

饮用水氯和氯胺消毒过程中卤乙酸生成势的比较

区良益¹, 王 晓¹, 钟 宁¹, 何赞端¹, 罗丽春¹, 张亚超², 沈吉敏^{1,2},
陈忠林^{1,2}

(1. 瀚蓝环境股份有限公司 广东省城市水循环与水质安全保障技术企业重点实验室<产学研> 培育基地, 广东 佛山 528200; 2. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 消毒是保证饮用水微生物安全的重要单元,但消毒过程中产生的消毒副产物也会威胁人体健康。以南方某水源水为研究对象,比较氯和氯胺消毒过程中卤乙酸的生成趋势及影响因素。结果表明,pH值、溴离子及天然有机物(NOM)均对卤乙酸的生成量有影响。与氯消毒相比,氯胺消毒除了能显著降低卤乙酸的生成量,还可以抑制溴代乙酸的生成;随着氯消毒或氯胺接触时间的增加,卤乙酸含量逐渐提高,主要卤乙酸为二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)和一溴二氯乙酸(BDCAA),各种卤乙酸含量均随着接触时间的增加而不断增多。氯化消毒24 h时,生成的卤乙酸总量为32.4 $\mu\text{g/L}$,其中DCAA占卤乙酸总量的45.4%,TCAA占卤乙酸总量的21.2%,BDCAA占卤乙酸总量的24.1%;氯胺消毒24 h时的卤乙酸生成总量为3.8 $\mu\text{g/L}$,DCAA占卤乙酸总量的72.0%,TCAA占卤乙酸总量的11.9%,一溴一氯乙酸(BCAA)的比例为16.0%。氯胺消毒时卤乙酸生成的种类和量均比氯化消毒时有显著降低;当pH值升高时,无论是氯化消毒还是氯胺消毒,卤乙酸生成总量均呈降低趋势;氯和氯胺消毒时,随着溴离子浓度的增加,卤乙酸总量均明显增加,溴结合因子(BIF)也随之提高,但与氯消毒相比,氯胺消毒的溴结合因子要低;对氯化消毒和氯胺消毒两种方式进行比较后发现,消毒过程中均是疏水性有机物生成的卤乙酸总量最多,其次是中性有机物,亲水性有机物生成的卤乙酸总量最少。

关键词: 氯; 氯胺; 消毒副产物; 卤乙酸生成势; 溴结合因子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0015-06

Comparison of Haloacetic Acids Formation Potential between Chlorine and Chloramine Disinfection Process in Drinking Water Treatment

OU Liang-yi¹, WANG Xiao¹, ZHONG Ning¹, HE Zan-duan¹, LUO Li-chun¹,
ZHANG Ya-chao², SHEN Ji-min^{1,2}, CHEN Zhong-lin^{1,2}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Urban Water Cycle and Water Quality Security Technology, Grandblue Environment Co. Ltd., Foshan 528200, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Disinfection unit is an indispensable part of microbial safety control in drinking water

treatment, and the disinfection by-products (DBPs) produced in disinfection process is an important issue, which poses a potential threat to human health. This present work utilized a source water in southern China to compare the haloacetic acids formation potential (HAAs) in disinfection process with chlorine and chloramine, and evaluate the influence of some factors on the formation of HAAs. The results showed that pH, bromide ion and various natural organic matter (NOM) played important roles in the generation of HAAs. By comparison with chlorine disinfection, chloramine disinfection could lead to a remarkable reduction of HAAs formation, and also suppress the formation of bromoacetic acid. The accumulation of HAAs gradually enhanced by increasing contact time with chlorine or chloramine, including dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), and dichlorobromoacetic acid (BDCAA). The concentration of various HAAs also gradually increased with increasing contact time. After 24 h disinfection with chlorination, the total amount of HAAs formation was 32.4 $\mu\text{g/L}$, in which DCAA accounted for 45.4%, and TCAA and BDCAA were 21.2% and 24.1%, respectively. Meanwhile, disinfection with chloramine resulted in only 3.8 $\mu\text{g/L}$ of HAAs formation, in which DCAA accounted for 72.0%, and TCAA and chlorobromoacetic acid (BCAA) were 11.9% and 16.0%, respectively. The species and quantities of HAAs generated from disinfection with chloramine were much less than that of disinfection with chlorination under the same conditions. The increase of pH exhibited an adverse effect on the formation of HAAs with chlorination or chloramine disinfection. The amount of HAAs formation significantly enhanced with the increase of the bromide concentration in both chlorine and chloramine disinfection. The bromide incorporation factor (BIF) increased with increasing bromide concentration, and the BIF of chloramine disinfection was much lower than that of chlorination disinfection. Hydrophobic organic presented its greatest potential to generate the HAAs, followed by neutral organic compound, and then hydrophilic organic compound.

