风险数值基本维持不变;当 Br^- 浓度继续增加时,致癌风险则有明显下降,这主要是由于在 THMs 中 CHCl_2Br 和 CHClBr_2 具有较高的致癌斜率因子,而 CHCl_3 和 CHBr_3 的致癌斜率因子较小,当 Br^- 浓度很低时,增加 Br^- 浓度,导致 CHCl_2Br 和 CHClBr_2 含量增加,增大该种水体氯化消毒的致

癌风险;而当 Br^- 浓度很高时,氯化产物趋向于生成 CHBr_3 ,反而使得致癌风险降低。由于天然水体中 Br^- 浓度多在 $0.01 \sim 6.00 \text{ mg/L}$ 范围内^[9],尤其是淡水水源中 Br^- 浓度多分布在 1 mg/L 以下,因此,在含溴的淡水处理过程中,严格控制和降低 Br^- 浓度,可有效降低氯消毒所带来的致癌风险。但对于高含 Br^- 的水体,增加 Br^- 浓度则可能会降低氯化消毒的致癌风险。

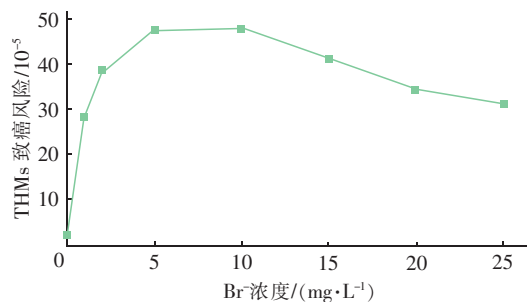


图2 Br^- 浓度对 THMs 总致癌风险的影响

Fig. 2 Effect of Br^- on total cancer risk of THMs

2.2 pH 值对 THMs 的影响及致癌风险评估

pH 值为 $4.9 \sim 11.2$ 时 THMs 生成量及其组成如图 3 所示。

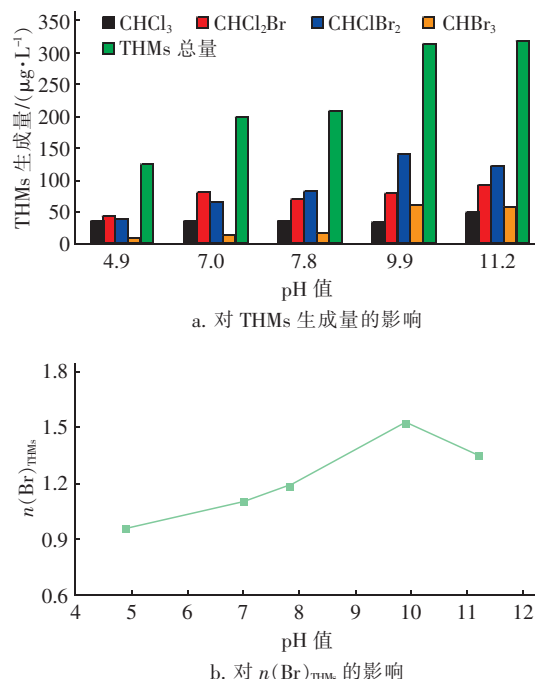


图3 pH 值对 THMs 生成量和 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 的影响

Fig. 3 Effect of pH on THMs concentration and $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$

由图 3(a) 可知,THMs 总量随 pH 值增大而增加,该结果与陈萍萍等^[10] 的结论一致。研究认为,

THMs的前体物结构为 $R-CO-CX_3$,DBPs单体的形成是由R基和pH值决定的,在碱性条件下,碱性水解反应占主导,因此产生了更多的THMs。在pH值为4.9、7.0、7.8、9.9和11.2时, $CHCl_3$ 生成量分别占THMs总量的27.8%、18.8%、17.8%、10.4%和15.2%,可见, $CHCl_3$ 占比随着pH值的增加呈现先降低后升高的趋势。

