

# 溴离子对三卤甲烷生成量的影响因素研究

孟欣<sup>1</sup>, 魏彬<sup>1</sup>, 李学艳<sup>1</sup>, 沈吉敏<sup>2</sup>, 甘佳俊<sup>3</sup>

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 苏州市华测检测技术有限公司, 江苏 苏州 215131)

**摘要:** 溴代消毒副产物的细胞毒性要高于氯代消毒副产物,因而成为近年来消毒领域的研究热点之一。以北方某水源水为研究对象,研究溴离子浓度对三卤甲烷 (THMs) 和可吸附有机卤化物 (AOX) 的影响,并考察含溴水体中 THMs 总生成量及其成分分布与投氯量、pH 值和温度的关系,以及该过程中溴对 THMs 的贡献程度。结果表明,溴离子投量由零增加至 900  $\mu\text{g/L}$  后,THMs 的优势种由  $\text{CHCl}_3$  转化为氯溴混合型 THMs,生成的 AOBBr 在 AOX 中的占比由 5.08% 增加至 36.35%。在溴离子投加量为 900  $\mu\text{g/L}$  时,提高投氯量、pH 值和温度均会提高 THMs 的总生成量;但对于 Br-THMs 来说,投氯量增加与温度升高均会抑制溴对 THMs 的贡献程度,两种因素变化下,溴取代参数 (BSF) 由 0.64 和 0.62 分别降至 0.51 和 0.50;而提高 pH 值,溴化 THMs 的程度则有所增加,BSF 由 0.49 升高至 0.57。

**关键词:** 消毒副产物; 三卤甲烷; 溴离子; 可吸附有机卤化物; 溴取代参数

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)19-0066-06

## Factors Affecting the Formation of Trihalomethanes by Bromide Ions

MENG Xin<sup>1</sup>, WEI Bin<sup>1</sup>, LI Xue-yan<sup>1</sup>, SHEN Ji-min<sup>2</sup>, GAN Jia-jun<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Centre Testing International Group Co. Ltd. <CTI>, Suzhou 215131, China)

**Abstract:** The cytotoxicity of brominated disinfection by-products is higher than that of chlorinated disinfection by-products, and thus has become a research focus in the field of disinfection in recent years. Taking source water in the northern China as the research object, the effects of bromide ion concentration on trihalomethanes (THMs) and adsorbable organic halide (AOX) were studied. The effects of chlorine dosage, pH and temperature on the total amounts of THMs and the distribution of THMs components in bromine-containing water were investigated. Besides, the contribution of bromine to THMs was also discussed. The results showed that, when the dosage of bromide ion increased from zero to 900  $\mu\text{g/L}$ , the dominant species of THMs were transformed from  $\text{CHCl}_3$  to chlorobromide mixed THMs, and the proportion of AOBBr in AOX increased from 5.08% to 36.35%. When the dosage of bromine ion was 900  $\mu\text{g/L}$ , the total production of THMs increased with the increase of chlorine dosage, pH and temperature.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07205003); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2017TS02); 国家自然科学基金资助项目(51108291)

通信作者: 李学艳 E-mail: lxyhit@sina.com

However, for Br-THMs, the increase of chlorine dosage and temperature would inhibit the contribution of bromine to THMs. BSF decreased from 0.64 and 0.62 to 0.51 and 0.50, respectively. But with the increase of pH, the bromination degree of THMs increased, and BSF increased from 0.49 to 0.57.

**Key words:** disinfection by-products; trihalomethane;  $\text{Br}^-$ ; adsorbable organic halide (AOX); bromine substitution factor (BSF)

近些年由于海水入侵、咸潮倒灌和工业污染等原因,在一些地区的水源水中检测到了一定浓度的溴离子<sup>[1]</sup>。水中溴离子的存在会被氯消毒剂氧化,从而与水中的天然有机物(NOM)发生反应,生成细胞毒性更强的溴代消毒副产物(Br-DBPs),其中以溴代三卤甲烷(Br-THMs)最为常见,在一些地区的出厂水中其检出率高达100%<sup>[2]</sup>。毒理学研究证实<sup>[3]</sup>,Br-THMs中 $\text{CHBrCl}_2$ 和 $\text{CHBr}_3$ 产生的致癌风险均要高于 $\text{CHCl}_3$ ,可见溴代消毒副产物的生成问题不容忽视。

