

Fe³⁺ 和 Br⁻ 对饮用水氯消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响

朱志良, 王静, 葛元新, 马红梅, 赵建夫

(同济大学教育部长江水环境重点实验室, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:以腐殖酸模拟天然水体中的活性消毒副产物的前体物, 研究了含腐殖酸水样中溴离子和三价铁离子对氯消毒反应过程中挥发性卤代烃三卤甲烷 (THMs) 的生成量和相对分布的影响. 结果表明, 水样中的溴离子浓度增加将增加溴代三卤甲烷和总三卤甲烷的生成量, 在 Br⁻ 离子浓度 1.0 mg/L 时, THMs 的总量为不含 Br⁻ 时的 2.7 倍; 当水样中含有溴离子时, 在偏酸性条件下三价铁对三卤甲烷的生成有一定的抑制作用, 在偏碱性条件下三价铁离子提高了溴离子与腐殖酸的反应活性, 从而提高了三卤甲烷的生成总量. Fe³⁺ 浓度为 5 mg/L 时, 三溴甲烷的生成量与无 Fe³⁺ 存在时相比, 由 51.7 μg/L 增加到 79.4 μg/L, 增加幅度达 54%, THMs 的总量从 113.49 μg/L 增加到 162.09 μg/L. 溴离子对饮用水的安全性具有较大的负面影响, 溴离子和三价铁离子共存于偏碱性环境中时对加氯消毒后饮用水的致癌风险的影响显著增大, 当 Br⁻ 含量为 0.2 mg/L、Fe³⁺ 含量为 5 mg/L 时, 在 pH 为 6 和 8 的条件下, 致癌风险比饮用水中不含 Br⁻ 和 Fe³⁺ 时分别增加 2.5 和 5.1 倍.

关键词: 三卤甲烷; 饮用水; 消毒; Fe³⁺; Br⁻; 腐殖酸

中图分类号: X131.2; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1264-04

Effects of Bromide and Ferric Ions on Formation of Tri-Halomethanes During Disinfection of Drinking Water by Chlorine

ZHU Zhi-liang, WANG Jing, GE Yuan-xin, MA Hong-mei, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Effects of bromide and ferric ions on the formation and distribution of tri-halomethanes (THMs) have been investigated. As disinfection by-product (DBP) model precursors of natural water, humic acid solutions were used and a series of experiments were conducted. The results showed that bromide in this reaction system not only contributed to the increase of brominated species, but also the total tri-halomethanes. When the concentration of Br⁻ was 1.0 mg/L, the total amount of produced THMs reached to 270% of that without bromide ions. In the presence of bromide, ferric ions decreased the production of THMs at pH 6, but increased the production of THMs at pH 8, especially for the amount of tri-bromomethanes. When the concentration of Fe³⁺ was 5 mg/L, the amount of produced tri-bromomethanes had an increment of 54% (from 51.7 μg/L to 79.4 μg/L), and the total amount of THMs increased from 113.49 μg/L to 162.09 μg/L. Bromide ions had a significant effect on carcinogenicity risk in disinfection of drinking water by chlorine, and the co-existence of ferric ion and bromide in alkaline environment can result in the biggest challenge on carcinogenicity risk. Under the condition of 0.2 mg/L Br⁻, 5 mg/L Fe³⁺ and pH 6, the carcinogenicity risk increased 2.5 times than that without Br⁻ and Fe³⁺, and much higher increment of 5.1 times appeared when pH was 8.

Key words: THMs; drinking water; disinfection; Fe³⁺; Br⁻; humic acid

饮用水处理过程中的消毒副产物问题一直是环境科学领域研究的热点, 由于腐殖酸类物质是天然水体中有机物的主要成分之一, 因此, 腐殖酸常常作为消毒副产物的前驱物应用于有关研究体系中. 近年来, 有关水体中各类共存物质如 Br⁻、NH₄⁺ 和含氮有机物等对消毒副产物 (DBPs) 生成的影响研究有不少报道^[1-4], 但对于水体中金属离子和卤素阴离子共存条件下对 DBPs 生成影响的研究却鲜见报道. 由于 Fe³⁺ 普遍存在于地表水中, 地下水中 Fe²⁺ 进入水处理系统时也会迅速被氧化成 Fe³⁺, 另外, 金属管道被腐蚀后, 铁垢中的 Fe²⁺ 很容易被氧化成

Fe³⁺, 导致管网中 Fe³⁺ 浓度的升高; 同时, Br⁻ 在沿海地区地下水和地表水中普遍存在. 因此, 研究饮用水处理过程中 Fe³⁺ 对 DBPs 生成的影响以及 Fe³⁺ 和 Br⁻ 共存时对饮用水消毒过程 DBPs 生成的影响具有重要的理论意义和实际应用价值.

