

技术总结

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2022. 01. 007

# 双水源对置供水管网中三卤甲烷变化规律浅析

徐小燕, 刘玉红, 赵红军, 张琳琳, 周 婷  
(苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215021)

**摘 要:** 为有效控制供水管网中的三卤甲烷浓度,考察了以太湖和阳澄湖为双水源的管网水中三卤甲烷的变化趋势。采集S市分别经过A水厂(以太湖为水源)和B水厂(以阳澄湖为水源)处理后的供水管网水样,探讨三卤甲烷和余氯浓度随供水距离的变化规律,并进行了三卤甲烷-余氯和三卤甲烷-供水距离的线性回归分析。结果表明,在A、B水厂单独供水管网中,三卤甲烷随供水距离的增加而升高,余氯浓度随供水距离的增加而降低;在A、B水厂同时供水的对置供水管网中,三卤甲烷浓度由A水厂到B水厂呈现先升高后降低的变化规律,而余氯浓度则呈现先降低后增加的变化规律,对置供水管网中10 km处为水力交接点,此处余氯浓度最低,三卤甲烷浓度最高。经线性回归分析发现,三卤甲烷浓度与余氯浓度和供水距离之间存在显著的相关性,并且温度对模型的影响较大。

**关键词:** 双水源原水; 对置管网; 三卤甲烷; 高溴水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0047-06

## Analysis on Change Law of Trihalomethane in Dual-source Water Supply Networks

XU Xiao-yan, LIU Yu-hong, ZHAO Hong-jun, ZHANG Lin-lin, ZHOU Ting  
(Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

**Abstract:** Profile of trihalomethane in water supply networks with dual sources (Taihu Lake and Yangcheng Lake) was explored. Water samples from water supply system of S city after treatment by waterworks A (Taihu Lake water as source water) and B (Yangcheng Lake water as source water) were collected respectively, the changes of trihalomethane and residual chlorine with water supply distance were discussed, and the linear regressions of trihalomethane-residual chlorine and trihalomethane-water supply distance were analyzed. In the separate water supply network of waterworks A and B, the concentration of trihalomethane increased and the residual chlorine decreased with the increase of water supply distance. In water supply network supplied simultaneously by waterworks A and B, the concentration of trihalomethane increased first and then decreased from waterworks A to waterworks B, while the residual chlorine decreased first and then increased. At hydraulic junction point located at 10 km in the water supply network, the residual chlorine was the lowest and the trihalomethane concentration was the highest. Linear regression analysis showed that there was a significant correlation between the

concentration of trihalomethane and residual chlorine/water supply distance, and temperature had a great influence on the model.

**Key words:** dual-source raw water; dual-source water supply network; trihalomethane; high bromine water

消毒作为饮用水处理的最后一道工序能有效杀灭水中的病毒和细菌,从而保证饮用水水质的生物稳定性<sup>[1]</sup>,然而Rook<sup>[2]</sup>于1974年首次在氯化消毒后的饮用水中检测到三卤甲烷(THMs)以后,人们开始意识到供水管网中三卤甲烷消毒副产物对人体的危害。三卤甲烷主要由水中部分有机物与氯反应生成,一般该部分有机物被称为三卤甲烷前体物。研究表明,三卤甲烷在供水管网中的生成主要与消毒剂种类和浓度、三卤甲烷前体物含量、反应时间、供水距离、水温、管道材料、水力条件和pH值等因素有关<sup>[3]</sup>。目前我国大部分水厂采用次氯酸钠作为消毒剂,次氯酸钠易与三卤甲烷前体物反应,从而生成消毒副产物。大量研究发现,随着余氯与三卤甲烷前体物接触时间的增加,三卤甲烷浓度逐渐升高。

在实际供水管网中,探究三卤甲烷和余氯浓度随供水距离的变化规律意义重大,而目前有关这类研究的报道较少。因此,笔者对S市双水源双水厂供水管网中三卤甲烷和余氯浓度随供水距离的变化规律进行了初步研究,并建立了相关模型,旨在为城市供水管网中三卤甲烷浓度的变化规律提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点选择

