

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.006

# 不同饮用水处理工艺中消毒副产物的生成潜能

彭嘉栋<sup>1</sup>, 钟宇<sup>1</sup>, 叶挺进<sup>2</sup>, 罗旺兴<sup>2</sup>, 陈锋<sup>2</sup>, 杨欣<sup>1</sup>

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275; 2. 佛山市水业集团有限公司, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 对取自饮用水处理过程中的水样分别进行氯消毒和氯胺消毒, 分析不同饮用水处理工艺对7类18种消毒副产物(DBPs)生成潜能的影响, 测定的DBPs包括含碳DBPs[三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤代酮(HKs)、三氯乙醛(CH)]和含氮DBPs[卤乙腈(HANs)、三氯硝基甲烷(TCNM)、总亚硝胺(TONO)]。结果表明, 混凝、沉淀和过滤工艺均能有效降低卤代DBPs的生成潜能, 活性炭吸附反而会增大TONO的生成潜能。混凝和砂滤工艺对去除含碳DBPs前体物更有效, 氧化处理工艺则更有利于含氮DBPs前体物的去除。细胞毒性主要来源于HANs和HAAs, 且其变化趋势大致与HANs和HAAs生成潜能一致。水中Br<sup>-</sup>浓度的增加会显著增大溴代DBPs的生成潜能, 并使细胞毒性大幅升高。

**关键词:** 饮用水处理; 消毒副产物; 生成潜能; 溴离子; 细胞毒性

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0027-09

## Disinfection By-products Formation Potential in Different Drinking Water Treatment Processes

PENG Jia-dong<sup>1</sup>, ZHONG Yu<sup>1</sup>, YE Ting-jin<sup>2</sup>, LUO Wang-xing<sup>2</sup>, CHEN Feng<sup>2</sup>, YANG Xin<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Foshan Water Group Co. Ltd., Foshan 528000, China)

**Abstract:** Water samples from different drinking water treatment processes were treated by chlorination and chloramination respectively, and the effects of different drinking water treatment processes on disinfection by-products (DBPs) formation potential belonging to 7 classes and 18 species were analyzed. The DBPs included carbonaceous DBPs [such as trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs), haloketones (HKs) and chloral hydrate (CH)], and nitrogenous DBPs [such as haloacetonitriles (HANs), trichloronitromethane (TCNM) and total N-nitrosamines (TONO)]. The formation potential of many halogenated DBPs could be effectively reduced by coagulation/sedimentation and filtration process, whereas activated carbon process greatly increased the formation potential of TONO. Coagulation and sand filtration processes were more effective in removing precursor of carbonaceous DBPs, while oxidation process was more beneficial to remove precursor of nitrogenous DBPs. The cytotoxicity mainly originated from HANs and HAAs, and its changing trend was roughly consistent with the formation potential of HANs and HAAs. The increase of Br<sup>-</sup> concentration in water

基金项目: 佛山市科技计划项目(2016AG100991)

significantly increased the formation of brominated DBPs and greatly increased the cytotoxicity.

**Key words:** drinking water treatment; disinfection by-products; formation potential;  $\text{Br}^-$ ; cytotoxicity

消毒副产物(DBPs)具有基因毒性和致癌性<sup>[1]</sup>,对人体健康具有潜在风险。三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)是最主要的两类含碳DBPs<sup>[2]</sup>,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定饮用水中三氯甲烷(TCM)和三氯乙酸(TCAA)浓度限值分别为0.06和0.1 mg/L。其他种类的含碳DBPs主要包括卤乙醛(HALs)和卤代酮(HKs),在饮用水中的检出浓度水平分别为4~20、2~9  $\mu\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>。近年来含氮DBPs,如卤乙腈(HANs)、卤代乙酰胺(HAMs)、卤代硝基甲烷(HNMs)和N-亚硝胺(NAs)等备受关注<sup>[3]</sup>,这些含氮DBPs的基因毒性、细胞毒性及致癌性远高于含碳DBPs<sup>[1]</sup>,但目前国内对于此类消毒副产物的标准限值仍未确定。

DBPs的前体物质主要是水体中的可溶性天然有机物(NOM)和有机污染物。水中存在的溴离子和碘离子等也会影响DBPs的生成<sup>[4]</sup>。DBPs前体物在饮用水处理过程中会因物理吸附、化学氧化、生物降解等作用而被部分去除,从而降低DBPs的生成潜能<sup>[5]</sup>。目前针对THMs和HAAs前体物的去除研究较多<sup>[6-7]</sup>,而针对其他新型DBPs前体物的去除研究相对较少<sup>[8-9]</sup>。为了探究不同饮用水处理工艺中各类DBPs生成潜能的变化,笔者对4座水厂的16个水样分别进行氯消毒和氯胺消毒,分析不同处理工艺对7类DBPs(共18种)生成潜能的影响,并计算各类DBPs的总细胞毒性。另外,还分析了 $\text{Br}^-$ 对各类DBPs生成潜能和细胞毒性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

THMs混合标样[三氯甲烷(TCM)、二氯一溴甲烷(BDCM)、一氯二溴甲烷(DBCM)、三溴甲烷(TBM)]、HAAs混合标样[一氯乙酸(CAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(BAA)、二溴乙酸(DBAA)、二氯一溴乙酸(BDCAA)、一氯二溴乙酸(DBCAA)、一氯一溴乙酸(BCAA)、三溴乙酸(TBAA)]、EPA 551B混合标样[二氯乙腈(DCAN)、二溴乙腈(DBAN)、溴氯乙腈(BCAN)、三氯乙腈(TCAN)、1,1-二氯丙酮(DCP)、1,1,1-三氯丙酮(TCP)、三氯硝基甲烷(TCNM)]、三氯乙醛