本实验以腐殖酸模拟天然水消毒副产物前体物, 针对含腐殖酸溶液的模拟水样, 研究了不同 pH

收稿日期: 2006-06-06; 修订日期: 2006-06-25

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目 (05JC14059); 科技部小城镇科技发展重大项目 (2003BA808A17)

作者简介: 朱志良 (1964 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境化学与水处理技术, E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

条件下氯消毒过程中,Br⁻和Fe³⁺对三卤甲烷(THMs)的生成量和相对分布规律的影响,并进一步分析了生成THMs的致癌风险.

1 材料与方法

1.1 试验水样

试验水样为由腐殖酸(上海巨枫化学科技有限公司,生化试剂)和蒸馏水配制的模拟水样(DOC = 3.2 mg/L).

1.2 实验方法

将以上腐殖酸水样置于管瓶中,分别调节腐殖酸pH值为6.0、7.0和8.0,并加入适量磷酸盐缓冲液.加入次氯酸钠溶液进行反应(按照一般研究方法,加氯用次氯酸钠溶液代替),混合均匀后立即分装在带有聚四氟乙烯内衬的40 mL棕色旋塞瓶中并完全充满.置于生化培养箱中,在24℃下反应24 h后用硫代硫酸钠终止反应,采用吹扫捕集自动进样GC-MS方法测定THMs浓度.使用仪器为美国Tekmar Dohrmann吹扫捕集自动进样器和Thermo Finnigan Trace DSQ GC-MS分析仪.

2 结果与讨论

2.1 Br⁻对消毒副产物的影响

在饮用水消毒处理条件下,Br⁻与氯反应生成次溴酸(HOBr),而HOBr的相关反应速率大于HOCl,故Cl₂/Br⁻对THMs的形成和分布有很大影响^[5].图1为pH=7的条件下不同Br⁻含量对THMs生成量影响的实验结果.由图1可见,随着Br⁻浓度的增加,不同的THMs物种呈现不同的变化规律,三氯甲烷的生成量逐渐下降,一溴和二溴代物的生成量先增后减,并分别在Br⁻浓度为0.2 mg/L和0.4 mg/L时达到最高点,三溴甲烷的生成量随着Br⁻浓度的增加持续增加;THMs的总量在Br⁻浓度1.0 mg/L时达到不含Br⁻时的2.7倍.有文献认为^[6],由于溴的反应活性大于氯,Br⁻在氧化过程中可能被重复利用,HOBr可以参加氧化反应,但不会取代到有机物上,而是重新形成Br⁻,形成的Br⁻又可以再次被HOCl氧化成HOBr,参与氧化反应形成卤代烃,从而增加了卤代烃的总量.实验还发现,在pH 6~8范围内,THMs随着Br⁻浓度的变化情况基本相似.

2.2 Fe³⁺对消毒副产物的影响

采用Br⁻的浓度为0.5 mg/L(Br⁻/Cl₂ = 0.1),分别在pH=6和8的条件下,比较不同浓度的Fe³⁺对4种三卤甲烷的生成量的影响,结果如图2.可以看

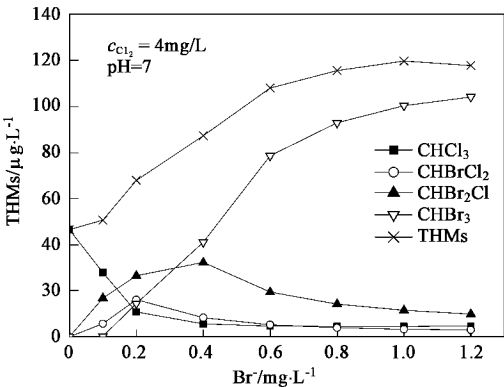


图1 Br⁻浓度对THMs生成的影响
Fig.1 Effect of Br⁻ on the formation of THMs

出,在偏酸性(pH=6)和偏碱性(pH=8)2种介质中,Fe³⁺对THMs产生不同的影响.在pH=6时,Fe³⁺对THMs的生成具有一定的抑制作用,随着当Fe³⁺浓度的升高,4种三卤甲烷的量均稍有降低,当Fe³⁺浓度从0 mg/L增加到5 mg/L时,THMs的总生成量由90.9 μg/L降到74.89 μg/L;在pH=8的情况下,Fe³⁺的存在有利于THMs的生成,尤其是溴代烃的生成,Fe³⁺浓度为5 mg/L时三溴甲烷的生成量与无Fe³⁺存在时相比,由51.7 μg/L增加到了79.4 μg/L,增加幅度达54%,THMs的总量从113.49 μg/L增加到162.09 μg/L.而当原水中不含Br⁻时,Fe³⁺对氯消毒过程中THMs的生成没有这样的影响.