S市饮用水供水主要来源于A、B两座水厂,其中A水厂的水源水来自于太湖,B水厂水源水来自

于阳澄湖,选取辖区内三条不同的供水管网设置连续采样点,于管网消防栓处取样,三条管网分别为A水厂独立管网、B水厂独立管网、A和B两水厂同时供水的对置管网。由水厂出发,沿着管网每2 km设置一个采样点。采样时间为2019年11月及12月,每月检测1次,每次采样时间为上午08:30。采样时先打开消防栓水龙头放水3 min以上,以排净支管内的死水和沉积物,测定两次余氯,当余氯浓度不再发生变化时,取水样放入预先加入抗坏血酸的钼口顶空瓶中,并拧紧瓶盖后带回实验室快速测定三卤甲烷。三卤甲烷采用《生活饮用水标准检验方法有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)中顶空-气相色谱方法检测。

### 1.2 水处理工艺

A、B两座水厂的处理工艺大致相同,均采用混凝、沉淀、过滤、消毒的常规处理工艺及臭氧-生物活性炭深度处理工艺。

### 1.3 水样检测方法及水质分析

余氯采用哈希DR300便携式余氯仪现场测定。三卤甲烷采用Agilent G1888顶空进样器及Agilent 7890A气相色谱仪在实验室测定。Agilent 7890A气相色谱仪配备电子捕获检测器(GC-ECD)及HP-5毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。三卤甲烷标准品:三氯甲烷(TCM)、三溴甲烷(TBM)、二氯一溴甲烷(BDCM)和一氯二溴甲烷(DBCM)。水厂原水及出水水质见表1。

表1 水厂原水及出水水质

Tab.1 Quality of influent and effluent

项 目	A厂原水	B厂原水	A厂出水	B厂出水
浊度/NTU	1.56±0.39	28.40±1.41	0.089±0.01	0.107±0.06
藻类/(10 <sup>4</sup> 个·L <sup>-1</sup> )	44.5±19.1	308.5±103.9	—	—
UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>	0.056±0.004	0.051±0.008	0.025±0.002	0.022±0.001
DOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	4.059±0.180	2.706±0.974	2.531±0.243	1.948±0.076
SUVA/(L·mg <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )	1.383±0.121	1.959±0.405	0.972±0.008	1.199±0.203
溴化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.139±0.018	0.067±0.014	—	—

由表1可以看出,A水厂原水的浊度和藻类数量较低,远低于B水厂。两水厂原水的UV<sub>254</sub>相差

大,但A水厂原水SUVA值低于B水厂,这是因为A水厂原水的DOC浓度高于B水厂原水。同时,两水

厂原水的SUVA值均小于 $3 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$ ,这说明水中的DOM主要是分子质量较小的有机物<sup>[4]</sup>。此外,A水厂原水中溴离子浓度较高,超过了 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ ,几乎为B水厂的两倍。有研究表明<sup>[5-6]</sup>,当溴离子浓度为 $0.10 \sim 0.30 \text{ mg}/\text{L}$ 时,经臭氧强氧化后存在溴酸盐超标的风险,同时臭氧会改变水中有机物的结构,使其在后续消毒工艺中更易与溴离子发生卤代反应而生成毒性更高的溴代消毒副产物。

综合上述分析,A水厂原水的特点为低浊度、低藻、高有机物含量且溴离子浓度较高。而B水厂原水的特点为高浊度、高藻、低有机物浓度且溴离子浓度较低。原水水质的差异能够显著影响消毒副产物的生成,水质参数包括水温、 $\text{UV}_{254}$ 、DOC、SUVA和溴离子浓度等均可对消毒副产物的生成情况产生影响<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单独供水管网中三卤甲烷及余氯的变化