(CH)、1,2-二溴丙烷、2,3-二溴丙酸、1,2,3-三氯丙烷标样及甲基叔丁基醚(MTBE)购自Sigma-Aldrich公司。二氯甲烷(DCM)购自CNW Technologies公司。N-二甲基乙酰胺(NDMA)购自Supelco公司。

### 1.2 样品采集和预处理

选取广东省具有代表性的4座水厂,分别采集其进水、前处理、沉淀、过滤以及消毒后出水,水厂的处理工艺及取样点见图1(PAC为聚合氯化铝)。水样经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜抽滤后,避光储存于4  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。由于16个水样的 $\text{Br}^-$ 浓度都低于检测限,为解析 $\text{Br}^-$ 对DBPs生成的影响,将HS水厂的水样分成两部分,其中一部分加入200  $\mu\text{g/L}$ 的 $\text{Br}^-$ ,分析 $\text{Br}^-$ 对各类DBPs生成潜能和细胞毒性的影响。

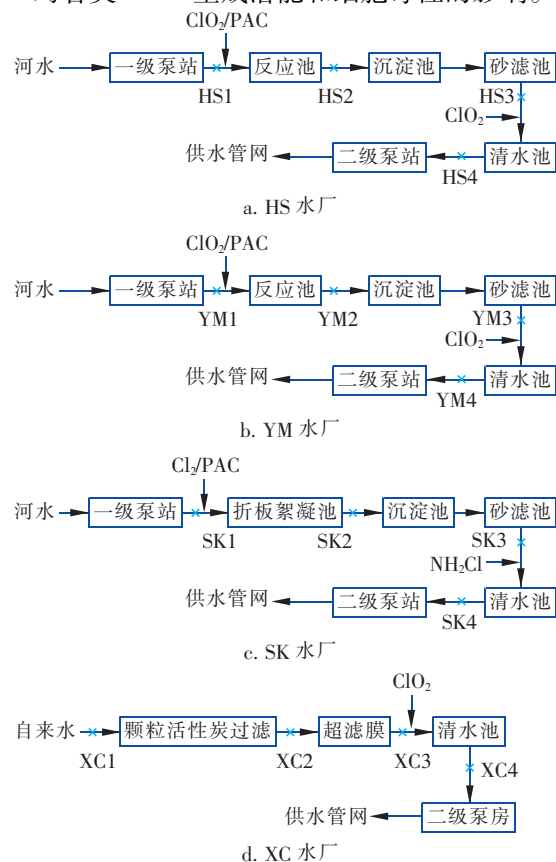


图1 4座水厂的处理工艺流程及样品采集点位

Fig. 1 Treatment process and sampling points of four waterworks

### 1.3 DBPs 生成潜能试验

#### ① THMs、HAAs、HANs、HKs、CH、TCNM

对水样进行氯消毒,反应在 60 mL 带有螺旋盖的棕色玻璃瓶中进行,加入 5 mmol/L 磷酸盐缓冲液调节水样 pH 值至 7.0,根据式(1)计算投氯量,反应在室温( $25 \pm 2$ ) °C 下进行,1 d 后投加抗坏血酸终止反应,并进行萃取。

$$\text{NaOCl (以 Cl}_2 \text{ 计, mg/L)} = 3 \times [\text{TOC}] + 8 \times [\text{NH}_3 - \text{N}] + 10 \quad (1)$$

#### ② 总亚硝胺(TONO)

对水样进行氯胺消毒,反应在 1 L 带有螺旋盖的棕色玻璃瓶中进行,加入 5 mmol/L 磷酸盐缓冲液调节水样 pH 值至 7.0,以  $\text{Cl}_2/\text{DOC} = 3$  (物质的量浓度比)的比例投加氯胺,反应在室温( $25 \pm 2$ ) °C 下进行,5 d 后投加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  终止反应进行萃取。

### 1.4 DBPs 的萃取和测定

#### ① THMs、HANs、HKs、CH、TCNM

参考 USEPA Method 551.1,用气相色谱仪(Agilent 7890A)进行检测分析。气相色谱仪的运行参数如下:Agilent DB-5 分离柱(30 m × 0.25 mm),升温程序为 35 °C 保持 6 min,以 10 °C/min 的速率升至 100 °C 并保持 5 min,然后以 20 °C/min 的速率升至 200 °C 并保持 2 min。进样体积为 2 μL,进样模式为不分流,进样口温度为 120 °C,检测器温度为 290 °C,载气为高纯度氮气(流速为 1.0 mL/min)。12 种 DBPs 的检测限范围为 0.21 ~ 0.34 μg/L。

#### ② HAAs

参考 USEPA Method 552.3,用气相色谱仪(Agilent 7890A)进行检测分析。气相色谱仪的运行参数如下:Agilent DB-1701 分离柱(30 m × 0.25 mm),升温程序为 35 °C 保持 10 min,以 5 °C/min 的速率升至 60 °C,再以 2 °C/min 的速率升至 75 °C 并保持 2 min,最后以 20 °C/min 的速率升至 135 °C。进样体积为 2 μL,进样模式为不分流,进样口温度为 200 °C,检测器温度为 260 °C,载气为高纯度氮气(流速为 1.0 mL/min)。5 种 HAAs 的检测限范围为 0.22 ~ 0.33 μg/L。

#### ③ 总亚硝胺

参考 Dai 等人<sup>[10]</sup>所采用的方法。1 L 水样中加入 2 g 氨基磺酸将 pH 值调节至 2.0,在黑暗处放置一晚,以消除亚硝酸盐的干扰,用椰壳活性炭固相萃取小柱萃取,用 15 mL 二氯甲烷洗脱亚硝胺,萃取后

