

论述与研究

不同净水工艺对含溴水体消毒副产物生成势的影响

毛玉琴¹, 应海儿¹, 杨宏伟²

(1. 浙江树人大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015; 2. 清华苏州环境创新研究院, 江苏 苏州 215163)

摘要: 以溴离子和有机物浓度不同的5个水厂原水和各工艺段出水为研究对象,考察了不同净水工艺对三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)这两类典型消毒副产物生成势和种类分布的影响。结果表明,仅采用常规处理工艺对THMs和HAAs生成势的控制效果不明显,而增设生物预处理和臭氧氧化预处理工艺能显著提高常规工艺对THMs和HAAs前体物的去除效果,臭氧/生物活性炭(O₃/BAC)深度处理工艺能进一步去除THMs和HAAs的前体物。增设预处理和O₃/BAC深度处理工艺,并采取砂滤池后置的净水工艺流程对THMs和HAAs生成势的控制效果最好。对于含溴水体,溴离子浓度越高,有机物中亲水性组分所占比例越高,经氯消毒后生成的溴代THMs和HAAs所占比例就越高。随着处理工艺流程的进行,THMs和HAAs的生成势逐渐降低,但是它们的溴结合因子逐渐增大,即毒性更大的溴代组分所占比例逐渐增大。

关键词: 含溴水体; 净水工艺; 氯消毒; 消毒副产物生成潜能; 三卤甲烷; 卤乙酸; 溴结合因子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0001-06

Influence of Different Water Purification Processes on Disinfection By-products Formation Potential of Bromide-containing Water

MAO Yu-qin¹, YING Hai-er¹, YANG Hong-wei²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China; 2. Research Institute for Environmental Innovation < Suzhou > Tsinghua, Suzhou 215163, China)

Abstract: Raw water and effluent of each process unit in five waterworks with different concentrations of bromide and organics were collected. The effects of different water purification processes on formation potential and speciation distribution of two typical disinfection by-products, namely trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs), were investigated. The control effect of single conventional treatment on THMs and HAAs formation potential was not obvious. However, the biological pretreatment and ozonation pretreatment could significantly improve the removal efficiencies of THMs and HAAs precursors, and ozonation/biological activated carbon (BAC) advanced treatment process could

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(LQ20E080015); 浙江省哲学社会科学规划课题(20NDJC20Z); 浙江树人大学“青年博士创新计划”项目(2019QC19)

further reduce the THMs and HAAs precursors. The water purification process adding pretreatment, ozonation/BAC advanced treatment and post sand filter had the best control effect on formation potential of THMs and HAAs. The higher the bromide concentration of the water, the higher the proportion of hydrophilic components in organics, and the higher the proportion of brominated THMs and HAAs generated after chlorination. The formation potential of THMs and HAAs decreased along the treatment process. However, the bromine incorporation factor gradually increased, indicating that the proportion of brominated DBPs with higher toxicity increased along the treatment process.

Key words: bromide-containing water; water purification process; chlorination; disinfection by-products formation potential; trihalomethanes; haloacetic acids; bromine incorporation factor

氯消毒由于货源充足、价格低廉、易于操作和具有持续消毒等优点,是目前水厂中使用最为广泛的一种消毒方式。然而在消毒过程中氯会与水中的有机物反应生成一系列消毒副产物(DBPs),危害人体健康^[1]。三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)是最早发现且生成浓度最高的两类DBPs^[2],许多国家和地区都已经将THMs和HAAs列入饮用水卫生标准或规范中,对其浓度进行控制。我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对THMs和HAAs中的某几类浓度进行了严格的限定。