Key words: chlorine; chloramine; disinfection by-products; haloacetic acids formation potential; bromide incorporation factor

消毒是保障饮用水微生物安全的重要措施,在此基础上如何降低消毒副产物的生成量,是水处理关注的另一个焦点。降低消毒副产物的主要途径有两种:一是寻找其他消毒剂替代氯化消毒或减少氯消毒剂的用量;二是在水与消毒剂接触之前去除其中的有机污染物。

消毒副产物是消毒剂与水中的有机物反应的产物,而反应过程中任何条件的变化都会改变消毒副产物的生成量^[1]。水源水质不同时在消毒过程中产生的消毒副产物也千差万别,因此研究各水质因素在消毒过程中所起的作用,对于控制消毒副产物的生成具有一定的实际意义。液氯消毒中的主要活性物质是次氯酸,pH值可以改变次氯酸和次氯酸根离子的比例,从而影响消毒效率。pH值对卤乙酸的影响可能与水中消毒副产物前质有关,在pH值、有机物种类以及溴离子浓度三个因素中,pH值是影响卤乙酸生成量的最重要的因素^[2,3]。氨氮与氯气的

反应是控制消毒副产物的一个重要方面,氨氮与水中的氯反应生成氯胺,而氯胺消毒的副产物生成量要比氯消毒低很多,但当水中氨氮含量高时,需要投加的氯气量也会随之增加。很多研究表明,饮用水或天然水体中的卤乙酸量随着氨氮量的增加而减少^[4,5]。水中的溴离子会与液氯反应产生次溴酸或次溴酸根离子,而次溴酸或次溴酸根离子是活泼的取代剂,它们都会与水中的消毒副产物前体物反应,或取代氯代消毒副产物中的氯,使氯代消毒副产物向溴代消毒副产物转变。

卤乙酸是消毒副产物中占据比例最多的一类,但是系统地比较氯胺和氯对卤乙酸生成种类和生成量的研究较少。因此针对南方某市的水源水质特征,选择消毒接触时间、水源水的pH值、溴离子浓度以及有机物种类等,考察消毒过程中卤乙酸的变化规律,为实际生产中有效控制卤乙酸生成量提供有益的参考和指导。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、一溴一氯乙酸(BCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)9种卤乙酸标准样品购买于百灵威试剂公司,均为99%以上纯品。萃取剂甲基叔丁基醚(MTBE)为色谱纯,其他试剂均为分析纯及以上级别。

氯用固体次氯酸钠配制。氯胺配制步骤:先稀释一定的次氯酸钠溶液,按照Cl:N=4:1的比例将次氯酸钠稀释液缓慢加入到氯化铵溶液中,慢速搅拌30 min。经DPD/FAS滴定法测定配好的氯胺溶液主要为一氯胺,现用现配。