图1为独立管网中三卤甲烷、余氯随供水距离的变化。

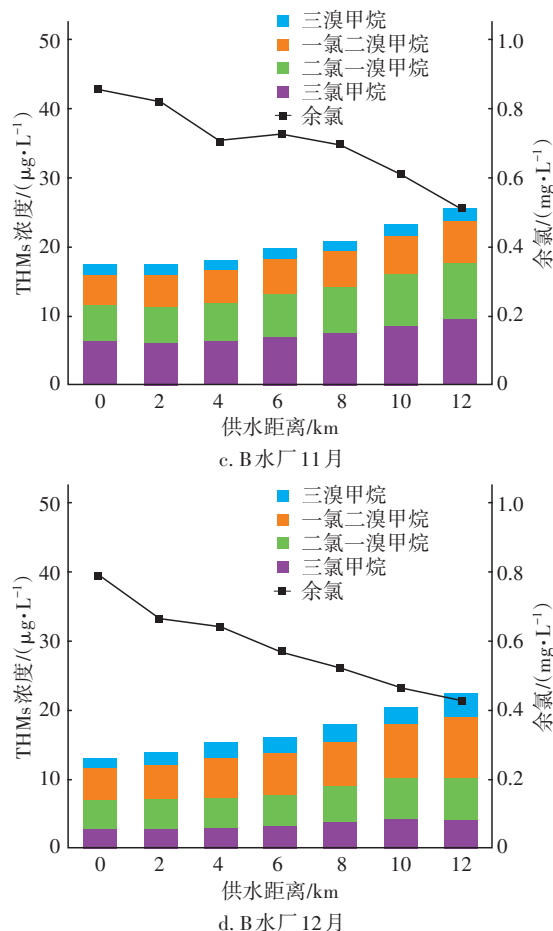
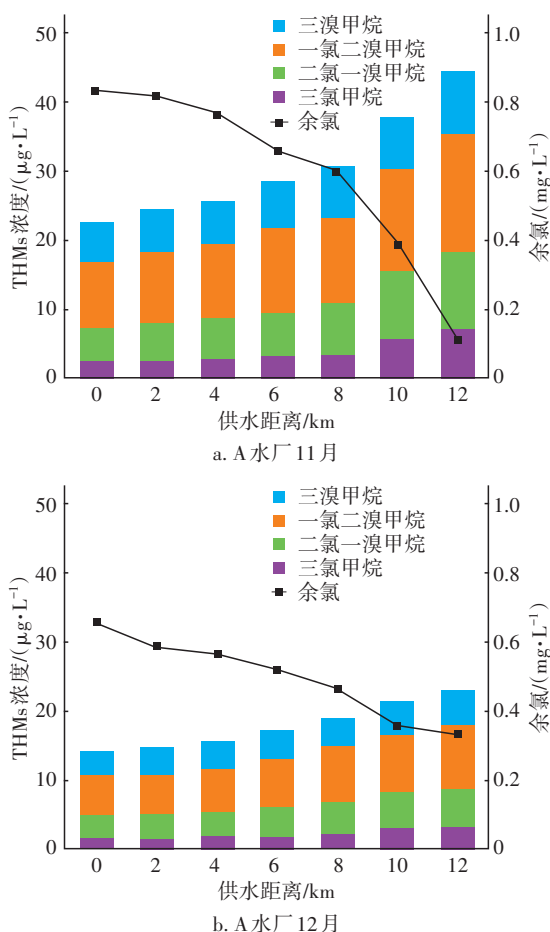


图1 独立管网中三卤甲烷、余氯随供水距离的变化

Fig.1 Change of THMs and residual chlorine with water supply distance in separate water supply network