目前,对于采用氯消毒的水厂出水中DBPs的控制方法主要是去除DBPs前体物。常规处理工艺对DBPs前体物的去除效果较差,因此在部分水源水质较差的地区,水厂会增加预处理工艺或臭氧/生物活性炭(O₃/BAC)深度处理工艺来强化去除水中的溶解性有机物,降低氯消毒过程中DBPs的生成^[3]。当水源水中含有溴离子时,氯消毒过程还会生成溴代DBPs,而溴代DBPs比同结构氯代DBPs具有更高的生物毒性^[4]。据统计,饮用水源中溴离子浓度范围在0.01~0.4 mg/L,不同地区的水源水中溴离子浓度差别较大。我国沿海地区溴离子浓度较高,黄河下游溴离子浓度范围在100~150 μg/L,长江下游溴离子浓度范围在200~400 μg/L^[5-6]。然而,目前关于含溴水源水在净水工艺中DBPs生成潜能的研究还比较少,尤其是预处理和深度处理工艺对含溴水体中DBPs前体物去除效果的研究。鉴于此,笔者选取了5个均采用O₃/BAC深度处理工艺的水厂,这5个水厂的原水分别代表了我国低、中和高溴离子浓度水平,分别对水厂中原水及各工艺段出水的基本水质特性以及THMs和HAAs的生成势进行测定,并计算了THMs和HAAs生成势的

溴结合因子(BIF),用以探究饮用水处理各工艺段对THMs和HAAs生成特性的影响,以期为更好地保障饮用水水质安全提供依据和对策。

1 材料与方法

1.1 样品采集

试验所用水样取自杭州(N水厂)、嘉兴(G水厂、T水厂、S水厂)和济南(Q水厂)3个地区共5个水厂,5个水厂原水的基本水质情况见表1(其中,SUVA为UV₂₅₄和DOC的比值,用于表征芳香类有机物的含量,SUVA值越高,水样中所含芳香类有机物就越多,疏水性就越高)。

表1 原水的基本水质情况

Tab. 1 Quality of raw water

项 目	DOC/ (mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA/ (L · mg ⁻¹ · m ⁻¹)	氨氮/ (mg · L ⁻¹)	Br ⁻ / (μg · L ⁻¹)
G 水厂	5.48	0.12	2.19	2.97	137
T 水厂	4.17	0.10	2.40	0.14	234
S 水厂	5.04	0.12	2.38	2.97	143
Q 水厂	2.71	0.05	1.85	0.15	142
N 水厂	2.11	0.14	6.64	0.16	26

5个水厂均采用了O₃/BAC深度处理工艺,工艺流程见图1(从上至下依次为:N、G、T、S和Q水厂,SAF为浸没式好氧生物滤池)。在这5个水厂分别对原水、预处理工艺、常规处理工艺、O₃、BAC和后砂滤工艺出水进行取样,以考察饮用水处理工艺对THMs和HAAs生成和种类分布的影响。水样采集后用硫酸调节pH值至2.0以下后立即送至实验室,以减少运输途中微生物作用对水中有机物浓度和组分的改变。水样送至实验室后加入2 mmol/L、pH值为8.0的硼酸缓冲溶液,必要时用0.1 mol/L的NaOH或HCl将pH值调节至8.0±0.2,再经

0.45 μm 的水系膜过滤去除悬浮物质后储存于 4 $^{\circ}\text{C}$

冰箱中,在 24 h 内测定水样的 DBPs 生成势。

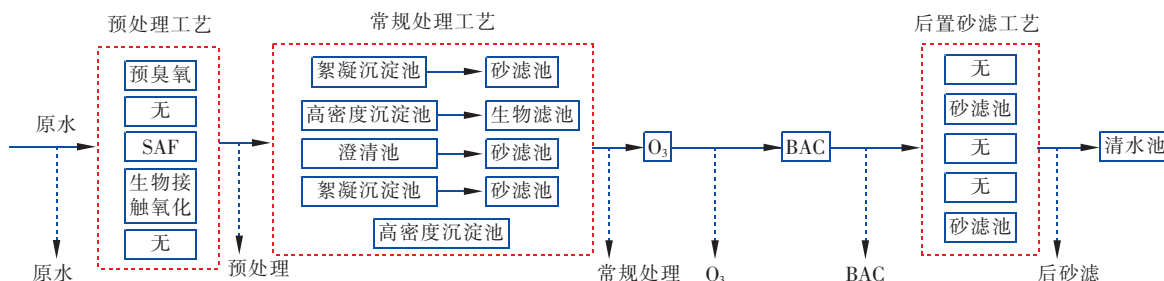


图1 水厂处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of treatment process in waterworks