1.2 测定方法

用稀盐酸/稀氢氧化钠调节水样的pH值至8.0左右,然后在100 mL水样中加入1 mL、pH值=8.0的硼酸-氢氧化钠缓冲溶液,将水样装于140 mL的顶空瓶中,加入一定量的氯/氯胺,用橡胶塞封住瓶口,以锡箔纸包裹顶空瓶,放入20℃的生化培养箱中,密封避光恒温反应24 h后,测定水样中的余氯量。计算消毒反应24 h水样的需氯量,根据得到的需氯量,加入特定量的氯/氯胺,使得水样反应24 h后的自由性余氯量在 (1.0 ± 0.2) mg/L范围内,氯胺消毒的总余氯量在 (2.0 ± 0.2) mg/L范围内。反应结束后,加抗坏血酸淬灭水中的有效氯,并进行卤乙酸的测定。

样品处理步骤:用移液管取20 mL水样,加入1 mL浓硫酸,使溶液的pH值<0.5,加入8 g无水硫酸钠,剧烈摇晃,使其完全溶解,加入4 mL含4-溴丁酸内标物的MTBE,手摇5 min,静置5 min;取上层有机物2 mL,加入到衍生瓶中,加入新配制的2 mL酸化甲醇(10%浓硫酸甲醇溶液),并混合均匀;50℃恒温水浴反应2 h;冷却后,加5 mL、150 g/L的硫酸钠溶液,摇1 min,静置5 min,待分层后弃除底层溶液,加入1 mL饱和碳酸氢钠溶液,手摇混合均匀并打开瓶盖释放气体4次,静置5 min;取1 mL上层有机物进行GC/ECD测定。色谱柱为HP5(30 m×0.25 mm×0.25 μm),25:1分流进样,进样体积为2 μL,进样口温度为210℃;以高纯氢气为载气,流速为1 mL/min;尾吹气为高纯N₂,60 mL/min;炉温为程序升温,即初始为40℃(10 min),然后以

2.5℃/min升到65℃,再以10℃/min升到85℃,最后以20℃/min升到205℃并保持2 min。

1.3 水源水质特征

经测定,水源水的浊度为19.9 NTU,pH值为7.68,氨氮为0.54 mg/L,UV₂₅₄为0.034 cm⁻¹,DOC为1.50 mg/L,NO₂⁻-N为0.08 mg/L,SUVA₂₅₄为2.27 L/(mg·m)。水源水中的天然有机物(NOM)采用树脂分离的方法将其分成疏水性有机物、中性有机物以及亲水性有机物等三类,分别考察不同种类有机物在消毒过程中对卤乙酸生成量的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 接触时间对卤乙酸生成量的影响

在pH值为8、温度为20℃条件下,消毒过程中卤乙酸生成量随时间的变化见图1。

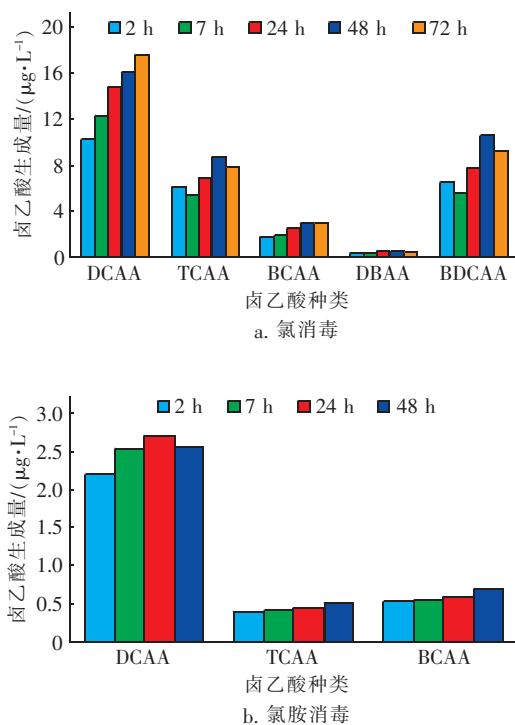


图1 接触时间对卤乙酸生成的影响

Fig.1 Influence of contact time on formation of HAAs

随着氯化消毒接触时间的增加,卤乙酸的生成量逐渐增多。反应2 h生成的卤乙酸量占72 h卤乙酸生成量的比例为65.1%,这是由于初始的次氯酸钠量较高,底物浓度也处于最高状态,所以反应速度最快。2 h后,次氯酸钠和底物的浓度均降低到一定的程度,反应速度也随之下落,其中,接触反应48 h的卤乙酸生成量为38.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,72 h的卤乙酸生成量为38.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当接触时间达到48 h后,由于水