由图1可知,随着输水距离的增加,两条管网中的余氯不断降低,而三卤甲烷浓度随着余氯的降低而缓慢上升,这与夏岩等<sup>[1]</sup>和毕薇薇等<sup>[9]</sup>的研究结果相一致。2019年11月,A水厂供水管网中0和12 km处余氯浓度分别为0.84和0.11  $\text{mg}/\text{L}$ ,三卤甲烷浓度由 $22.5 \mu\text{g}/\text{L}$ 升高至 $44.6 \mu\text{g}/\text{L}$ ;B水厂供水管网中余氯浓度分别为0.85和0.51  $\text{mg}/\text{L}$ ,三卤甲烷浓度由 $17.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 升高至 $25.4 \mu\text{g}/\text{L}$ ;其中A水厂管网中余氯下降了86.9%,三卤甲烷升高了98.2%;而B水厂管网中余氯下降了40%,三卤甲烷升高了49.4%。可见,A水厂单独供水管网中余氯衰减速度明显高于B水厂,而三卤甲烷生成速度也远快于B水厂。这是因为A水厂原水中DOC浓度高于B水厂原水,即易与次氯酸钠反应的消毒副产物前体物较多,反应活性较高,对余氯消耗快。而B水厂原水中三卤甲烷前体物浓度较低,因此对余氯的消耗也

就较少。此外,A水厂供水管网中沿程支管较多、自来水用户数量较大或许也是造成余氯快速衰减的原因之一。

分析12月份余氯与三卤甲烷变化的规律可以发现,随着输水距离的增加,A、B水厂管网中余氯浓度仍然呈下降的趋势,而三卤甲烷逐渐上升。其中A水厂供水管网中0和12 km处余氯浓度分别为0.65和0.33 mg/L,三卤甲烷分别为14.0和22.9  $\mu\text{g/L}$ ,余氯下降49.2%,三卤甲烷上升63.6%;B水厂供水管网中0和12 km处余氯浓度分别为0.79和0.43 mg/L,三卤甲烷分别为12.9和22.3  $\mu\text{g/L}$ ,余氯下降45.6%,三卤甲烷上升72.9%。可见,12月供水期间,A水厂单独供水管网中余氯浓度的衰减速度明显下降,而三卤甲烷生成速度也随之降低,这主要是受温度的影响。11月采样当日平均水温为16.7  $^{\circ}\text{C}$ ,而12月采样当日的平均水温为10.0  $^{\circ}\text{C}$ 。有研究表明,水温对供水管网中余氯与三卤甲烷前体物的反应速度有明显影响,水温升高会对管网中三卤甲烷的生成有促进作用<sup>[10]</sup>,而温度降低,则有抑制作用。因此秋、冬季极低的水温对于管网供水而言是有益的,主要是:①三卤甲烷生成速度降低;②余氯衰减速度变慢,可以适当降低氯投加量,在达到管网水质生物稳定性的同时,降低三卤甲烷生成量;③低温时供水管网中微生物活性较低,不易产生二次污染。

## 2.2 对置管网中三卤甲烷及余氯的变化

图2为对置管网中三卤甲烷、余氯随供水距离的变化。不同于单独供水管网中余氯衰减和三卤甲烷生成,采用双水源双水厂对置供水的管网区域中余氯呈先下降后上升的变化规律,余氯浓度在10 km取样点处达到最低,而三卤甲烷浓度在此点达到最高。因此,初步判断10 km管段附近为两水厂对置供水管段的水力交接点,其中0~10 km管段的供水主要来自于A水厂,而从12~22 km管段的用水主要由B水厂供给,从A水厂开始,0~10 km管段余氯浓度持续降低,这与图1(a)中的变化规律相似;而在10~22 km供水管段,随着供水距离的增加余氯逐渐接近于B水厂,因此10~22 km管段中余氯浓度反而升高。由此可知,对置供水管段中余氯浓度并非呈现持续降低的趋势,饮用水从一个水厂供给到管网后再到达另一个水厂的过程中,呈现先降低后升高的规律。其中余氯最低处属于两个水厂供水的

水力交界面,此处两水厂的饮用水发生混合,其余氯浓度主要取决于两个水厂供水的距离,当供水管段与两水厂距离较远时,水力交接点处的余氯浓度较低,而当对置供水管段距离较近时,则此处余氯浓度始终较高。