在过去的20多年里,人们对单因素下THMs的生成规律已经有了较广泛的研究,并提出了相应的预测模型,然而,对于Br-THMs生成量及其种类分布规律与影响因素之间的关系仍存在一定争议。就投氯量而言,有学者指出<sup>[4]</sup>,Br-THMs在总THMs中的占比会随投氯量的增加出现一个峰值;而又有学者指出<sup>[5]</sup>,投氯量增加则Br-THMs生成量持续降低。此外,pH值的影响结果也有差异,一部分学者认为<sup>[5]</sup>,pH值增加会降低氯的氧化性,导致Br-THMs生成量降低,如Chowdhury等人<sup>[6]</sup>的研究显示,pH值从6.0增加到8.5,在形成THMs中溴离子的转化率降低了11.1%~17.8%;然而也有学者<sup>[7]</sup>提出,偏碱性条件对Br-DBPs的生成是有利的。

目前关于DBPs的检测,除了某种具体有机化合物(如4种三卤甲烷、9种卤乙酸)的测定外,人们又提出了“可吸附有机卤化物(AOX)”这一指标,其表示的是卤素进入有机物分子中的量,而不考虑具体生成的是哪一种化合物。Tan等人<sup>[8]</sup>的研究得出,某项具体的DBPs化合物仅占总可吸附有机卤化物含量(AOX)的16%~33%或以上。由于AOX与氯消毒后饮用水中化学毒性存在一定的关系<sup>[9]</sup>,并且不同卤化物对AOX的贡献各有不同,应当加以区分和量化才能了解DBPs产生的整体情况,而国内在消毒方面对该指标的认识仍存在不足。鉴于此,笔者以北方某地区水源水为研究对象,讨论溴离子浓度对AOX的影响,并对含溴THMs的影响因素

和生成规律进行讨论,以期找到Br-THMs生成过程中的主要控制条件。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

试验测定的具体消毒副产物为4种三卤甲烷,包括三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )、二氯一溴甲烷( $\text{CHBrCl}_2$ )、一氯二溴甲烷( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )和三溴甲烷( $\text{CHBr}_3$ ),其标准样品购于Accu Standard Inc公司,萃取剂甲基叔丁基醚(MTBE)为色谱纯。

对可吸附有机卤化物(AOX)的测定包括可吸附有机氯(AOCl)与可吸附有机溴(AOBr),其校准工作液分别为对氯苯酚和对溴苯酚。

氯化消毒剂为次氯酸钠( $\text{NaClO}$ )溶液,每次使用前需用DPD分光光度法对有效氯含量进行标定。

### 1.2 试验用水水质

以某水源水库水为试验用水,其DOC为4.13 mg/L、pH值为6.47、 $\text{UV}_{254}$ 为 $0.12 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 为0.34 mg/L、 $\text{Br}^-$ 为26.00  $\mu\text{g/L}$ 、耗氧量( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ )为5.01 mg/L。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 消毒副产物生成势的测定

消毒副产物生成势(DBPFP)的测定方法有多种,其用来表示水中DBPs生成的最大量。本研究参照美国公共健康协会(APHA)的方法,即在试验前先用酸或碱将水样pH值调至 $7.0 \pm 0.2$ ,并加入一定量的磷酸盐缓冲溶液,接着向溶液中投加一定量的 $\text{NaClO}$ ,以确保溶液中有效氯为水源水中DOC值的3倍(即12.39 mg/L);随后将水样置于25℃的水浴环境中,避光反应72 h;最后加入抗坏血酸以淬灭体系内余氯,并进行相应指标的测定。

#### 1.3.2 影响因素的试验设计

使用优级纯的KBr配制溴离子储备液,所有试验的反应时间均为72 h。

首先,改变KBr(以 $\text{Br}^-$ 计)投量:0、100、300、500、700和900  $\mu\text{g/L}$ ,以观察Br-DBPs生成比例的变化情况;其次,向水中投加900  $\mu\text{g/L}$ 的溴离子,分