中可与次氯酸钠反应的有机物基本上反应完全,因此之后的卤乙酸生成量基本保持不变。

从卤乙酸种类来看,氯化消毒生成的主要成分为二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)和一溴二氯乙酸(BDCAA),还有部分的一溴一氯乙酸(BCAA)和二溴乙酸(DBAA)。各种卤乙酸浓度均随着接触时间的延长而不断增加。以接触时间为24 h生成的卤乙酸为例,DCAA占卤乙酸总量的45.4%,TCAA占卤乙酸总量的21.2%,BDCAA的比重为24.1%,BCAA的比重为8.0%,最少的DBAA为1.3%。在这几种卤乙酸中,DCAA占比最大,值得注意的是,溴代乙酸也占了相当大的比重,这说明有一定的溴离子参与到卤乙酸生成过程中,取代了卤乙酸上的氯而生成溴代乙酸。

在氯胺消毒过程中,随着消毒接触时间的延长,卤乙酸的含量也逐渐增加,反应2 h后,生成的卤乙酸量占48 h卤乙酸生成量的比例为83.0%,接触时间为24 h和48 h的卤乙酸生成量均为3.8 $\mu\text{g/L}$,即当接触时间达到24 h后卤乙酸的生成量基本上保持不变。

从卤乙酸种类来看,氯胺消毒生成的主要成分为DCAA、TCAA和BCAA,而DBAA和BDCAA均低于检测限。且与氯消毒中三氯乙酸占很大比重不同,氯胺消毒产生的卤乙酸中,DCAA占更大的比重。各类卤乙酸浓度均随着接触时间的增加而不断增长。以接触时间为24 h生成的卤乙酸为例,DCAA占卤乙酸总量的72.0%,TCAA占卤乙酸总量的11.9%,BCAA的比例为16.0%。因此,总的来说,氯胺消毒生成的卤乙酸种类和数量要比氯化消毒低很多,特别是对于含较高溴离子浓度的水体,氯胺更有利于控制消毒副产物的生成。

2.2 pH值对卤乙酸生成量的影响

在温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 下反应24 h后各pH值下的卤乙酸生成情况见图2。当采用液氯消毒时,pH值=6.0时的卤乙酸生成量与pH值=7.0时相近,且各种类的卤乙酸所占的比重基本上一致,而pH值=8.0时的卤乙酸生成量有了明显的降低。如pH值=6.0时卤乙酸的生成量为45 $\mu\text{g/L}$,pH值=8.0时卤乙酸的生成量为34.2 $\mu\text{g/L}$ 。就各类卤乙酸来看,DCAA由pH值=6.0时的17.4 $\mu\text{g/L}$ 降至pH值=8.0时的15.4 $\mu\text{g/L}$,TCAA由12.7 $\mu\text{g/L}$ 降至7.3 $\mu\text{g/L}$,BDCAA由12.9 $\mu\text{g/L}$ 降至8.5 $\mu\text{g/L}$ 。