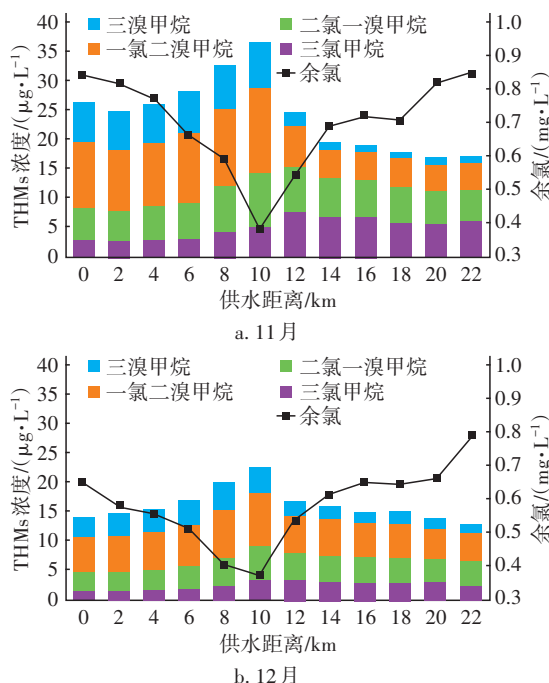


图2 对置管网中三卤甲烷、余氯随供水距离的变化

Fig.2 Change of THMs and residual chlorine with water supply distance in dual-source water supply network

由三卤甲烷浓度的变化规律可知,对置供水管段中三卤甲烷浓度随着供水距离的增加呈现先升高后降低的变化规律,这恰好与余氯浓度先降低后升高的变化规律相反,余氯与三卤甲烷前体物发生反应被逐渐消耗,而三卤甲烷浓度逐渐升高。此规律与2.1节A、B水厂单独供水管段中余氯和三卤甲烷的变化规律一致,即随着供水距离的增加,余氯与三卤甲烷前体物持续反应,因此三卤甲烷浓度升高。

越接近水厂的管段余氯浓度越高,三卤甲烷浓度越低,而距离水厂较远的管段,三卤甲烷浓度较高。从图2还可以发现,11月份和12月份10 km取样点处三卤甲烷浓度均达到最大值,此处属于水力交界面,其中A水厂供水管段中三卤甲烷浓度明显高于B水厂供水管网,水质混合导致三卤甲烷浓度达到最高值。A水厂11月份和12月份单独供水管段10 km处三卤甲烷浓度分别为38.1和21.3  $\mu\text{g/L}$ ,



而 11 月份和 12 月份对置供水管段中三卤甲烷浓度分别为 36.8 和 22.3  $\mu\text{g/L}$ ,可见两种供水模式下三卤甲烷浓度相差较小。

A 水厂供水管段中三溴甲烷和一氯二溴甲烷浓度远高于 B 水厂供水管段,而三氯甲烷浓度略低于 B 水厂供水管段,A 水厂管段中溴代三卤甲烷浓度明显高于 B 水厂管段。这主要是因为 A 水厂原水中溴离子浓度远高于 B 水厂原水所致。有研究表明,原水中存在溴离子时,更易与消毒副产物前体物反应,从而导致溴代消毒副产物的生成,而 A 水厂原水和出水中 DOC 浓度分别高于 B 水厂原水和出水,因此 A 水厂出水中三卤甲烷前体物浓度或许更高,从

而生成更多的三溴甲烷和一氯二溴甲烷。

2.3 三卤甲烷和余氯与供水距离的关系

根据以上分析可知,无论是单水源供水管网还是双水源对置供水管网,三卤甲烷浓度、余氯浓度和供水距离之间均存在一定的相关关系。为了更深入探究以上关系,采用一元线性回归分析,构建三卤甲烷和余氯衰减模型及三卤甲烷和供水距离变化模型,根据模型结果可以更准确地预测三卤甲烷及余氯随输水距离的变化规律。其中,A、B 水厂单独供水管网采用线性回归拟合,A、B 对置供水管网中三卤甲烷变化模型采用分段线性回归模型拟合,拟合结果见表 2。