1.2 试验方法和仪器

氯消毒试验采用 UFC 培养法测定 THMs 和 HAAs 的生成势,保证所有水样经氯消毒 24 h 后余氯浓度为 $(1 \pm 0.4) \text{ mg/L}$ 。所有水样培养 24 h 结束后立即加入等化学反应剂量硫代硫酸钠淬灭残余自由氯,最后进行液液萃取测定 THMs 和 HAAs 浓度。THMs 浓度采用 EPA 551.1 标准方法测定,仪器采用气相色谱 (Agilent 7890A) 配 ECD 电子捕获检测器,毛细管柱为 DB-1 型 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。HAAs 浓度采用 EPA 552.3 标准方法测定,仪器采用气相色谱 (Agilent 7890A) 配 ECD 电子捕获检测器,毛细管柱为 DB-1701 型 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。THMs 和 HAAs 的混标均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

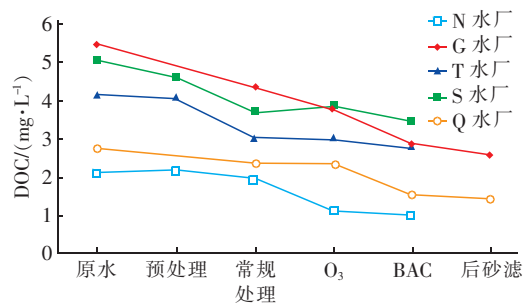
溴离子浓度采用瑞士万通阴离子色谱仪测定,使用 supp7-250/4.0 阴离子色谱柱,流动相为 3.6 mmol/L 的 Na_2CO_3 溶液,流速恒定在 0.8 mL/min。自由氯浓度采用 HACH 余氯测定仪测定,TOC 采用岛津 TOC 仪测定。

2 结果与讨论

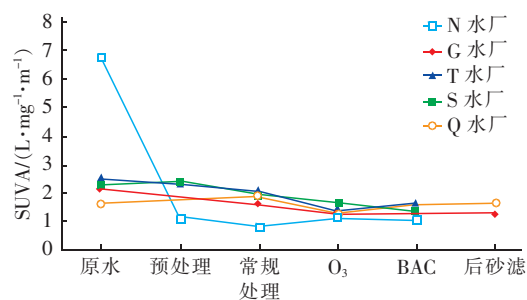
2.1 水质特性的变化规律

图2为各处理工艺对 DOC 浓度和 SUVA 值的影响。在 5 个水厂中,DOC 浓度均沿工艺流程整体呈降低的趋势,经常规工艺处理后,N、G、T、S 和 Q 水厂的 DOC 去除率分别为 8%、21%、28%、26% 和 15%。T、S、Q 水厂经 O_3 氧化工艺处理后 DOC 浓度略有上升,这可能是由于原水中存在悬浮态有机物,被 O_3 氧化分解后溶于水,导致 DOC 略有增加。但再经后续 BAC 工艺处理后,DOC 去除率分别提高至 52%、47%、33%、31% 和 44%,后置砂滤池对 DOC 的去除效果甚微。这主要是由于常规工艺主