的二氯甲烷溶液经无水硫酸钠小柱去除水分,用氮气浓缩至约 0.5 mL 时将溶剂置换成乙腈,定容至 1 mL 后转移至 2 mL 进样瓶,于 -4 °C 下保存。

用氮氧化物分析仪(EcoPhysics CLD 88Yp)进行检测分析。取 100 μL 萃取后的乙腈加入圆柱形反应器中(内有 80 °C 反应液:2.16 g 碘化钾和 0.456 g 碘溶于 55 mL 冰醋酸),通过氮气载气(流速为 0.2 mL/min)将亚硝胺反应生成的 NO 经 1 mol/L 的 NaOH 溶液后进入检测器。此方法的检测限为 0.41 nmol/L(相当于 30 ng/L 的 NDMA)。

### 1.5 水样中 DBPs 的细胞毒性测定

参考 Zeng 等人<sup>[11]</sup>对各类 DBPs 毒性的评估方法,本研究用 DBPs 的生成潜能(以物质的量浓度计)与其对应的中国仓鼠卵巢(CHO)细胞的  $\text{LC}_{50}$  值的比值表征 DBPs 的细胞毒性,求和后得到各类 DBPs 的累积细胞毒性,以探究不同处理工艺对水样细胞毒性的影响。用于计算的 CHO 细胞的  $\text{LC}_{50}$  值从前人的研究中得到<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基本水质参数

16 个水样的水质情况如表 1 所示。

表 1 基本水质参数

Tab.1 Basic water quality parameters  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	DOC	$\text{NH}_3 - \text{N}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$
HS1	4.99	0.53	1.75	6.27	2.07	0.05
HS2	4.19	0.34	2.37	5.86	1.77	0.06
HS3	4.01	0.35	2.36	5.92	1.97	0.004
HS4	2.49	0.24	2.44	7.40	2.07	0.006
YM1	2.36	0.05	0.93	3.48	2.89	0.05
YM2	1.50	NA	2.04	3.92	2.71	0.14
YM3	1.03	0.22	2.58	4.74	2.84	0.008
YM4	1.54	0.27	2.48	3.80	2.72	NA
SK1	1.45	NA	2.69	25.55	2.82	0.06
SK2	1.08	0.52	2.81	25.98	2.14	0.42
SK3	0.99	0.06	2.92	26.01	2.71	0.02
SK4	0.70	0.12	3.06	25.63	2.73	0.03
XC1	0.87	0.24	2.99	24.52	2.68	0.11
XC2	0.35	0.25	2.95	24.77	2.80	NA
XC3	0.47	0.28	3.48	25.52	2.70	0.06
XC4	0.67	0.31	3.32	24.65	2.78	0.03

注: NA 表示浓度低于检测限。

所有水样的  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  浓度均低于检测限,DOC 浓度在 0.35 ~ 4.99 mg/L 之间,氨氮浓度在低于检测限至 0.53 mg/L 之间。整体而言,HS 水厂的

DOC 浓度(2.49 ~ 4.99 mg/L) 高于其他 3 座水厂(0.35 ~ 2.36 mg/L)。XC 水厂以另一座水厂出水作为原水进行进一步处理,大部分 NOM 已在上一座水厂中被去除,其 DOC 浓度( $<0.9$  mg/L) 远远低于另外 3 座水厂。部分水厂采用二氧化氯进行消毒,由于采用二氧化氯处理会对水中 NOM 的性质产生影响<sup>[13]</sup>,本研究采用氯作为 DBPs 生成潜能试验的氧化剂,以探究二氧化氯消毒对 DBPs 前体物的影响。

## 2.2 不同处理工艺对各类 DBPs 生成潜能的影响

### 2.2.1 对含碳 DBPs 生成潜能的影响

在 4 座水厂中,含碳 DBPs 生成潜能的沿程变化如图 2 所示。总体而言,4 类常见的卤代 DBPs 的生成潜能沿处理工艺而逐渐降低,说明水厂的处理工艺对 4 类 DBPs 的前体物具有一定的去除效果。相比进水中 DBPs 的生成潜能(THMs: 11.9 ~ 93.3  $\mu\text{g/L}$ ; HAAs: 19.5 ~ 132.3  $\mu\text{g/L}$ ; HKs: 2.4 ~ 5.2  $\mu\text{g/L}$ ; CH: 4.1 ~ 8.8  $\mu\text{g/L}$ ),经各工艺处理后 DBPs 生成潜能均有不同程度的降低,出水中 THMs、HAAs、HKs 和 CH 的生成潜能分别为 10.9 ~ 45.1、11.6 ~ 67.1、0.9 ~ 3.5、3.5 ~ 7.2  $\mu\text{g/L}$ 。