表 2 三卤甲烷浓度相关性分析  
Tab.2 Correlation analysis of THMs concentration

项 目		三卤甲烷与供水距离回归方程	相关性 $R^2$	三卤甲烷与余氯回归方程	相关性 $R^2$
11 月	A 水厂供水	$Y=0.02x_1+0.24$	0.874	$Y=-0.40x_2+0.62$	0.989
	B 水厂供水	$Y=0.01x_1+0.23$	0.904	$Y=-0.39x_2+0.57$	0.882
	A、B 水厂对置供水	$Y_1=0.02x_1+0.26, x_1<10\text{ km}$	0.915	$Y_1=-0.39x_2+0.62, x_1<10\text{ km}$	0.958
		$Y_2=-0.01x_1+0.43, x_1\geq 10\text{ km}$	0.743	$Y_2=-0.33x_2+0.52, x_1\geq 10\text{ km}$	0.851
12 月	A 水厂供水	$Y=0.01x_1+0.16$	0.943	$Y=-0.37x_2+0.39$	0.963
	B 水厂供水	$Y=0.01x_1+0.16$	0.956	$Y=-0.33x_2+0.42$	0.871
	A、B 水厂对置供水	$Y_1=0.01x_1+0.16, x_1<10\text{ km}$	0.869	$Y_1=-0.39x_2+0.41, x_1<10\text{ km}$	0.906
		$Y_2=-0.01x_1+0.27, x_1\geq 10\text{ km}$	0.945	$Y_2=-0.19x_2+0.32, x_1\geq 10\text{ km}$	0.867

注:  $x_1$ 表示供水距离; $x_2$ 表示余氯浓度;对置管网中拟合方程采用分段函数  $Y_1$ 和  $Y_2$ 表示。

由表 2 可知,两个水厂的管网中,三卤甲烷与供水距离、三卤甲烷与余氯之间呈现较好的线性关系,独立管网三卤甲烷和供水距离之间回归方程的相关系数  $r$  达到 0.935 以上,对置管网三卤甲烷和供水距离之间回归方程的相关系数  $r$  达到 0.932( $x_1<10\text{ km}$ )、0.862( $x_1\geq 10\text{ km}$ )以上;独立管网三卤甲烷和余氯之间回归方程的相关系数  $r$  达到 0.933 以上,对置管网三卤甲烷和余氯之间回归方程的相关系数  $r$  达到 0.952( $x_1<10\text{ km}$ )、0.922( $x_1\geq 10\text{ km}$ )以上。当显著性水平  $\alpha=0.05$  时,可以得到独立管网三卤甲烷和供水距离及三卤甲烷与余氯相关临界值  $r_a$  为 0.754,对置管网三卤甲烷和供水距离及三卤甲烷和余氯的相关临界值  $r_a$  为 0.878( $x_1<10\text{ km}$ )、0.754( $x_1\geq 10\text{ km}$ ),而实际得到的相关系数远大于临界值,可以认为供水距离及余氯对管网水中三卤甲烷有非常显著的影响。

值得注意的是,A 水厂供水管网中三卤甲烷生成量与余氯浓度的相关性高于与供水距离的相关

性,而 B 水厂恰好相反,三卤甲烷生成量与供水距离的相关性更显著。这或许是因为 A 水厂饮用水中三卤甲烷前体物与余氯的反应活性比 B 水厂高,因此与余氯浓度的相关关系更加显著。进一步对比 11 月份和 12 月份供水管网中三卤甲烷浓度与供水距离和余氯的关系可知,12 月份供水期间,三卤甲烷与余氯和与供水距离的线性回归方程斜率的绝对值和截距均小于 11 月份,这说明 12 月份三卤甲烷生成速率较为缓慢,因此模型规律存在差异性,这是因为三卤甲烷在管网中的生成速率受温度影响较大,温度升高会增加余氯与三卤甲烷前体物的反应活性,而温度降低则反之。

3 结论

① 单独供水管网中,三卤甲烷浓度随余氯浓度的降低而升高,随供水距离的增加而增加;对置供水管网中,三卤甲烷浓度随供水距离的增加先升高后降低,而余氯浓度随供水距离先降低后增加,其中三卤甲烷浓度在水力交界面处最高,且余氯浓