别考察投氯量、pH值和温度影响下 THMs 的生成情况。其中,投氯量按  $\text{Cl}_2/\text{DOC}$  值为 1、2、3、4、5 进行设计;pH 值按常规地表水变化范围 6.0~8.0 进行设计,且需向溶液中加入对应 pH 值的缓冲溶液以保持其值不变;最后在温度影响方面,每 5℃设计一梯度,由 15℃增加至 35℃。在以上因素分别改变时,其余反应条件均按 DBPFP 的测定方法进行试验。以上试验均重复 3 次,最终结果取平均值。

#### 1.4 分析方法

采用液液萃取-气相色谱法测定三卤甲烷:取 15 mL 氯化后的水样置于螺口样品瓶中,加入 1 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,再用 3 mL 的 MTBE 振荡、萃取;静置后取上层有机相 1 mL 进行 GC/ECD 测定。

GC 条件:色谱柱为 HP5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),分流比为 20:1,进样体积为 1 μL,进样口温度为 200℃。炉温为程序升温,即先在 40℃下保持 5 min,再以 5℃/min 升温至 60℃并维持 1 min,随后以 10℃/min 升温至 120℃并保持 5 min,最后以 60℃/min 升温至 220℃。

可吸附有机卤化物(AOX)的测定方法参考标准 HJ/T 83—2001,借助 Multi X 2500 AOX 测定仪的燃烧炉以产生卤化氢(HX)气体,并用 Intergion 离子色谱仪测定 HX 中的卤离子( $\text{X}^-$ )。

溴取代参数(BSF)表征的是生成的 THMs 中溴化的 THMs 程度<sup>[10]</sup>,其计算公式如下:

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

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴离子浓度对 Br-DBPs 生成比例的影响

#### 2.1.1 溴离子浓度对 Br-THMs 生成比例的影响

在 pH 值为 7、投氯量为水样 DOC 浓度的 3 倍条件下,改变水中  $\text{Br}^-$  的投加量,由零增加至 900 μg/L,25℃的水浴环境中避光反应 72 h,测得 THMs 中各组分的生成量及溴取代参数 BSF 的变化见图 1。随着  $\text{Br}^-$  投加量由零增加到 900 μg/L,THMs 生成总量由 405.56 μg/L 升高至 717.49 μg/L。即溶液中  $\text{Br}^-$  浓度的增加使 HOBr 含量增多,加快了水中天然有机物(NOM)的消耗,从而导致 DBPs 的生成量增多。此外,从 THMs 的成分分布来看,在  $\text{Br}^-$  投加量增加的过程中, $\text{CHCl}_3$  生成量逐渐降低,其在

THMs 中的占比由最初的 97.16% 降至 26.63%;而 Br-THMs( $\text{CHBrCl}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  和  $\text{CHBr}_3$ ) 的生成量逐渐增加,其中以氯溴混合型三卤甲烷(即  $\text{CHBrCl}_2$  和  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) 的变化最为明显,该组分占比由最初仅有的 2.84% 增加至 59.87%,最终成为了 THMs 中的优势种; $\text{CHBr}_3$  的生成量虽有所增加,但其生成量与增加量均弱于氯溴混合型三卤甲烷。这与 Chang 等人<sup>[11]</sup> 的研究结果类似,即  $\text{Br}^-$  浓度增加会使 THMs 的组成成分向着高溴低氯的方向转化,但可能是由于水中氯、溴浓度占比不同的原因,导致在本试验中  $\text{CHBrCl}_2$  和  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  的生成量也是随  $\text{Br}^-$  浓度的增加而持续增加。

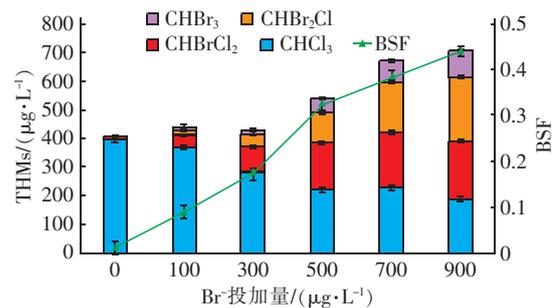


图1 溴离子浓度对三卤甲烷及溴取代参数的影响

Fig. 1 Influence of bromide ion concentration on formation of THMs and BSF

在投氯量不变的情况下,随着  $\text{Br}^-$  投加量的增加,BSF 也增大,由最初的 0.0095 增至 0.439,THMs 的溴化过程越来越高,而由前面的讨论可知,氯溴混合型 THMs 对 Br-THMs 的贡献最大。若  $\text{Br}^-$  投加量继续增加,则有可能会导致  $\text{CHBr}_3$  取代氯溴混合型 THMs 成为新的优势种。