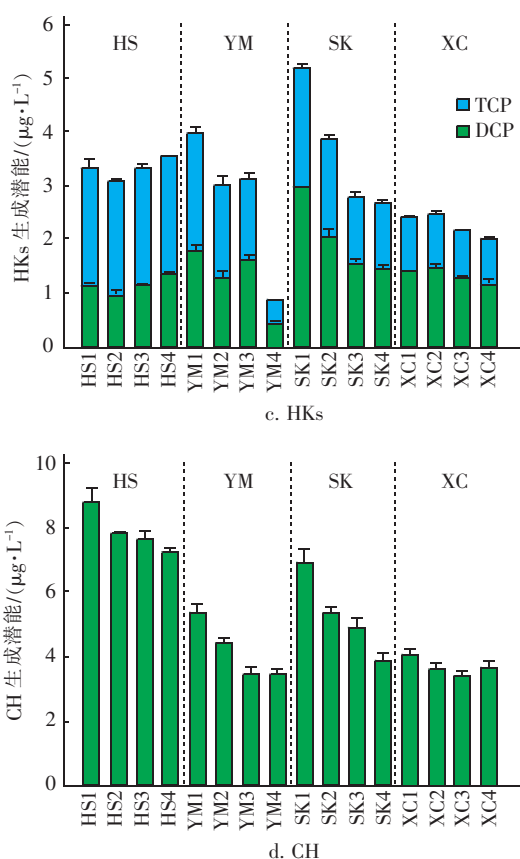
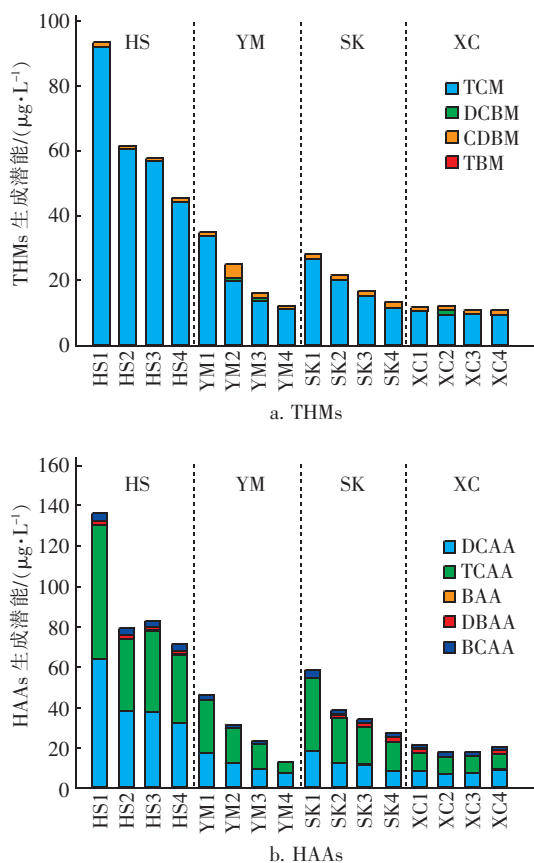


图2 4座水厂中 THMs、HAAs、HKs 和 CH 的生成潜能

Fig.2 Formation potential of THMs, HAAs, HKs and CH in four waterworks

HS、YM、SK 和 XC 水厂的处理工艺对 4 种 THMs 前体物的去除率分别为 51.61%、65.32%、51.85% 和 8.10%。说明  $\text{ClO}_2/\text{PAC}$ —砂滤— $\text{ClO}_2$  消毒和  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ —砂滤—氯胺消毒这两种传统处理工艺能够有效去除一半以上的 THMs 前体物。XC 水厂的活性炭—超滤— $\text{ClO}_2$  消毒组合工艺仅去除了 8.10% 的 THMs 前体物,可能是由于水中大部分较易被降解的 THMs 前体物已在上一座水厂中被去除,剩下较难被降解的 THMs 前体物不能通过该组合工艺有效去除。4 种 THMs 中三氯甲烷的生成潜能最高(占比为 81.9% ~ 99.3%),其他含溴 THMs 的生成潜能较低,这是由于水样中的  $\text{Br}^-$  浓度极低( $<1$   $\mu\text{g/L}$ ),在氯化过程中三卤甲烷的前体物主要发生氯取代反应。HS 水厂的 THMs 生成潜能(45.16 ~ 93.32  $\mu\text{g/L}$ ) 大于 YM、SK 和 XC 水厂的 THMs 生成潜能(10.62 ~ 35.17  $\mu\text{g/L}$ ),这与 Chen 等人<sup>[14]</sup>的研究结果一致,THMs、HAAs 和 HANs 三类 DBPs 的生成潜能与水样的 DOC 浓度呈显著的正



相关关系,且 DOC 浓度为 DBPs 生成潜能最主要的影响因素,而 HS 水厂的 DOC 浓度大于 YM、SK 和 XC 水厂,故 THMs 的生成潜能较大,水样中的 HAAs、HANs 和 TCNM 生成潜能也有相似结果。

HS、YM、SK 和 XC 水厂的处理工艺对 HAAs 前体物的去除率分别为 48.15%、72.73%、52.81% 和 3.43%。而对于已处理的水体,XC 水厂的活性炭—超滤— $\text{ClO}_2$  消毒组合工艺对 HAAs 生成潜能的影响最小。HS、YM 和 SK 水厂对 DHAAAs (DCAA、BCAA 和 DBAA) 前体物的去除率分别为 46.20%、54.85%、43.56%,对 TCAA 前体物的去除率分别为 50.48%、86.42%、58.89%。Hua 等人<sup>[4]</sup>研究发现,与 DHAAAs 和 THMs 相比,THAAAs 的前体物更倾向于来自憎水性有机物,而 HS、YM 和 SK 水厂中的混凝工艺更倾向于去除水中的憎水性有机物<sup>[15]</sup>,因此对 TCAA 前体物的去除率更高。

HS、YM、SK 和 XC 水厂的处理工艺对 HKs 前体物的去除率分别为 -5.59%、77.94%、48.66%、16.76%,对 CH 前体物的去除率分别为 17.99%、34.99%、43.13%、11.34%。

### 2.2.2 对含氮 DBPs 生成潜能的影响

与含碳 DBPs 前体物的去除效果相比,4 座水厂对含氮 DBPs 前体物的去除效果不明显(见图3),仅 HS 水厂中 HANs、TCNM 生成潜能沿处理工艺逐渐降低,两者前体物去除率分别为 39.79% 和 33.74%,低于含碳 DBPs 前体物的去除率。