度在此处达到最低。

② 双水源对置供水管网中,不同水源的水质存在差异,A水厂原水中Br<sup>-</sup>浓度较高会导致溴代消毒副产物浓度远高于B水厂,在两水厂供水混合管段中,两水厂供水中的特征污染物发生混合。

③ 供水管网中三卤甲烷浓度和余氯浓度与供水距离之间存在显著线性相关性,对置供水管网中三卤甲烷浓度的变化规律可用分段线性方程进行表达。

#### 参考文献:

- [1] 夏岩,宋海亮,朱光灿,等.长距离输水管网中DBPs生成分布规律及管网微生物的多样性[J].净水技术,2017,36(12):13-21.  
XIA Yan, SONG Hailiang, ZHU Guangcan, *et al.* Distribution rule of DBPs formation and microbial diversity in long-distance water delivery pipelines [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(12): 13-21 (in Chinese).
- [2] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. Journal of Water Treatment Exam, 1974, 23: 234-243.
- [3] CHU W H, LI X, BOND T, *et al.* Copper increases reductive dehalogenation of haloacetamides by zero-valent iron in drinking water: reduction efficiency and integrated toxicity risk [J]. Water Research, 2016, 107: 141-150.
- [4] 刘健,程丽华,王明月,等.不同水源的再生水中溶解性有机物的特性[J].中国给水排水,2019,35(21):92-96.  
LIU Jian, CHENG Lihua, WANG Mingyue, *et al.* Characteristic of dissolved organic matter of reclaimed water from different sources [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(21): 92-96 (in Chinese).
- [5] 邹琳,周圣东,顾新春,等.加氯对不同工艺出水消毒副产物生成的研究[J].中国给水排水,2019,35(5):1-7.  
ZOU Lin, ZHOU Shengdong, GU Xinchun, *et al.* Formation of chlorinated disinfection by-products in different water treatment processes [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(5): 1-7 (in Chinese).
- [6] 华伟,蒋福春,林涛,等.臭氧化阶段溴类物质生成及其对溴代副产物的影响[J].中国给水排水,2014,30(9):41-46.  
HUA Wei, JIANG Fuchun, LIN Tao, *et al.* Formation of bromine compounds during ozonation and effect on brominated byproducts [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(9): 41-46 (in Chinese).
- [7] DUBOWSKI Y, GREENBERG-EITAN R, REBHUN M. Removal of trihalomethane precursors by nanofiltration in low-SUVA drinking water [J]. Water, 2018, 10(10): 1370.
- [8] 毛玉琴,应海儿,杨宏伟.不同净水工艺对含溴水体消毒副产物生成势的影响[J].中国给水排水,2020,36(5):1-6.  
MAO Yuqin, YING Haier, YANG Hongwei. Influence of different water purification processes on disinfection by-products formation potential of bromide-containing water [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(5): 1-6 (in Chinese).
- [9] 毕薇薇,叶胜,于建全,等.长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响[J].环境科学,2020,41(7):3297-3306.  
BI Weiwei, YE Sheng, YU Jianquan, *et al.* Distribution characteristics of disinfection by-products and the effects of booster chlorination in long-distance water supply systems [J]. Environmental Science, 2020, 41(7): 3297-3306 (in Chinese).
- [10] 王晋宇,陈玲瑚,赵辰,等.饮用水中三卤甲烷生成影响因素的初步研究[J].净水技术,2009,28(6):30-34.  
WANG Jinyu, CHEN Linghu, ZHAO Chen, *et al.* Primary investigation on influencing factors of trihalomethanes' generation in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2009, 28(6): 30-34 (in Chinese).

作者简介:徐小燕(1979-),女,江苏如东人,本科,工程师,研究方向为水质检测及水处理技术。

E-mail: xuxiaoyan@heisino.com

收稿日期:2020-05-15

修回日期:2020-06-17

(编辑:任莹莹)