#### 2.1.2 溴离子浓度对 AOBBr 生成比例的影响

同样地,对  $\text{Br}^-$  投加量由零增加至 900 μg/L 过程中的 AOX(X = Cl, Br) 进行测定,其他卤化条件不变。结果表明:可吸附有机溴(AOBr)在总可吸附有机卤化物(AOX)中的占比随着  $\text{Br}^-$  浓度的增加而增加。 $\text{Br}^-$  投加量为零时,即水源水本底条件下,AOCl 生成量为 722.23 μg/L, AOBr 生成量为 38.64 μg/L, AOBr 在 AOX 中的占比仅为 5.08%。随着  $\text{Br}^-$  投加量逐步增加,AOCl 占比由 94.92% 降至 63.65%、AOBr 占比相应增加至 36.35%。可见,溴在不断地取代有机物中的氯元素。关于 Br-DBPs 的生成机制,普遍认为是氯水解出的 HOCl 将  $\text{Br}^-$  氧化成了 HOBr,其与 NOM 的反应速率要高于 HOCl,因此产

生了 Br-DBPs;然而也存在另一种观点<sup>[4,12]</sup>,即具有较强反应活性的 HOBr 同样会氧化 Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 甚至与自身反应,可能会重新释放 Br<sup>-</sup> 或生成亲核性的 Br<sub>2</sub>,溶液中的 Br<sup>-</sup> 被反复利用以及 Br<sub>2</sub> 的强取代能力,也会造成 AOB<sub>r</sub> 的增加,而本试验中,Br<sup>-</sup> 浓度增加使得 AOX 中 Cl 元素含量降低、Br 元素含量增加,也从侧面证实了该观点的成立。

## 2.2 溴代消毒副产物生成的影响因素分析

### 2.2.1 投氯量对三卤甲烷生成量的影响

向原水水样中投加 900 μg/L 的溴离子,在 pH 值为 7、温度为 25 °C 的条件下,次氯酸钠(以 Cl<sub>2</sub> 计)投加量分别为水样中 DOC 浓度的 1、2、3、4、5 倍(即 4.13、8.26、12.39、16.52、20.65 mg/L),反应 72 h 后淬灭余氯,THMs 的生成情况如图 2 所示。

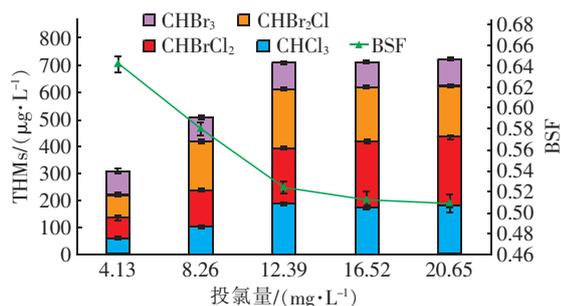


图 2 投氯量对三卤甲烷及溴取代参数的影响

Fig. 2 Influence of chlorine dosage on formation of THMs and BSF

随着投氯量的增加,THMs 的总生成量呈先增加后稳定的趋势。投氯量由 4.13 mg/L 增加至 12.39 mg/L(即 Cl<sub>2</sub>/DOC 值 ≤ 3)时,THMs 的生成量一直在增加,分别为 307.99、508.90、707.48 μg/L;随后,继续向溶液中加入氯,在投氯量为 16.52 和 20.65 mg/L(即 Cl<sub>2</sub>/DOC 值 > 3)时,THMs 的总生成量分别为 710.30 和 720.74 μg/L,可见在投氯量超过 3 倍 DOC 值后,THMs 的总生成量几乎保持不变。这是由于在含溴水体中,投加过量的氯会使有机底物被 HOCl 与 HOBr 共同氧化,加快了有机底物的消耗,因而 THMs 的生成总量将不再增加。