与 THMs、HAAs 和 HANs 等卤代 DBPs 不同,TONO 生成潜能与 DOC 浓度并没有呈现正相关关系[见图3(c)],由于 TONO 的主要前体物是水中的有机胺和亚硝酸盐<sup>[16]</sup>,且 Chen 等人<sup>[14]</sup>的研究表明以 DOC、 $\text{UVA}_{254}$ 、DON 和  $\text{Br}^-$  为变量的 DBPs 预测模型并不能准确预测水中 NDMA 的浓度,说明仅根据基本水质参数不能大致判断出水中 TONO 的浓度水平。Lee 等人<sup>[17]</sup>研究发现消毒过程中 NDMA 的生成量随 DON/DOC 值的增大而增多。对于采用传统处理工艺的 HS、YM 和 SK 水厂,TONO 的生成潜能无明显变化[见图3(c)],说明传统处理工艺无法有效去除 TONO 的前体物。而 XC 水厂的活性炭吸附工艺明显增大了 TONO 的生成潜能(101.96%),可能的原因是活性炭颗粒表面的活性位点与氧分子反应生成活性氧(ROS),随后催化活性炭表面的氮分子转化成为活性氮(RNS),并最终转化为羟胺

( $\text{H}_2\text{NOH}$ ),使 TONO 的前体物增多<sup>[18]</sup>。

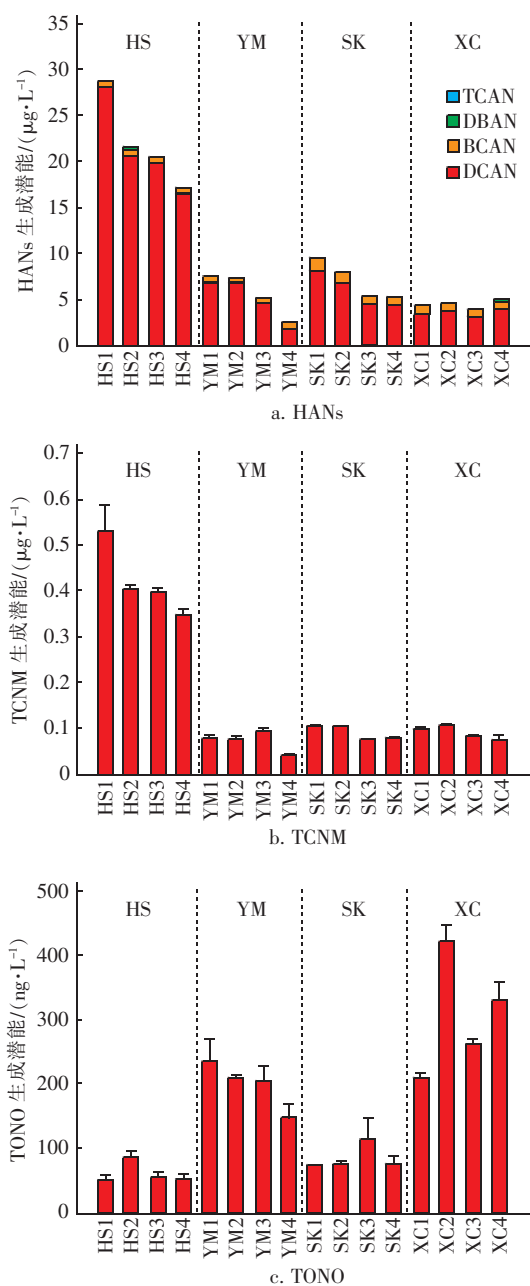


图3 4座水厂中含氮 DBPs (HANs、TCNM 和 TONO) 的生成潜能

Fig.3 Formation potential of HANs, TCNM and TONO in four waterworks

### 2.3 不同工艺对 DBPs 生成潜能的去除效果

混凝、砂滤和氧化 3 类处理工艺对各类 DBPs 前体物的去除率见图 4。 $\text{ClO}_2/\text{PAC}$  和  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  均能降低 THMs、HAAs、CH 和 HKs 的生成潜能,前体物去除率平均值分别为 28.80%、35.98%、16.89% 和 18.90%。 $\text{ClO}_2/\text{PAC}$  和  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$  对含氮 DBPs 前