Could等^[7]曾研究了THMs中氯代烃和溴代烃的分布情况,并提出了溴分配系数(bromine incorporation)*n*的概念,用以评价含溴三卤甲烷在总三氯甲烷中的比例,*n*是单位摩尔质量的THMs中Br占的比例:

$$n_{Br} = \frac{CHBrCl_2 + 2CHClBr_2 + 3CHBr_3}{THMs}$$

以*n*对Fe³⁺浓度作图得到图3.由图3可见,在pH=6时,随着Fe³⁺浓度的增加,*n*的值稍有降低,而在pH=8时,*n*值随着pH增大逐渐升高,说明含溴三卤甲烷在总三卤甲烷中所占比例随着Fe³⁺浓度的增加而增大.Reckhow等^[8]研究认为,THMs的前体物主要是具有R—O—CX₃结构的物质,而THMs的形成主要决定于R基团的性质和pH值,羟基之间的碳原子是亲电加成的首要位点,而且水解氧化后它与2个羰基碳的连接键最易断裂,在碱性环境中,碱催化水解反应占优势,加速了去羧基反应,更易促成苯环的开裂而生成THMs.Fe³⁺对这种碱催化水解反应可能起到了一定的催化作用,增加

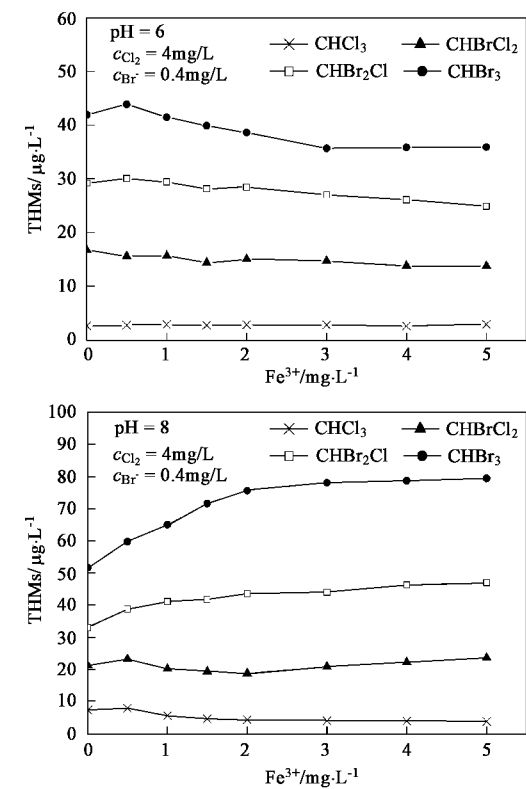


图2 Fe^{3+} 对 THMs 生成的影响

Fig.2 Effect of Fe^{3+} concentrations on the formation and distribution of THMs

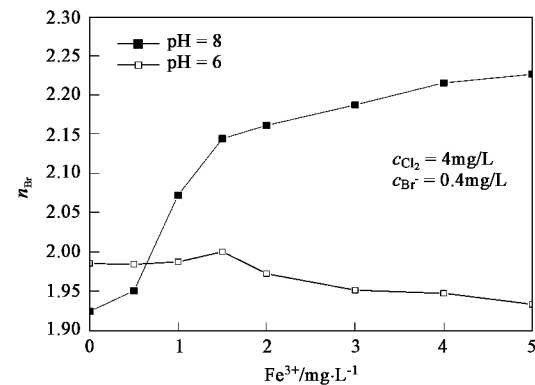


图3 Fe^{3+} 浓度对溴分配系数 n 的影响

Fig.3 Effect of Fe^{3+} concentration on the incorporation of bromine

了溴与消毒副产物前体物的反应活性,因此 THMs 的生成总量增大;在中性或偏酸性条件下,由于缺少这种碱催化水解作用,而且同时金属离子与腐殖酸中的羧基或羟基之间都能整合成键而形成配合物,在一定程度上抑制了 THMs 的生成,使得腐殖酸活性炭位点与氯或溴的反应机会减少,故 THMs 的生成量降低^[9]。

2.3 Br^- 和 Fe^{3+} 对饮用水安全性的影响

有研究表明,饮用水的致癌风险与其中消毒副产物的含量呈正相关关系,总致癌风险可表达为^[10]:

$$\text{总致癌风险 } C = \sum (\text{某种消毒副产物单位致癌风险} \times \text{该种消毒副产物的浓度})$$

式中,单位致癌风险是指人终生饮用含有 $1 \mu\text{g/L}$ 该污染物的饮用水(按每人平均体重 70 kg ,每人每天饮水 2 L 计)所产生的癌症发病率.美国水厂协会(AWWA)研究基金会关于消毒副产物致癌风险的报告给出的 CHCl_3 , CHBrCl_2 和 CHBr_3 的单位致癌风险($\times 10^{-6}$)分别为:0.056、0.35、0.10.