就 THMs 的种类分布而言,随着投氯量的增加,各组分含量均有所增加,但其中 CHBrCl<sub>2</sub> 的占比相对较大。以 16.52 mg/L 的投氯量为例,该条件下各组分的生成量已处于稳定状态,不再随投氯量的增加而改变,此时 CHCl<sub>3</sub>、CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Cl 和 CHBr<sub>3</sub> 在 THMs 中的占比分别为 24.74%、34.03%、

28.21% 和 13.02%,以氯溴混合类三卤甲烷中的 CHBrCl<sub>2</sub> 为主要优势种。

同样地,溴取代参数也随投氯量的增加而降低,这说明投氯量的升高使得 HOCl 的浓度远高于 HOBr,抑制了溴对 THMs 的贡献。当投氯量 ≤ 12.39 mg/L 时,投氯量增加,溴取代参数 BSF 由 0.64 降至 0.52。当投氯量 > 12.39 mg/L 时,提高投氯量,溴取代参数 BSF 几乎稳定在 0.51 左右,原因在于底物的耗尽导致各组分含量几乎不再增加,因而 BSF 的改变量也相应减小。

### 2.2.2 pH 值对三卤甲烷生成量的影响

地表水的 pH 值一般保持在 6.0 ~ 8.0 之间,因此在该范围内调节水源水 pH 值分别为 6.0 ± 0.2、7.0 ± 0.2 和 8.0 ± 0.2,溴离子投加量为 900 μg/L,次氯酸钠(以 Cl<sub>2</sub> 计)投量为 12.39 mg/L,25 °C 下反应 72 h 后,测得 THMs 生成情况见图 3。

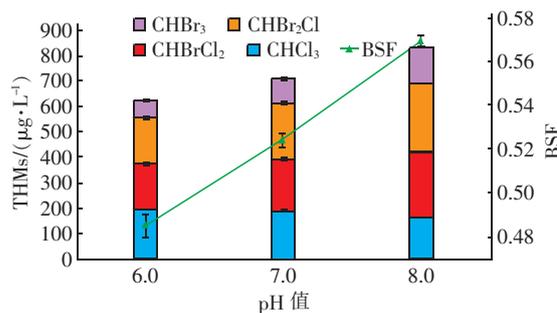


图 3 pH 值对三卤甲烷生成量及溴取代参数的影响

Fig. 3 Influence of pH on formation of THMs and BSF

pH 值增加,THMs 的总生成量也增加,但其组分随 pH 值的变化却存在一定差异。其中,CHCl<sub>3</sub> 随着 pH 值的增加而减少,Br-THMs 的生成量随着 pH 值的增加而增加。如 pH 值由 6.0 升至 8.0 的过程中,CHCl<sub>3</sub> 由 196.44 μg/L 下降至 163.87 μg/L,CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Cl 和 CHBr<sub>3</sub> 生成量分别由 176.34、181.52 和 67.91 μg/L 上升至 254.53、270.68 和 142.43 μg/L。此外,比较各成分在 THMs 中的占比可以发现,随着 pH 值的增加,THMs 的优势种也由氯代三卤甲烷逐渐转化为氯溴混合型三卤甲烷。

随着 pH 值的增加,BSF 由 0.49 升至 0.57,即 pH 值的升高促进了溴化有机物的程度,提高了溴代三卤甲烷的生成量,该结果与 Sohn 等人<sup>[7]</sup> 观点一致。这是由于当 pH 值升高时,溶液中羟基会过量,促进了消毒副产物前体物中“CX<sub>3</sub>-CO-R”结构的碱催化水解作用<sup>[13]</sup>,因而增加了能与碳原子发生亲

电加成的活性位点数量,相应提高了 DBPs 的生成速率,从而使反应正向发生,CHX<sub>3</sub> 的生成量有所提高<sup>[14]</sup>。此外,又由于 HOBr 的强反应活性以及 Br<sub>2</sub> 的强取代能力,因此 pH 值升高促进了溴对 Br-THMs 的贡献。对于一些学者提出的反面观点,即 pH 值增加会抑制氯的氧化活性从而降低了 DBPs 的生成,本研究结果显示,在 DBPs 生成过程中,似乎 pH 值对 NOM 的碱催化水解作用更大一些。此外,有文献显示<sup>[15-16]</sup>,HOBr 的 pKa(8.7)高于 HOCl (7.5),因此在 pH 值由 6.0 增加至 8.0 的过程中,虽然 HOCl 占比减少,但仍会产生 HOBr,且是溴的主要形态,因此在本试验的结果中,CHCl<sub>3</sub> 含量降低,Br-THMs 含量增加,BSF 逐渐升高。