为了进一步分析 Br^- 在不同pH值条件下对THMs组成的影响,研究 $n(Br)_{THMs}$ 随反应体系pH值的变化。由图3(b)可知, $n(Br)_{THMs}$ 随着pH值的升高呈现先升高后降低的趋势。这是由于pH值影响FA和氧化剂的形态:FA作为憎水性弱酸,在酸性条件下电离程度较差,憎水性增强;随着pH值升高,FA发生水解反应,导致FA亲水性增强,溶解度变大。酸性条件下,水溶液中的活性氯主要以具有较高氧化还原能力的HClO存在,HClO可将 Br^- 氧化成HBrO。虽然HBrO具有高于HClO的取代能力,但由于HClO、HBrO与憎水性有机物反应能力均较低,导致酸性条件下生成较少量THMs;随着pH值升高,虽然HClO含量增加,HBrO含量减少,水解后的FA易于与 ClO^- 和 BrO^- 发生反应,生成了更多的THMs,但是 BrO^- 较 ClO^- 具有更高的反应活化能,更易于与亲水部分反应,从而促进溴代产物生成, $n(Br)_{THMs}$ 增大^[11]。进一步提高pH值, ClO^- 含量增加,溶液中的 BrO^- 含量减少,使得溴代产物生成总量降低,溴代产物的比例降低。

图4为不同pH值条件下FA产生的THMs致癌风险。

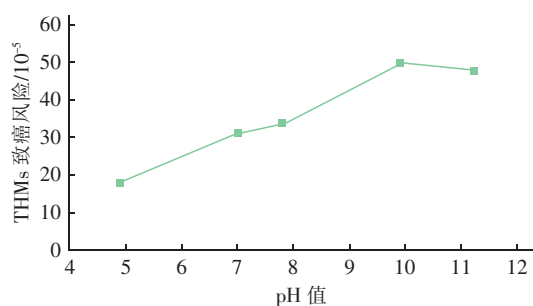


图4 pH值对THMs致癌风险的影响

Fig. 4 Effect of pH on cancer risk of THMs

由图4可知,随着氯化pH值的增大,致癌风险不断增加;当pH值达到9.9时,致癌风险达到最大,此时致癌风险是pH值为4.9时的2.8倍;随着pH值进一步增大,致癌风险逐渐降低。总体上,FA

在碱性环境下氯化生成的THMs致癌风险明显大于酸性环境。因此,在含溴水源水氯化消毒过程中,控制适当的pH值具有重要意义。

2.3 不同分子质量FA的THMs生成情况

为进一步研究 Br^- 对FA的影响,对不同分子质量FA的THMs生成情况进行分析。结果表明,当溴离子浓度为1 mg/L时,不同分子质量FA的THMs生成情况明显不同:当FA分子质量>100、30~100、10~30、5~10、<5 ku时,THMs生成率分别为0.26、0.21、0.22、0.23和0.21 $\mu\text{mol}/\text{mgC}$,可见FA分子质量>100 ku时THMs生成率最大。在4种THMs分布中发现:不同分子质量FA的 $CHBr_3$ 产率近似相同;分子质量>100 ku的FA产生 $CHClBr_2$ 量最大,其他成分相差不大;而 $CHCl_3$ 和 $CHCl_2Br$ 产率大小基本按照>100、5~10、30~100、10~30、<5 ku的分子质量顺序排布。不同分子质量FA的 $n(Br)_{THMs}$ 值不同,FA分子质量为30~100 ku和<5 ku时具有最大的 $n(Br)_{THMs}$,分别为1.22和1.23,其他分子质量范围的 $n(Br)_{THMs}$ 值均为1.15。以上数据说明,FA的THMs和溴代物质生成情况均与其分子质量大小无明显关系。由不同分子质量FA的紫外可见光谱可知,分子质量>100、5~10、30~100、10~30和<5 ku的FA的SUVA分别为4.27、4.26、3.27、3.73和2.87 $L/(\text{cm} \cdot \text{mg})$,SUVA与THMs生成率之间无线性关系,该结论与White等人的结论并不一致^[12],表明对于不同分子质量的同源地有机物,其结构和官能团也并不一致。