体物的去除效果低于对含碳 DBPs 的去除效果,这可能是由于 PAC 等混凝剂更倾向于攻击带有富电

子基团的 NOM,对带有正电荷的含氨基 NOM(含氮 DBPs 主要前体物)则去除效果不明显<sup>[19]</sup>。

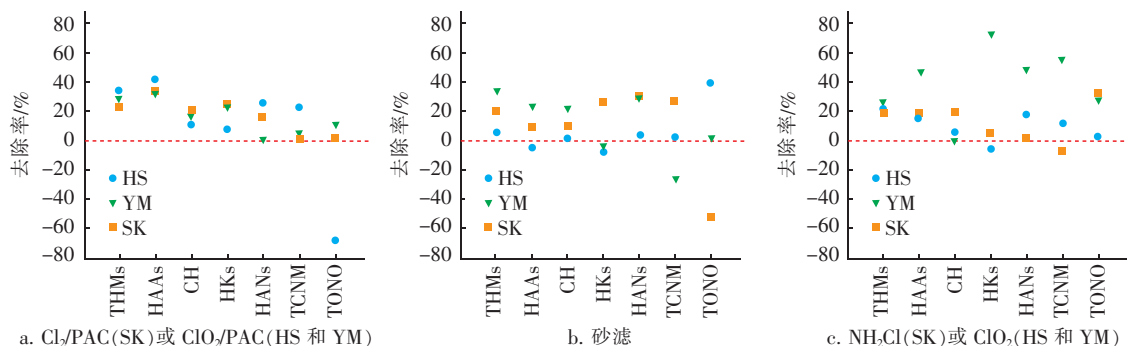


图4 不同工艺对 DBPs 生成潜能的去除效果

Fig. 4 Removal of DBPs formation potential by different treatment process

HS、YM 和 SK 水厂的砂滤工艺对 THMs、HAAs、CH 和 HKs 前体物的平均去除率分别为 20.90%、10.17%、11.40% 和 5.42%,砂滤对亲水性 NOM(含碳 DBPs 的主要前体物)的去除效果不如混凝工艺,对含氮 DBPs 前体物的去除率具有不确定性,在有的水样中(HS 水厂)呈现有效去除,但在有的水样中(SK 水厂)反而生成了前体物。可能的原因是不同水厂的砂滤池运行时长不同,运行时间长的砂滤池可能出现跑砂、反冲洗不充分等问题<sup>[20]</sup>,造成对含氮 DBPs 前体物的去除率出现差异。

氧化工艺对 THMs、HAAs、CH 和 TONO 前体物的平均去除率分别为 22.27%、27.19%、7.82% 和 20.60%。 $\text{ClO}_2$  氧化对 HANs 和 TCNM 前体物的去除率比混凝和砂滤工艺要高,平均值分别为 32.37% 和 33.59%。这是由于 HANs 和 HANs 的前体物主要是憎水性的氨基酸(如色氨酸、丙氨酸)<sup>[21]</sup>, $\text{ClO}_2$  氧化会使水中的 NOM 变得更具有亲水性<sup>[22]</sup>。

#### 2.4 DBPs 细胞毒性计算

4 座水厂中 THMs、HAAs、HANs、CH 和 TCNM 细胞毒性的沿程变化如图 5 所示。在 16 个氯化处理后的水样中,各类 DBPs 对细胞毒性的贡献大小为  $\text{HANs} > \text{HAAs} > \text{THMs} \approx \text{CH} > \text{TCNM}$ ,其中, HANs 和 HAAs 是细胞毒性的主要来源,分别贡献了 74.5%~86.2% 和 11.2%~23.3%。HANs 的毒性远高于本研究中的其他 DBPs,尽管 HANs 的浓度占比不高(8.0%~12.5%),却贡献了大部分的细胞毒性。与 HANs 相反,由于 THMs 毒性较低,其浓度占比为 26.7%~39.6%,但其细胞毒性仅占总细胞毒性的 0.6%~1.7%,这与 Zeng 等人<sup>[11]</sup>的研究结

果一致。

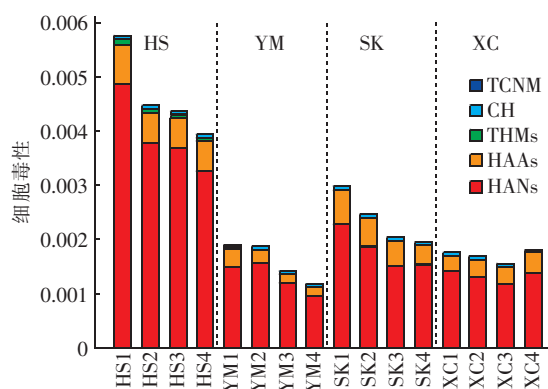


图5 4座水厂中 THMs、HAAs、HANs、CH 和 TCNM 细胞毒性的沿程变化

Fig. 5 Potential additive cytotoxicity of THMs, HAAs, HANs, CH and TCNM along treatment process in four waterworks

水样的细胞毒性主要来自于 HANs 和 HAAs,因此各个处理工艺主要通过影响这两类 DBPs 的量来影响水样的细胞毒性。HS、YM、SK 和 XC 水厂的处理工艺对水体细胞毒性的降低率分别为 32.17%、39.03%、35.24% 和 -4.32%,其变化大致与 HANs、HAAs 的生成潜能变化趋势一致。

#### 2.5 $\text{Br}^-$ 对各类 DBPs 生成潜能及细胞毒性的影响

由于原始水样中溴离子浓度极低,试验中测得的溴代副产物生成量也极低,不能体现出溴离子存在时对 DBPs 种类转化和毒性的影响,为此调节 HS 水厂水样的  $\text{Br}^-$  浓度至 200  $\mu\text{g/L}$ ,探究  $\text{Br}^-$  对 DBPs 生成潜能及毒性的影响。THMs、DHAAAs 和 DHANs 中氯代 DBPs 和溴代 DBPs 的关系用溴结合因子(BIF)表征,BIF 的计算公式如下<sup>[23]</sup>:

$$\text{BIF}_{\text{THMs}} = \frac{1 \times [\text{BDCM}] + 2 \times [\text{DBCM}] + 3 \times [\text{TBM}]}{[\text{TCM}] + [\text{BDCM}] + [\text{DBCM}] + [\text{TBM}]} \quad (2)$$

$$\text{BIF}_{\text{DHAAs}} = \frac{1 \times [\text{BCAA}] + 2 \times [\text{DBAA}]}{[\text{DCAA}] + [\text{BCAA}] + [\text{DBAA}]} \quad (3)$$

$$\text{BIF}_{\text{DHANs}} = \frac{1 \times [\text{BCAN}] + 2 \times [\text{DBAN}]}{[\text{DCAN}] + [\text{BCAN}] + [\text{DBAN}]} \quad (4)$$