### 2.2.3 温度对三卤甲烷生成量的影响

控制水溶液的 pH 值为 7.0 ± 0.2、次氯酸钠的投加量为 12.39 mg/L(以 Cl<sub>2</sub> 计)、溴离子投加量为 900 μg/L,调节水浴温度分别为 15、20、25、30 和 35 °C,反应 72 h 后淬灭余氯,水样中 THMs 的生成情况如图 4 所示。

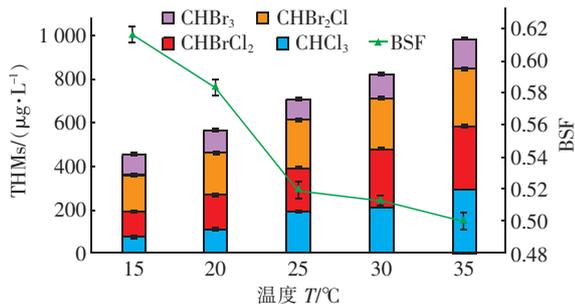


图4 温度对三卤甲烷生成量及溴取代参数的影响

Fig. 4 Influence of temperature on formation of THMs and BSF

从图 4 可知,THMs 的生成总量及各组分含量均随着水温的升高而增加,这是升温提高了体系内各组分反应活性的结果,即 HOCl 与 HOBr 的反应活性均有所增加。

从 THMs 的组分占比来分析,温度较低时,氯溴混合型三卤甲烷的占比较大,如水温为 15 °C 时,CHBr<sub>2</sub>Cl 占比偏高,为 37.53%;但温度较高时,占比最大的物质由 CHBr<sub>2</sub>Cl 转化为了 CHCl<sub>3</sub>,如水温为 35 °C 时,CHCl<sub>3</sub> 占比偏高,为 30.61%,似乎高温对氯化物的促进能力更强一些。从 BSF 的变化也可以看出,随着温度的升高,溴取代参数 BSF 不断减小,由 15 °C 时的 0.62 降至 35 °C 的 0.50。由此可

见,虽然升温提高了 HOCl 和 HOBr 的反应活性,但二者受温度影响程度有所差异,相比之下,升温对氯化氧化能力的促进作用要高于对溴取代能力的促进作用。因此,升温后溴化有机消毒副产物的程度相对降低,即溴取代参数 BSF 有所下降。

### 2.3 溴代消毒副产物生成机制探讨

消毒副产物的产生与水体中天然有机物 NOM 的结构和性质有着密切关系。NOM 含有很多的活性官能团,如—OH、—COOH、—NH<sub>2</sub> 及芳环结构。取代芳香被氧(氯)化后,可能产生类似间二苯酚的化学结构,间二苯酚是产生 CHCl<sub>3</sub> 最多的化合物之一,其对 CHCl<sub>3</sub> 产生量的贡献率可高达 (81.1 ± 17.3)%<sup>[17]</sup>。类似间二苯酚的物质氧化后会生成含有 α 氢的羰基化合物(RCOCH<sub>3</sub>),当水中存在 Br<sup>-</sup> 时,氯化后 HOBr 对天然有机物的强氧化性导致了 Br-DBPs 的生成<sup>[16]</sup>。结合前面的讨论及 THMs 的转化过程,推测影响 Br-DBPs 生成的关键因素在于水中 HOX(X = Cl、Br)的种类分布。

当投氯量增加时,氯含量高于溴,以 HOCl 为主要的 HOX,因此溴化有机物的程度降低,BSF 下降;在 6.0 ~ 8.0 范围内提高 pH 值时,不仅加快了苯环的开裂,同时抑制了氯的氧化能力,因此溶液中 HOBr 成为主要的 HOX,BSF 增大;而升温虽然促进了所有物质的反应活性,但由前面的试验结果可知,氯受温度的影响要高于溴,因此 BSF 降低。