要去除的是疏水性有机物,而 N 水厂原水经臭氧预处理(臭氧投加量为 0.5 ~ 1.0 mg/L)后 SUVA 值显著降低,导致常规工艺处理后 DOC 去除率较低。相反地,亲水性物质更容易被 BAC 生物降解,因此 O_3 /BAC 深度处理工艺能进一步增强水中有机物的去除。生物预处理(T 水厂和 S 水厂)主要去除的是易生物降解有机物,对 SUVA 值影响不大(T 水厂还有所上升),能促进常规工艺对有机物的去除效果。对于溴离子,在整个水处理工艺中基本无变化。5 个水厂的 O_3 投加量在 1.0 ~ 1.5 mg/L 范围内,反应时间为 15 ~ 20 min, O_3 氧化工艺后 5 个水厂中均未检测到 BrO_3^- 。



a. DOC 浓度



b. SUVA 值

图2 水质特性随工艺流程的变化规律

Fig. 2 Variation of water quality parameters along treatment process

2.2 THMs 和 HAAs 生成势的变化规律

图3为5个水厂中THMs生成势随处理工艺流程的变化规律。5个水厂原水水质具有比较大的差异,导致原水的THMs生成势也具有比较大的差异。嘉兴地区原水DOC浓度比较高,THMs生成势要远大于N水厂和Q水厂原水。由于THMs的前体物主要是疏水性芳香类有机物,SUVA值较高的水体具有更高的THMs生成势^[7-8]。因此,S水厂和N水厂原水的DOC浓度分别略低于G水厂和Q水厂原水,但是S水厂原水的THMs生成势却高于G水厂原水,N水厂原水的THMs生成势高于Q水厂原水。随着水处理工艺的进行,5个水厂的THMs生成势均呈现逐渐降低的趋势。嘉兴地区G水厂的常规处理工艺为生物滤池,T水厂和S水厂有生物预处理工艺,因此常规处理工艺出水的THMs生成势显著下降。但是,济南Q水厂只采用了高密度沉淀池,对THMs前体物基本没有去除效果。杭州N水厂采用臭氧预氧化工艺,臭氧能将大分子疏水性有机物降解为小分子亲水性有机物,降低了THMs生成势,但常规处理工艺对THMs前体物的去除效果不明显。由此可知,生物(预)处理能显著提高常规处理工艺对THMs前体物的去除效果,臭氧预氧化次之。 O_3 /BAC深度处理工艺能进一步去除THMs前体物,N水厂、G水厂、T水厂、S水厂和Q水厂中BAC工艺出水的THMs生成势比原水分别降低了39%、66%、58%、69%和53%。

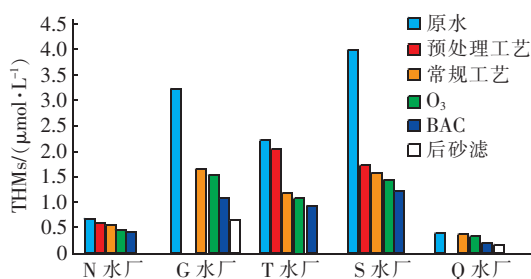


图3 5个水厂中THMs生成势随处理工艺流程的变化

Fig.3 Variation of THMs formation potential along treatment process in five waterworks

5个水厂中HAAs生成势随处理工艺流程的变化情况如图4所示。与THMs生成势的变化情况类似,5个水厂的HAAs生成势均沿着处理工艺流程呈现逐渐降低的趋势。经常规处理后N水厂、G水厂、T水厂、S水厂和Q水厂的HAAs生成势分别降低了33%、40%、53%、75%和0。其中,嘉兴的3个

水厂由于采用了生物(预)处理工艺,导致常规处理工艺后HAAs生成势的下降最为显著,杭州N水厂由于增设了臭氧预氧化工艺,对HAAs前体物有较好的去除效果,而济南Q水厂并没有增设预处理工艺,仅采用高密度沉淀池,对HAAs前体物基本没有去除作用。不管是否增设预处理工艺, O_3 /BAC深度处理工艺均能进一步去除HAAs前体物,嘉兴G水厂和济南Q水厂中砂滤池采用后置(置于 O_3 /BAC深度处理工艺之后)的方式对HAAs生成势有较好的控制作用。综合图3和图4可知,对于水质较差且具有较高THMs和HAAs生成势的水体,增设预处理工艺和 O_3 /BAC深度处理工艺,并采取砂滤池后置的工艺流程能极大地去除THMs和HAAs的前体物,如嘉兴G水厂后置砂滤出水THMs和HAAs生成势均降低了80%。