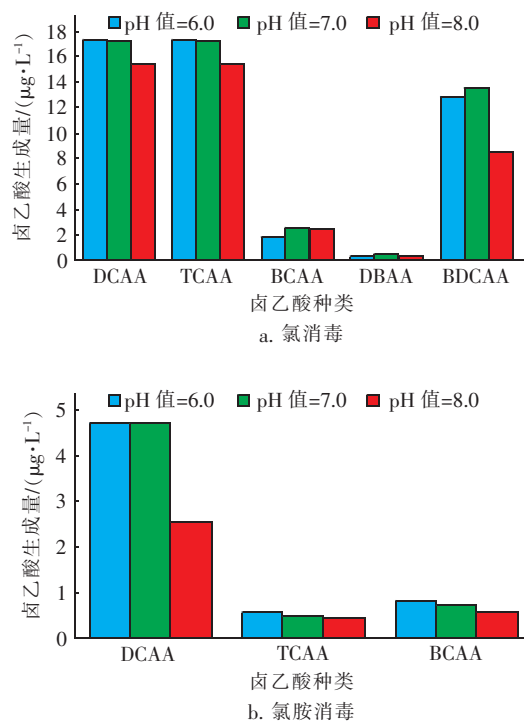


图2 pH值对卤乙酸生成的影响

Fig. 2 Influence of pH on formation of HAAs

从图2(b)可以看到,与pH值=6.0时氯胺消毒卤乙酸的生成量相比,pH值=7.0时卤乙酸的生成量仅略有下降,且各种类的卤乙酸所占的比例基本一致,而pH值=8.0时的卤乙酸生成量有了明显的降低。如pH值=6.0时卤乙酸的生成量为6.1 $\mu\text{g/L}$,pH值=8.0时则降为3.5 $\mu\text{g/L}$ 。

高pH值条件下氯胺消毒所生成的卤乙酸量略有降低。这是因为在低pH值下氯胺更易分解生成HOCl, NH_2Cl 和HOCl共同与有机物发生反应导致卤乙酸的含量升高。就各类卤乙酸来看,DCAA由pH值=6.0时的4.7 $\mu\text{g/L}$ 降至pH值=8.0时的2.5 $\mu\text{g/L}$,TCAA由0.6 $\mu\text{g/L}$ 降至0.4 $\mu\text{g/L}$,BCAA由0.8 $\mu\text{g/L}$ 降至0.6 $\mu\text{g/L}$ 。表明DCAA受到pH值的影响最大,而TCAA和BCAA因为本身的含量较低,受到pH值的影响较小。

2.3 溴离子对卤乙酸生成量的影响

当采用氯消毒时,随着水中溴离子浓度由零增加到800 $\mu\text{g/L}$,卤乙酸总量由32.4 $\mu\text{g/L}$ 升高到55.6 $\mu\text{g/L}$,见图3(a)。氯乙酸生成量随着水中溴离子增加而降低,比如DCAA由14.7 $\mu\text{g/L}$ 降至1.7 $\mu\text{g/L}$,TCAA由6.9 $\mu\text{g/L}$ 降至0.9 $\mu\text{g/L}$,而含溴卤乙酸随溴离子浓度增加而升高,如DBAA由0.4

$\mu\text{g/L}$ 升至 $17.2 \mu\text{g/L}$, BCAA 和 BDCAA 分别由 2.6 和 $7.8 \mu\text{g/L}$ 升至 4.5 和 $8.3 \mu\text{g/L}$ 。

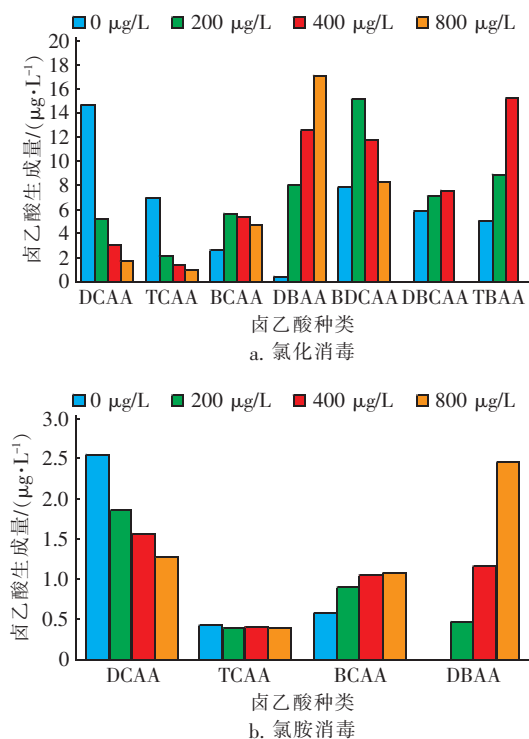


图3 溴离子对卤乙酸生成的影响

Fig. 3 Influence of bromide ion on formation of HAAs

随着水源水中溴离子浓度的增加, DCAA 和 TCAA 逐渐减少, BCAA 和 BDCAA 则是先增加后减少, 而 DBAA、DBCAA 和 TBAA 以溴代为主的卤乙酸含量呈现逐渐增加趋势, 即卤乙酸种类的变化趋势是由氯代向溴代转化。