## 3 结论

① 随着溴离子投量的增加,DBPs 向着高溴低氯方向转化,AOBr 在 AOX 中的占比由 5.08% 增加至 36.35%,THMs 的溴取代参数 BSF 由最初的 0.009 5 增加至 0.439,氯溴混合型 THMs(CHBrCl<sub>2</sub> 与 CHBr<sub>2</sub>Cl)逐渐成为优势种,其在 THMs 中的占比由 2.84% 增加至 59.87%。

② NOM 经氧(氯)化产生的 α 氢羰基化合物(RCOCH<sub>3</sub>)是三卤甲烷生成的主要前驱物,在 THMs 的生成过程中,HOX(X = Cl、Br)的种类分布是影响 THMs 成分占比的关键。提高投氯量和温度对水中 HOCl 的生成影响更大,因此溴化程度相对较弱。投氯量提高 5 倍,BSF 由 0.64 降至 0.51;温度由 15 °C 升至 35 °C 后,BSF 由 0.62 降至 0.50;而提高 pH 值,会促进 RCOCH<sub>3</sub> 的碱催化反应,且在 pH 值为 6.0 ~ 8.0 的范围内,HOBr 是主要的 HOX,THMs 的溴化程度有所提高,BSF 由 0.49 升至 0.57。

## 参考文献:

- [ 1 ] Kampioti A A, Stephanou E G. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water[J]. *Water Res*, 2002, 36(10): 2596 – 2606.
- [ 2 ] 代飞飞. 潍坊城区丰水期和枯水期生活饮用水中挥发性有机物污染状况调查[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(2): 279 – 282.  
Dai Feifei. Investigation on the contamination status of volatile organic compounds in drinking water during wet season and drought season in Weifang [ J ]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2017, 27(2): 279 – 282 (in Chinese).
- [ 3 ] Richardson S D, Fasano F, Ellington J J, *et al.* Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(22): 8330 – 8338.
- [ 4 ] Hua G H, Reckhow D A. Evaluation of bromine substitution factors of DBPs during chlorination and chloramination[J]. *Water Res*, 2012, 46(13): 4208 – 4216.
- [ 5 ] 张华, 曲久辉, 刘会娟, 等. 中水消毒中溴代副产物在总消毒副产物中的比例及其影响因素[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38(8): 728 – 736.  
Zhang Hua, Qu Jiuhui, Liu Huijuan, *et al.* Proportion of bromo-DBPs in total DBPs during reclaimed-water chlorination and its related influencing factors [ J ]. *Science in China B: Chemistry*, 2008, 38(8): 728 – 736 (in Chinese).
- [ 6 ] Chowdhury S. Trihalomethanes in drinking water: effect of natural organic matter distribution [ J ]. *Water SA*, 2013, 39(1): 1 – 7.
- [ 7 ] Sohn J, Amy G, Yoon Y. Bromide ion incorporation into brominated disinfection by-products [ J ]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 174(1): 265 – 277.
- [ 8 ] Tan J, Allard S, Gruchlik Y, *et al.* Impact of bromide on halogen incorporation into organic moieties in chlorinated drinking water treatment and distribution systems [ J ]. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 1572 – 1580.
- [ 9 ] Yang Y, Yukako K, Kimura S Y, *et al.* Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 12362 – 12369.
- [ 10 ] Hua G, Reckhow D A, Kim J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(9): 3050 – 3056.
- [ 11 ] Chang E E, Lin Y P, Chiang P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs [ J ]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1029 – 1034.
- [ 12 ] Liu Q, Margerum D W. Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(6): 1127 – 1133.
- [ 13 ] Liu C, Ersan M S, Plewa M J, *et al.* Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination of algal organic matter extracted from freshwater and marine algae [ J ]. *Water Res*, 2018, 142: 313 – 324.
- [ 14 ] Hua G, Reckhow D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(9): 3309 – 3315.
- [ 15 ] Gallard H, Pellizzari F, Croué J P, *et al.* Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution [ J ]. *Water Res*, 2003, 37(12): 2883 – 2892.
- [ 16 ] Acero J L, Piriou P, Gunten U V. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development [ J ]. *Water Res*, 2005, 39(13): 2979 – 2993.
- [ 17 ] Bond T, Graham N. Predicting chloroform production from organic precursors [ J ]. *Water Res*, 2017, 124: 167 – 176.



作者简介:孟欣(1993 – ),女,辽宁阜新人,硕士研究生,研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: mengxinjz@163.com

收稿日期: 2019-03-05