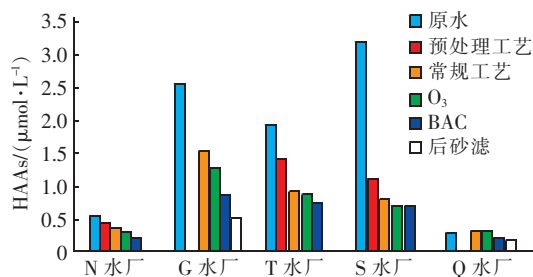


图4 5个水厂中卤乙酸生成势随处理工艺流程的变化

Fig.4 Variation of HAAs formation potential along treatment process in five waterworks

2.3 THMs 和 HAAs 溴结合因子的变化

由于杭州N水厂中的溴离子浓度较低,只有26 μg/L,经氯消毒后所生成的THMs中82%~88%为 $CHCl_3$,所生成的HAAs中有63%~71%为二氯乙酸(DCAA)、27%~31%为三氯乙酸(TCAA),其沿处理工艺流程的变化与生成势的变化趋势一致,因此这部分不再对N水厂进行讨论分析。

对于另外4个溴离子浓度>100 μg/L的水厂,经氯消毒后生成的THMs中包括 $CHCl_3$ 、 $CHCl_2Br$ 、 $CHClBr_2$ 和 $CHBr_3$ 这4种,HAAs中包括DCAA、一溴一氯乙酸(BCAA)、二溴乙酸(DBAA)、TCAA、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)和三溴乙酸(TBAA),其中一氯乙酸(MCAA)和一溴乙酸(MBAA)由于常低于方法检测限,因此不作考虑。考虑到溴代DBPs比同结构的氯代DBPs具有更高的生物毒性,在此引入溴结合因子(BIF)的概念来对含溴水体经氯消毒后生成的THMs和HAAs中溴

代组分所占比例沿工艺流程的变化情况进行评价。THMs 和 HAAs 的 BIF 计算方法分别见式(1)和式(2)^[9]。THMs 和 HAAs 的 BIF 取值范围均为 0~3。BIF 值越大,说明所生成的 THMs 和 HAAs 中溴的结

$$\text{BIF}(\text{THMs}) = \frac{[\text{CHCl}_2\text{Br}] + 2[\text{CHClBr}_2] + 3[\text{CHBr}_3]}{[\text{CHCl}_3] + [\text{CHCl}_2\text{Br}] + [\text{CHClBr}_2] + [\text{CHBr}_3]} \quad (1)$$

$$\text{BIF}(\text{HAAs}) = \frac{[\text{BCAA}] + 2[\text{DBAA}] + [\text{BDCAA}] + 2[\text{DBCBA}] + 3[\text{TBAA}]}{[\text{DCAA}] + [\text{BCAA}] + [\text{DBAA}] + [\text{TCAA}] + [\text{BDCAA}] + [\text{DBCBA}] + [\text{TBAA}]} \quad (2)$$