FA分子质量>100、30~100、10~30、5~10、<5 ku时,生成的THMs的致癌风险值分别为 34.2×10^{-5} 、 26.9×10^{-5} 、 27.5×10^{-5} 、 29.0×10^{-5} 和 26.6×10^{-5} ,表明THMs的致癌风险与FA的分子质量无相关性。其中,分子质量>100 ku的FA生成的THMs致癌风险相对最大,其他分子质量的FA生成的THMs致癌风险略有差别。因此,在水处理过程中去除高分子有机物可以有效降低氯化消毒的致癌风险。

3 结论

① 氯化消毒过程中THMs的生成总量以及 $n(Br)_{THMs}$ 会随着水体中 Br^- 浓度的增加而增大,当 Br^- 浓度达到15 mg/L以上时,THMs生成量和 $n(Br)_{THMs}$ 将趋于稳定。THMs致癌风险随着 Br^- 浓度增加先升高后降低。控制 Br^- 浓度能够明显影响

氯化消毒过程中 THMs 的总生成量和致癌风险。

② 在含溴水的氯化消毒过程中,THMs 生成量随着 pH 值增大而增加, $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 和致癌风险随着 pH 值增大呈先升高后降低的趋势;总体上,在中性和偏酸性环境中,THMs 生成量、 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 和致癌风险较低。

③ THMs 产率、 $n(\text{Br})_{\text{THMs}}$ 和致癌风险与 FA 的分子质量无相关性;其中,分子质量 > 100 ku 的 FA 具有相对最大的 THMs 产率和致癌风险。因此,有效去除水中高分子有机物,对减少 THMs 的生成和降低饮用水致癌风险有明显意义。

参考文献:

- [1] 林立,孙卫玲,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.
Lin Li, Sun Weiling, Ni Jinren. Effects of ions in natural water on formation of haloforms during chlorination of drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(4):413-419 (in Chinese).
- [2] Duong H A, Berg M, Hang H M, *et al.* Trihalomethane formation by chlorination of ammonium and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam[J]. Water Res, 2003, 37(13):3242-3252.
- [3] 李梦琦,杨春风,刘立超,等. 同源地人工湖水体和底泥中有机物组成及有机结构的分析研究[J]. 环境科学学报,2017,37(10):3823-3829.
Li Mengqi, Yang Chunfeng, Liu Lichao, *et al.* Studies on the composition and organic structure of natural organic matter in water and sediment of homologous area in artificial lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(10):3823-3829 (in Chinese).
- [4] Symons J M, Kraner S W, Simms L A, *et al.* Measurement of THM and precursor concentrations revisited: The effect of bromide ion[J]. J AWWA, 1993, 85(1):51-62.
- [5] 杨健康,王启山,鲁金凤,等. 饮用水中三卤甲烷多途径暴露的健康风险评价[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(7):27-30.
Yang Jiankang, Wang Qishan, Lu Jinfeng, *et al.* Human health risk assessment on trihalomethanes with multiple exposure pathways in drinking water[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009, 27(7):27-30 (in Chinese).
- [6] Heller-Grossman L, Manka J, Limoni-Relis B, *et al.* Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water[J]. Water Res, 1993, 27(8):1323-1331.
- [7] 徐鹏,袁晓明,武照远,等. 给水消毒过程中卤素离子间的竞争研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(13):42-45.
Xu Peng, Yuan Xiaoming, Wu Zhaoyuan, *et al.* Competition of different halide ions in process of drinking water disinfection[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(13):42-45 (in Chinese).
- [8] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. Water Res, 2004, 38(6):1502-1513.
- [9] Flury M, Parritz A. Bromide in the natural environment: Occurrence and toxicity[J]. J Environ Qual, 1993, 22(4):747-758.
- [10] 陈萍萍,张建英,金坚袁. 饮用水中卤乙酸和三卤甲烷的形成及影响因素研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4):434-437.
Chen Pingping, Zhang Jianying, Jin Jianyuan. Study on the effect and formation of trihalomethanes and haloacetic ethyl acid in drinking waters[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(4):434-437 (in Chinese).
- [11] Reckhow D A, Singer P C. Chlorination byproducts in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations[J]. J AWWA, 1990, 82(4):173-180.
- [12] White D M, Garland D S, Narr J, *et al.* Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies[J]. Water Res, 2003, 37(4):939-947.



作者简介:刘立超(1992-),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

E-mail:983995576@qq.com

收稿日期:2018-05-11