氯胺消毒产生的卤乙酸随溴离子浓度的变化规律与氯消毒相似, 随着溴离子浓度的增加, 溴代乙酸所占比例提高, 但溴代卤乙酸的生成量要远小于氯消毒过程的生成量。部分原因是由于氯和氨氮的反应速率快于氯与溴离子的反应速率^[6], 生成的次溴酸量较少。因此, 对于溴离子浓度较高的水源水, 氯胺是更好的替代消毒剂。

可以用溴结合因子 (BIF) 来表示溴对卤乙酸生成量的贡献^[6]。测定显示, 随着溴离子浓度的增加, 溴结合因子增大, 在氯消毒过程中, 溴离子浓度为零时 BIF 为 0.35, 溴离子浓度为 $800 \mu\text{g/L}$ 时 BIF 为 1.95; 而在氯胺消毒过程中, 溴离子浓度为零时 BIF 为 0.16, 溴离子浓度为 $800 \mu\text{g/L}$ 时 BIF 为 1.16 (见图 4)。与氯消毒相比, 氯胺消毒的溴结合因子

更低, 这意味着氯胺消毒对溴离子参与卤乙酸的生成过程起到一定的抑制作用。对于含较高溴离子浓度的水体, 氯胺更有利于控制卤乙酸生成量以及种类在一个较低的水平。

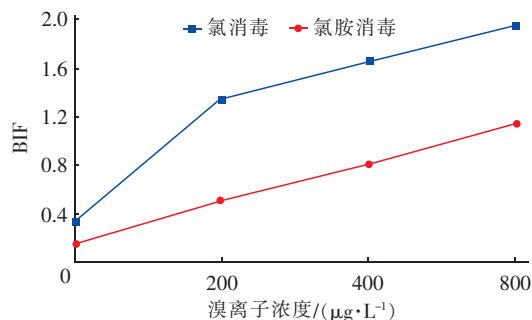


图4 溴离子浓度对 BIF 的影响

Fig. 4 Influence of bromide ion concentration on bromide incorporation factor (BIF)

2.4 NOM 种类对卤乙酸生成量的影响

在氯化消毒过程中, 单位质量的疏水性有机物生成的卤乙酸总量最多, 为 $10.9 \mu\text{g/L}$; 其次是中性有机物, 生成量为 $8.1 \mu\text{g/L}$; 亲水性有机物生成卤乙酸的总量最少, 为 $6.4 \mu\text{g/L}$ 。就各类卤乙酸来看, 疏水性有机物、中性有机物以及亲水性有机物的二氯乙酸生成量分别为 5.4 、 5.4 、 $4.3 \mu\text{g/L}$, 三氯乙酸生成量分别为 4.8 、 2.2 和 $1.8 \mu\text{g/L}$, 一溴一氯乙酸生成量分别为 0.4 、 0.4 和 $0.3 \mu\text{g/L}$ 。

氯胺消毒过程中也是疏水性有机物生成的卤乙酸总量最多, 其单位 TOC 生成卤乙酸总量为 $2.5 \mu\text{g/L}$; 其次是中性有机物, 生成量为 $2.0 \mu\text{g/L}$; 亲水性有机物生成的卤乙酸总量最少, 为 $1.3 \mu\text{g/L}$ 。与氯消毒相似, 三种物质相比较, 疏水性物质对消毒副产物的生成量贡献最大。就各类卤乙酸来看, 疏水性有机物、中性有机物以及亲水性有机物的二氯乙酸生成量分别为 1.3 、 1.3 、 $0.6 \mu\text{g/L}$, 三氯乙酸生成量分别为 0.8 、 0.4 和 $0.3 \mu\text{g/L}$, 一溴一氯乙酸生成量分别为 0.4 、 0.3 和 $0.4 \mu\text{g/L}$ 。