根据上述计算公式,可以得到水厂原水和各工艺出水中 THMs 和 HAAs 的 BIF 值,结果如图 5 所示。4 个水厂原水中 THMs 和 HAAs 的 BIF 值大小顺序均为 Q 水厂>T 水厂>>G 水厂>S 水厂,说明除了溴离子含量外,有机物性质对 THMs 和 HAAs 种类分布具有重要的影响。嘉兴地区 3 个水厂的有机物性质类似,而 T 水厂的溴离子浓度远高于 G 水厂和 S 水厂,因此 THMs 和 HAAs 的 BIF 值较高。而 Q 水厂的溴离子浓度远低于 T 水厂,但 THMs 和 HAAs 的 BIF 值仍略高于 T 水厂,这主要是由于 Q 水厂原水中的有机物亲水性高于 T 水厂(Q 水厂原水的 SUVA 值小于 T 水厂),而 Hua 等人^[10]的研究表明溴更容易与亲水性有机物反应生成相应的溴代 THMs 和 HAAs。

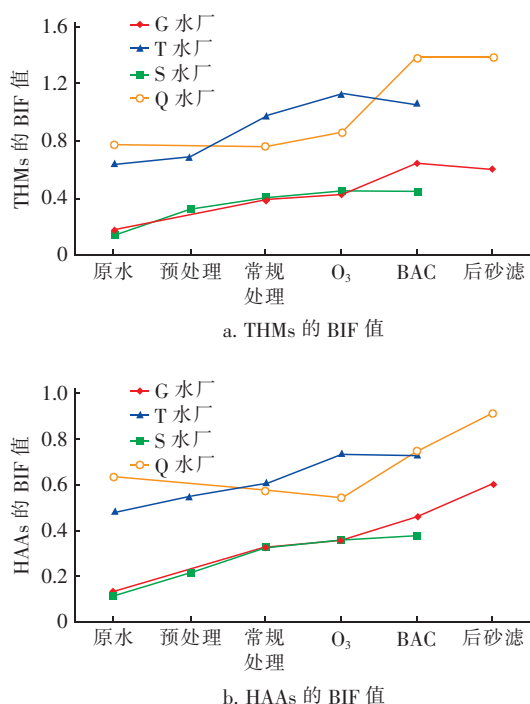


图5 不同水厂中 THMs 和 HAAs 的溴结合因子随处理工艺流程的变化

Fig.5 Variation of BIF of THMs and HAAs along treatment processes in different waterworks

从图 5 可以看出,总体而言,随着处理工艺流程

合程度越高,反映溴代组分所占比例越大。

$$\text{BIF}(\text{THMs}) = \frac{[\text{CHCl}_2\text{Br}] + 2[\text{CHClBr}_2] + 3[\text{CHBr}_3]}{[\text{CHCl}_3] + [\text{CHCl}_2\text{Br}] + [\text{CHClBr}_2] + [\text{CHBr}_3]} \quad (1)$$

的进行,THMs 和 HAAs 的 BIF 值有逐渐升高的趋势,即溴代组分所占比例逐渐升高。这主要是由于随着处理工艺流程的进行,水中 DOC 浓度逐渐降低而溴离子浓度基本不变,导致溴离子与 DOC 浓度的比值($[\text{Br}^-]/[\text{DOC}]$)逐渐升高。Chang 等人^[11]的研究结果表明, $[\text{Br}^-]/[\text{DOC}]$ 值越高,经氯消毒后生成的 THMs 和 HAAs 中溴代组分所占比例就越高。此外,常规处理工艺主要去除的是疏水性有机物,而生物预氧化和臭氧预氧化主要是将大分子疏水性有机物氧化为小分子亲水性有机物,因此有机物中亲水性和小分子组分所占比例也将沿工艺流程增加。有研究表明,亲水性和小分子有机物在消毒过程中更易与溴结合,生成相应的溴代 DBPs^[10,12-13],这也会导致 THMs 和 HAAs 的 BIF 值沿工艺流程逐渐增大。以嘉兴 G 水厂为例,后置砂滤出水中 THMs 和 HAAs 的 BIF 值分别增大了 3.3 倍和 4.7 倍,而 THMs 和 HAAs 的总生成势却均降低了 80%。因此,虽然通过增设预处理工艺和 O_3/BAC 深度处理工艺,并采取砂滤池后置的工艺流程能显著降低 THMs 和 HAAs 的总生成势,但是对于含溴水体,毒性更高的溴代组分所占比例显著增大,溴代 DBPs 潜在的安全风险仍不容忽视。

