

梅红, 丁国际, 黄鑫, 等. 2011. 含溴黄浦江水消毒过程中溴代三卤甲烷和卤乙酸的生成特性 [J]. 环境科学学报, 31(10): 2162-2168

Mei H, Ding G J, Huang X, et al. 2011. Formation of Br-THMs and Br-HAAs in bromide-containing Huangpu river water during disinfection [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(10): 2162-2168

# 含溴黄浦江水消毒过程中溴代三卤甲烷和卤乙酸的生成特性

梅红<sup>1</sup>, 丁国际<sup>1</sup>, 黄鑫<sup>1,\*</sup>, 高乃云<sup>2</sup>, 卢宁<sup>3</sup>

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444

2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

3. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082

收稿日期: 2010-12-12 修回日期: 2011-01-24 录用日期: 2011-01-30

**摘要:** 通过水厂出水 DBPs 调查和氯化培养实验探讨了黄浦江水中溴离子 ( $\text{Br}^-$ ) 在消毒过程中的迁移及对含溴副产物 (溴代三卤甲烷和卤乙酸) 生成的影响。结果表明, 采用氯胺消毒的水厂出水中约 10% 的  $\text{Br}^-$  迁移至 Br-THMs 和 Br-HAAs。氯化培养时, 在余氯充足的前提下增加  $\text{Br}^-$  浓度, 总有机溴 (TOBr) 和含溴副产物均增加。延长氯化反应时间可促进 Br-THMs 的形成, 但对 Br-HAAs 影响不大。氯胺消毒较自由氯消毒可有效减少 TOBr, 其中 Br-THMs 显著减小。pH 由 5.0 增至 9.0 过程中, Br-THMs 的形成由于碱催化反应得到增强, 但由于  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  比例降低而减少了 Br-HAAs 的生成量。

**关键词:** 溴离子; 溴代消毒副产物; 溴代特性; 黄浦江水

文章编号: 0253-2468(2011)10-2162-07

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

## Formation of Br-THMs and Br-HAAs in bromide-containing Huangpu river water during disinfection

MEI Hong<sup>1</sup>, DING Guoji<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>1,\*</sup>, GAO Naiyun<sup>2</sup>, LU Ning<sup>3</sup>

1. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092

3. Shanghai Engineering Research Center of Urban Water Resources, Shanghai 200082

Received 12 December 2010;

received in revised form 24 January 2011;

accepted 30 January 2011

**Abstract:** Bromine incorporation characteristics and their effect on the formation of Br-DBPs (Br-THMs and Br-HAAs) in Huangpu River water were explored by investigations of DBPs and batch chlorination experiments of water plant effluent. Results showed that about 10% of the bromide ions in raw water were transferred into Br-THMs and Br-HAAs. During chlorination experiments, TOBr, Br-THMs and Br-HAAs were increased in the case of high bromide concentrations with excess residual chlorine. Br-THMs were increased along with lengthened chlorination reaction time, but Br-HAAs remained almost the same. Compared with free chlorine, chloramine disinfection can effectively reduce the production of TOBr, among which Br-THMs were reduced significantly. When pH increased from 5.0 to 9.0, Br-THM formation was enhanced due to the base-catalyzed reaction, but the ratio of  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  was decreased and resulted in the reduction of Br-HAA formation.

**Keywords:** bromide; Br-DBPs; bromide incorporation characteristic; Huangpu river water

### 1 引言 (Introduction)

近几年, 咸潮入侵对黄浦江水质以及上海市供水调度产生负面影响 (Zhu *et al.*, 2006; Fu *et al.*,

2009)。调查发现黄浦江水源水中出现较高浓度 ( $>200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的溴离子 (Huang *et al.*, 2010)。越来越多的研究开始关注溴离子对饮用水水质安全的影响 (Huang *et al.*, 2003; Hua *et al.*, 2006; Uyak

**基金项目:** 国家科技重大专项资助 (No. 2008ZX07421-004); 国家自然科学基金 (No. 50908138, 50878163); 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2008AA06A412)

**Supported by** the National Major Project of Science & Technology Ministry of China (No. 2008ZX07421-004), the National Natural Science Foundation of China (No. 50908138, 50878163) and the National High-Tech Research and Development Program of China (No. 2008AA06A412)

**作者简介:** 梅红 (1985—), 女, E-mail: meihong\_2006@163.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: huangxin\_China@163.com

**Biography:** MEI Hong (1985—), female, E-mail: meihong\_2006@163.com; \* **Corresponding author**, E-mail: huangxin\_China@163.com

*et al.*, 2007). 水中的溴离子与 HOCl 迅速反应生成 HOBr, HOBr 接着与天然有机物( NOM ) 及某些氯化产物反应生成含溴消毒副产物( Br-DBPs ), 改变 DBPs 组成及分布比例( Myllykangas *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008). 由于 Br-DBPs 较 Cl-DBPs 具有更强的细胞毒性、遗传毒性和致癌性, 所以控制溴代 DBPs 的产生显得尤为重要( Myllykangas *et al.*, 2003).