HS 水厂的 4 个水样在低浓度 ( $<1 \mu\text{g/L}$ ) 和高浓度 ( $200 \mu\text{g/L}$ )  $\text{Br}^-$  条件下, THMs、DHAAs 和 DHANs 的 BIF 值如图 6 所示。溴离子的存在显著增强了水中有机物与溴的取代反应,促使生成更多的溴代 DBPs,尤其增强了 HANs 与 HAAs 前体物的溴取代。由于 HS 水厂采用了二氧化氯预氧化以及二氧化氯消毒工艺,水中疏水性大分子有机物被氧化为亲水性小分子有机物,更容易发生溴取代反应<sup>[24]</sup>。溴离子在氯化消毒过程中极易被氧化为  $\text{HOBr}$ ,且  $\text{HOBr}$  比  $\text{HOCl}$  更易与亲水有机物反应<sup>[25]</sup>。同时, DHANs 在过量游离氯存在时会受  $\text{HOCl}$  催化而水解,且水解速率遵循以下顺序:  $\text{DCAN} > \text{BCAN} > \text{DBAN}$ <sup>[26-27]</sup>,导致在试验过程中初始生成的  $\text{DCAN}$  水解较  $\text{DBAN}$  要快,也导致 DHANs 的 BIF 值升高。 $\text{ClO}_2/\text{PAC}$  处理工艺增加了 THMs、DHAAs 和 DHANs 的 BIF 值,这是由于氯消毒过程中溴与 NOM 的反应速率约是氯与 NOM 反应速率的 10 倍,而预氧化和混凝处理会降低卤素与 NOM 的反应速率,但溴受到的影响比氯要小<sup>[28]</sup>,因此溴代 DBPs 的占比增大,且这一作用对极性 DBPs (HAAs、HANs 等) 更为明显<sup>[19]</sup>。溴离子存在条件下 TONO 的生成情况未进行测定。

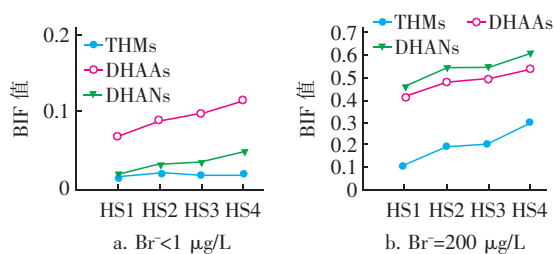
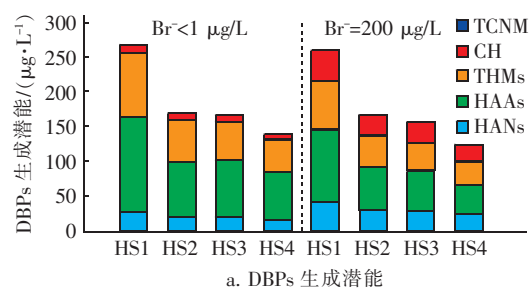


图6 HS 水厂中 THMs、DHAAs 和 DHANs 的 BIF 值的沿程变化

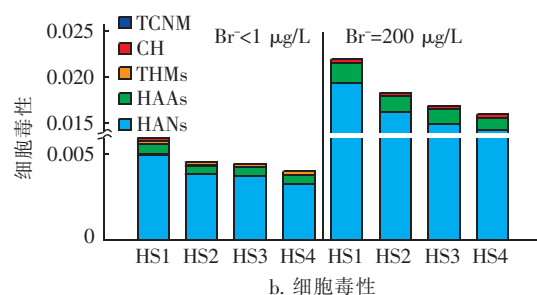
Fig. 6 Bromide incorporation factor of THMs, DHAAs and DHANs along treatment process in HS waterworks

对比含高浓度溴离子水样和对照水样中各类消

毒副产物的生成潜能及其毒性可以看出,  $\text{Br}^-$  的存在对 DBPs 生成潜能的影响不显著,但高溴水体中生成的 DBPs 毒性约为低溴水体中的 4 倍,且其中 HANs 对毒性的贡献占 89.16% [见图 7(b)]。这是由于溴代 HANs 的毒性远高于氯代 HANs,在高溴条件下, HANs 的前体物更易被溴取代,使原应为主要产物的氯代 HANs 转化为溴代 HANs<sup>[29]</sup>。因此,在对实际水处理中消毒副产物的控制进行评估时,除了考虑 DBPs 生成潜能的控制,还需要关注其毒性的变化。



a. DBPs 生成潜能



b. 细胞毒性

图7  $\text{Br}^-$  的存在对 DBPs 生成潜能及细胞毒性的影响

Fig. 7 Effect of  $\text{Br}^-$  on formation potential and potential additive cytotoxicity of DBPs

### 3 结论

① 传统  $\text{ClO}_2/\text{PAC}$ —砂滤— $\text{ClO}_2$  消毒工艺和  $\text{Cl}_2/\text{PAC}$ —砂滤—氯胺消毒工艺均能有效去除卤代 DBPs 的前体物,且对含碳 DBPs 前体物的去除率高于含氮 DBPs 前体物,而对 TONO 的前体物均无明显的去除效果。对于已处理的水体,活性炭—超滤— $\text{ClO}_2$  消毒组合工艺对各类卤代 DBPs 的生成潜能均无明显影响,且活性炭吸附工艺会明显增大 TONO 的生成潜能。

② 混凝和砂滤工艺对含碳 DBPs 前体物的去除率比对含氮 DBPs 前体物的要高且更为稳定。 $\text{ClO}_2$  氧化工艺对含碳 DBPs 前体物的去除率低于混凝工艺,对 HANs 和 TCNM 前体物的去除率高于混凝和砂滤工艺,氯胺氧化工艺则更有利于降低