比较三类 NOM 物质的消毒副产物生成量, 氯胺消毒生成的消毒副产物量要远少于氯消毒的; 两种消毒工艺中, 都是疏水性有机物生成卤乙酸的量最多, 且二氯乙酸和三氯乙酸占主要部分。但在氯胺消毒过程中, 一溴一氯乙酸占的比例较大。这与 Hong 等人^[2]的研究结果相一致。

3 结论

① 与氯消毒相比, 氯胺消毒生成的卤乙酸量

更少,且卤乙酸生成量受各因素的影响要小于氯消毒。因此,对于含较多有机物或较高浓度溴离子的水体,采用氯胺消毒更有利于控制卤乙酸生成量及种类在一个较低的水平。

② 随着氯化消毒接触时间的增加,卤乙酸的含量逐渐提高,开始2 h生成的卤乙酸总量为24.9 $\mu\text{g/L}$,占总生成量的65.1%,氯胺消毒2 h生成的卤乙酸总量为3.1 $\mu\text{g/L}$,占总生成量的83.0%;从卤乙酸种类来看,主要成分为DCAA、TCAA和BCAA,氯胺消毒时DBAA和BDCAA均低于检测限。

③ 高pH值对氯/氯胺消毒过程中卤乙酸的生成具有抑制作用;随水中溴离子浓度增大则卤乙酸生成量增加且向着溴代乙酸转化,但氯胺消毒过程的溴代卤乙酸生成量要远小于氯消毒的;随着溴离子浓度的增加,溴结合因子增加,在氯消毒过程中,溴离子浓度为零时溴结合因子为0.35,当溴离子浓度为0.8 mg/L 时BIF为1.95;氯胺消毒过程中,溴离子从零增加到0.8 mg/L 时,BIF从0.16增加到1.16,表明氯胺消毒能抑制溴离子参与卤乙酸的生成过程。

④ 氯和氯胺消毒过程中,疏水性有机物生成的卤乙酸总量最多,其次是中性有机物,而亲水性有机物的卤乙酸生成总量最少,主要卤乙酸为DCAA、TCAA和BCAA。与氯消毒相比,氯胺消毒生成的消毒副产物量要远少于氯消毒的。

参考文献:

- [1] 范丽莎,李玄,于衍真. 水库水氯化消毒副产物毒性研究[J]. 环境保护科学,2014,40(5):24-27.
Fan Lisha, Li Xuan, Yu Yanzhen. Genotoxicity study of the by-products generated from reservoir water chlorination[J]. Environmental Protection Science, 2014, 40(5):24-27 (in Chinese).
- [2] Hong Y, Song H, Karanfil T. Formation of haloacetic acids

from dissolved organic matter fractions during chloramination[J]. Water Res, 2013, 47(3):1147-1155.

- [3] 徐鹏, 聂长鑫, 苏功军, 等. 基于动力学的消毒副产物预测模型的建立与检验[J]. 中国给水排水, 2017, 33(15):42-46.
Xu Peng, Nie Changxin, Su Gongjun, et al. Establishment and test of a kinetic disinfection byproducts prediction model[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(15):42-46 (in Chinese).
- [4] Duong H A, Berg M, Hoang M H, 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.
- [5] Sohn J, Amy G, Cho J, et al. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products[J]. Water Res, 2004, 38(10):2461-2478.
- [6] Yang X, Shang C. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(19):4995-5001.



作者简介:区良益(1980-),男,广东南海人,本科,工程师,研究方向为环境监测与水处理技术。

E-mail:ouliangyi@grandblue.cn

收稿日期:2017-09-05