表 1 列出了在 $\text{pH} = 6$ 和 8 时,只考虑 4 种三卤甲烷的情况下,不同浓度的 Fe^{3+} 和 Br^- 加氯消毒处理后饮用水的致癌风险.可以看出, Br^- 在酸性和碱性 2 种环境中都会提高饮用水的致癌风险,在本实验条件下, Br^- 在 $0 \sim 0.2 \text{ mg/L}$ 范围内饮用水的致癌风险变化较大; Fe^{3+} 对饮用水的致癌风险的影响因子在偏碱性和偏酸性的环境中呈现不同的规律,在 $\text{pH} = 8$ 的条件下, Fe^{3+} 的存在进一步扩大了饮用水加氯消毒后的致癌风险.同时考虑 Br^- 和 Fe^{3+} 的影响可知,当 Br^- 与 Fe^{3+} 共存于偏碱性的环境中时,对加氯消毒过程对饮用水的安全性带来的风险最大.例如,当 Br^- 含量为 0.2 mg/L 、 Fe^{3+} 含量为 5 mg/L 时,在 pH 为 6 和 8 的条件下,致癌风险比饮用水中不含 Br^- 和 Fe^{3+} 时分别增加了 2.5 和 5.1 倍.

表 1 Fe^{3+} 和 Br^- 对饮用水致癌风险的影响 ¹⁾			
Table 1 Influences of Fe^{3+} and Br^- on carcinogenicity risk			
$\text{Br}^- / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	总致癌风险($\times 10^{-6}$)	
		$\text{pH} = 6$	$\text{pH} = 8$
0	0	1.86	3.26
0	2	1.69	4.31
0.2	0	8.00	13.12
0.2	5	6.51	19.78
0.5	2	9.55	17.30
0.5	5	8.32	19.75
1	5	10.03	21.95

1) $c_{\text{Cl}_2} = 4 \text{ mg/L}$, $c_{\text{DOC}} = 3.2 \text{ mg/L}$

由此可见,在地表水及地下水中溴离子含量较高的地区,加强消毒副产物前体物和铁离子的去除对保证饮用水的安全性有至关重要的作用,必要时还应当考虑采用活性炭吸附等工艺去除消毒副产物,以提高饮用水的安全性.

3 结论

(1)氯化消毒过程中,CHCl₃、CHClBr₂、CHCl₂Br、CHBr₃ 是主要挥发性卤代产物,也是饮用水消毒副产物的主要规定指标,水体中的溴离子含量的增加会增加氯化过程中三卤甲烷的生成总量,且生成溴代甲烷的百分比随着水样中 Br⁻ 浓度的增加而增大;由于溴代消毒副产物具有较大的毒性,因此,在沿海地区水源水中 Br⁻ 浓度的监测应引起关注.

(2)对于含有 Br⁻ 的体系,在偏酸性环境中,Fe³⁺ 对三卤甲烷的生成有一定的抑制作用,而在偏碱性的环境中,Fe³⁺ 则促进 THMs 的形成.

(3)在偏碱性环境中,Br⁻ 和 Fe³⁺ 的共存对饮用水的安全性产生较大不利影响,因此,在水源中溴离子浓度较高的地区,必须加强消毒副产物前体物和 Fe³⁺ 的去除,或考虑增加消毒副产物去除工艺,以保证供水安全性.

参考文献:

[1] 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**:4995 ~ 5001.

[2] Chang E E, Lin Y P, Chiang P C. Effects of bromide on the

formation of THMs and HAAs[J]. Chemosphere, 2001, **43**: 1029 ~ 1034.

[3] 林立,孙卫玲,倪晋仁.天然水中离子对消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J].环境化学,2004, **23**: 413 ~ 419.

[4] Duong H A, Berg M, Hang H M, *et al.* Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam[J]. Water Res, 2003, **37**: 3242 ~ 3252.

[5] Simons J M, Kranser S W, Simms L A. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide ion[J]. J Am Water Works Assoc, 1985, **1**: 51 ~ 62.

[6] Gretchen A, Singer P C. Effects of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 19 ~ 24.

[7] Gould J P, Fitchorn L E. Formation of brominated trihalomethane: extent and kinetics [A]. In: Water chlorination: environmental impact and health effects [M]. Vol.4. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1983.

[8] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials—by-product formation and chemical interpretations [J]. Environ Sci Technol, 1990, **24**: 1655 ~ 1664.

[9] Porasso R D, Benegas J C, Van Den H, *et al.* Analysis of trace metal humic acid interactions using counterion condensation theory [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**: 3815 ~ 3821.

[10] 张晓健,李爽.消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J].给水排水,2000, 26 (8):1 ~ 6.