TONO 的生成潜能。

③ 水体中 DBPs 的前体物经过氯消毒后的主要产物为 THMs 和 HAAs,但对水样中的 DBPs 进行细胞毒性评估时发现, HANs 和 HAAs 是 DBPs 细胞毒性的主要来源,且细胞毒性大致与 HANs、HAAs 生成潜能的变化趋势一致。

④ 高浓度  $\text{Br}^-$  会明显增加溴代 DBPs 的生成潜能,同时使氯代 DBPs 的生成潜能降低。 $\text{Br}^-$  的存在对各类 DBPs 的总生成潜能没有明显影响,但是会增大溴代 HANs 的生成潜能,显著增大 DBPs 的细胞毒性。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (23): 7175–7185.
- [3] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性 [J]. *环境化学*, 2011, 30 (1): 20–33.  
Zhao Yuli, Li Xingfang. Drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and toxicity [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30 (1): 20–33 (in Chinese).
- [4] 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.
- [5] Zainudin F M, Hasan H A, Abdullah S R S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater [J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 57: 1–14.
- [6] Farré M J, Reungoat J, Argaud F X, *et al.* Fate of N-nitrosodimethylamine, trihalomethane and haloacetic acid precursors in tertiary treatment including biofiltration [J]. *Water Res*, 2011, 45 (17): 5695–5704.
- [7] Sakai H, Tokuhara S, Murakami M, *et al.* Comparison of chlorination and chloramination in carbonaceous and nitrogenous disinfection byproduct formation potentials with prolonged contact time [J]. *Water Res*, 2016, 88: 661–670.
- [8] Mao Y Q, Wang X M, Guo X F, *et al.* Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 378–384.
- [9] Shah A D, Krasner S W, Lee C F T, *et al.* Trade-offs in disinfection byproduct formation associated with precursor preoxidation for control of N-nitrosodimethylamine formation [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46 (9): 4809–4818.
- [10] Dai N, Zeng T, Mitch W A. Predicting N-nitrosamines: N-nitrosodiethanolamine as a significant component of total N-nitrosamines in recycled wastewater [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2015, 2 (3): 54–58.
- [11] Zeng T, Plewa M J, Mitch W A. N-nitrosamines and halogenated disinfection byproducts in U. S. Full Advanced Treatment trains for potable reuse [J]. *Water Res*, 2016, 101: 176–186.
- [12] Wagner E D, Plewa M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review [J]. *J Environ Sci*, 2017, 58: 64–76.
- [13] Yang X, Guo W, Lee W. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter [J]. *Chemosphere*, 2013, 91 (11): 1477–1485.
- [14] Chen B, Westerhoff P. Predicting disinfection by-product formation potential in water [J]. *Water Res*, 2010, 44 (13): 3755–3762.
- [15] Liang L, Singer P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37 (13): 2920–2928.
- [16] Chen W H, Wang C Y, Huang T H. Formation and fates of nitrosamines and their formation potentials from a surface water source to drinking water treatment plants in Southern Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 546–554.
- [17] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (15): 5485–5490.
- [18] Padhye L P, Hertzberg B, Yushin G, *et al.* N-nitrosamines formation from secondary amines by



- nitrogen fixation on the surface of activated carbon[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(19): 8368–8376.
- [19] Xiao F, Zhang X, Zhai H, *et al.* Effects of enhanced coagulation on polar halogenated disinfection byproducts in drinking water[J]. Sep Purif Technol, 2010, 76(1): 26–32.
- [20] 郑书盈, 冯庆安, 万翔. 活性砂滤池在市政污水处理厂的应用及运行管理[J]. 中国给水排水, 2012, 28(14): 102–105.
- Zheng Shuying, Feng Qing'an, Wan Xiang. Application and operation management of active sand filter in municipal sewage treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(14): 102–105 (in Chinese).
- [21] Yang X, Shen Q, Guo W, *et al.* Precursors and nitrogen origins of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile during chlorination/chloramination[J]. Chemosphere, 2012, 88(1): 25–32.
- [22] Yang X, Guo W, Zhang X, *et al.* Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate[J]. Water Res, 2013, 47(15): 5856–5864.
- [23] Rathbun R E. Bromine incorporation factors for trihalomethane formation for the Mississippi, Missouri, and Ohio Rivers[J]. Sci Total Environ, 1996, 192(1): 111–118.
- [24] Hu J, Song H, Addison J W, *et al.* Halonitromethane formation potentials in drinking waters[J]. Water Res, 2010, 44(1): 105–114.
- [25] Kumar K, Margerum D W. Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid[J]. Inorg Chem, 1987, 26(16): 2706–2711.
- [26] Glezer V, Harris B, Tal N, *et al.* Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products[J]. Water Res, 1999, 33(8): 1938–1948.
- [27] Yu Y, Reckhow D A. Kinetic analysis of haloacetonitrile stability in drinking waters[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(18): 11028–11036.
- [28] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. Water Res, 2004, 38(6): 1502–1513.
- [29] Jia A, Wu C, Duan Y. Precursors and factors affecting formation of haloacetonitriles and chloropicrin during chlor(am)ination of nitrogenous organic compounds in drinking water[J]. J Hazard Mater, 2016, 308: 411–418.



作者简介: 彭嘉栋(1997–), 男, 广东肇庆人, 本科, 研究方向为污水与饮用水处理技术。

E-mail: pengjd@mail2.sysu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-08

## 更正

本刊在2020年第36卷第7期发表的文章: 水力模型在合流制调蓄池进水管改造中的应用(第一作者: 赵美玲), 第二作者“朱涛”应为“朱滔”, 特此声明。

(本刊编辑部)