3 结论

① 常规处理工艺对水中 DOC 的去除效果不佳,而 O_3/BAC 深度处理工艺能显著提高对 DOC 的去除率,DOC 浓度沿工艺流程整体呈现下降的趋势,这也就导致了 THMs 和 HAAs 的生成势沿工艺流程逐渐降低。

② 增设生物预处理和臭氧氧化预处理工艺能显著提高常规处理工艺对 THMs 和 HAAs 前体物的去除效果, O_3/BAC 深度处理工艺能进一步去除 THMs 和 HAAs 的前体物。综合 5 个水厂中 THMs 和 HAAs 的生成势沿工艺流程的变化规律可知,增设预处理工艺和 O_3/BAC 深度处理工艺,并采取砂滤池后置的工艺流程对 THMs 和 HAAs 生成势的控制效果最好。

③ 对于含溴水体,经氯消毒后会生成毒性更高的溴代 THMs 和 HAAs,且溴代组分所占比例与溴离子浓度和有机物的性质相关。溴离子浓度越高,有机物中亲水性组分所占比例越高,经氯消毒后生成的溴代 THMs 和 HAAs 所占比例就越高。

④ 随着工艺流程的进行,THMs 和 HAAs 的生成势逐渐降低,但是它们的溴结合因子逐渐增大,即毒性更大的溴代组分所占比例逐渐增大。因此,针对含溴水体,需要更多地关注溴代 DBPs 所存在的安全风险。

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]. *Mutat Res*, 2007, 636(1/3): 178–242.
- [2] Dressman R C, Stevens A A. The analysis of organohalides in water—An evaluation update [J]. *J AWWA*, 1983, 75(8): 431–434.
- [3] 乔铁军, 安娜, 尤作亮, 等. 梅林水厂臭氧生物活性炭工艺的运行效果 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(13): 10–13, 17.
- Qiao Tiejun, An Na, You Zuoliang, *et al.* Performance of ozone and biological activated carbon process in Meilin Water Treatment Plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(13): 10–13, 17 (in Chinese).
- [4] Plewa M J, Wagner E D, Richardson S D, *et al.* Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(18): 4713–4722.
- [5] 杨宏伟, 吕淼, 杨少霞, 等. 黄河下游含溴水库水臭氧消耗与溴酸盐生成 [J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2010, 50(9): 1400–1403.
- Yang Hongwei, Lü Miao, Yang Shaoxia, *et al.* Ozone depletion and bromate formation of bromide-containing reservoir water in the downstream part of the Yellow River [J]. *Journal of Tsinghua University: Science & Technology*, 2010, 50(9): 1400–1403 (in Chinese).
- [6] Yang H W, Liu W J, Wang X M, *et al.* Bromate control by dosing hydrogen peroxide and ammonia during ozonation of the Yellow River water [J]. *Ozone Sci Eng*, 2014, 37(2): 127–133.
- [7] Zhai H, Zhang X. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(6): 2194–2201.
- [8] Pan Y, Zhang X. Total organic iodine measurement: A new approach with UPLC/ESI-MS for off-line iodide separation/detection [J]. *Water Res*, 2013, 47(1): 163–172.
- [9] Obolensky A, Singer P C. Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8): 2719–2730.
- [10] 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.
- [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] Hua G, Reckhow D A. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs [J]. *Water Res*, 2013, 47(13): 4322–4330.
- [13] Mao Y, Wang X, Yang H, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 515–520.



作者简介: 毛玉琴 (1989 –), 女, 湖南邵阳人, 博士, 讲师, 主要从事饮用水处理技术和消毒副产物的检测研究。

E-mail: maoyuqin1109@163.com

收稿日期: 2019–08–11