THMs 和 HAAs 是已知 DBPs 中浓度较高的两类. 一般认为, THMs 和 HAAs 中卤素约占可吸附有机卤素 AOX ( absorbable organic halides ) 的 50% ( Heller-Grossman, 2001; Ates, 2007 ). 这也是本文选择 THMs 和 HAAs 的作为研究对象的主要原因. 不少研究对溴离子、氨氮、NOM 特性等条件对 DBPs 的生成影响作了深入探讨( Huang *et al.*, 2003; Kampioti *et al.*, 2002; Hua *et al.*, 2007 ). 然而, 地表

水中 NOM 的不同特性, 使得消毒出水中的 DBPs 和 Br-DBPs 生成情况不一, 甚至大相径庭( Chowdhury *et al.*, 2009 ). 本文以含较高浓度溴离子的黄浦江水为研究对象, 通过水中溴平衡分别考察溴离子浓度、氯化反应时间  $t$ 、自由氯与氯胺消毒以及 pH 对溴代 THMs 和 HAAs 生成比例以及迁移转化的影响. 为进一步了解 Br-DBPs 在含溴原水氯化消毒过程中的生成特性提供参考.

## 2 材料与方法( Materials and methods )

### 2.1 水源水厂与水质参数

试验水样取自上海市某黄浦江水源水厂( X 水厂, 常规水处理 + 氯胺消毒工艺 ) 的砂滤池出水. 取样后尽快用 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维膜过滤, 于 4  $^{\circ}\text{C}$  避光保存. 砂滤水水质参数见表 1.

表 1 砂滤水水质参数

Table 1 Parameters of sand filter effluent

| DOC<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | UV <sub>254</sub><br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | SUVA  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Br <sup>-</sup><br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | pH    |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 3.534                                    | 0.101                                     | 2.860 | 0.132                                                                | 0.298                                                | 7.070 |

### 2.2 实验方法和试剂

取 200mL 投加一定量溴离子的水样, 用 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调 pH 值, 并加 2 mL 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  相应 pH 值的磷酸盐(  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ) 缓冲溶液. 最后加入次氯酸钠或一氯胺储备液, 于 25  $^{\circ}\text{C}$  恒温箱避光反应 48h. 加入硫代硫酸钠终止氯化反应, 测定反应后水样中的溴离子以及 THMs 和 HAAs.

实验使用分析纯 KBr 配制溴离子储备液, 使用时根据需要量投加. 使用高纯度次氯酸钠溶液( Alfa Aesar co. Ltd., USA ), 有效氯浓度为 12% ~ 15%. 一氯胺现用现配, 将 50  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  与 40  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HOCl( 以  $\text{Cl}_2$  计 ) 等体积混合, 搅拌 1 h 后标定一氯胺浓度, 4  $^{\circ}\text{C}$  避光保存待用. THMs 和 HAAs 标样购自 SUPELCO, 甲基叔丁基醚、戊烷和甲醇为色谱纯试剂( Baker, USA ). 其它试剂均为分析纯. 实验用水取自 Milli-Q 高纯水.

### 2.3 分析方法

DPD 分光光度法测定自由氯和氯胺. TOC 测定在 TOC<sub>VPH</sub> 型岛津 TOC 测定仪上进行. 使用 UNICO-UV4802 紫外可见分光光度计测定 UV<sub>254</sub>. 4 种 THMs (  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CHBrCl}_2$ 、 $\text{CHClBr}_2$  和  $\text{CHBr}_3$  ) 和 5 种 HAAs

( MCAA、MBAA、DCAA、TCAA 和 DBAA ) 的萃取方法及升温程序分别参照 USEPA method 551.1 和 method 552.3, 采用 GC-ECD( Aglient6890N ) 检测, 使用 DB-5( 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25 mm ) 分离柱, 各 THMs 和 HAAs 的方法检测限分别为 0.5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 溴离子通过万通研究级离子色谱仪测定, METROSEP A SUPP 5-250 色谱柱, 100  $\mu\text{L}$  进样量, 抑制电导检测, 3.2  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  淋洗液, 流速 0.7  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 本实验中溴离子的检测限为 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . TOBr 依据反应前后水样中溴离子浓度的差值计算得出( Huang *et al.*, 2007 ).

### 2.4 溴结合因子计算方法

采用溴结合因子( Bromine Incorporation Factors, BIF ) 来表示溴对 DBPs 的贡献大小, THMs 和 HAAs 的 BIF 分别以  $n$ ( THMs ) 和  $n$ ( HAAs ) 表示, 计算公式如下所示:

$$n(\text{THMs}) = \frac{C_{\text{CHBrCl}_2} + 2C_{\text{CHClBr}_2} + C_{\text{CHBr}_3}}{C_{\text{TTHM}}} \quad (1)$$

$$n(\text{HAAs}) = \frac{C_{\text{MBAA}} + 2C_{\text{DBAA}}}{C_{\text{THAA}}} \quad (2)$$

式中, 各类有机物均为物质的量浓度(  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ),

TTHM 和 THAA 分别为各类三卤甲烷和卤乙酸的总和( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

Br-TTHMs、Br-HAAs、TOBr 和 TBr(总溴)均以 Br 计算( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

### 3 结果与讨论(Results and discussion)

#### 3.1 黄浦水源水厂出水 Br-DBPs 调查

2010 年 6 月对 X 水厂出厂水 THMs 和 HAAs 进行调查,共 4 次,每周 1 次。调查期间原水溴离子浓度在  $0.18 \sim 0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,平均  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。出水 THMs 和 HAAs 的总量均小于《生活饮用水卫生标准 GB5749》的相关限值规定,分别是  $21.14 \sim 25.90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $26.31 \sim 37.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从溴代有机副产物的总量上看,Br-TTHMs 和 Br-HAAs 都在  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (以 Br 计算)左右,二者无明显差别。

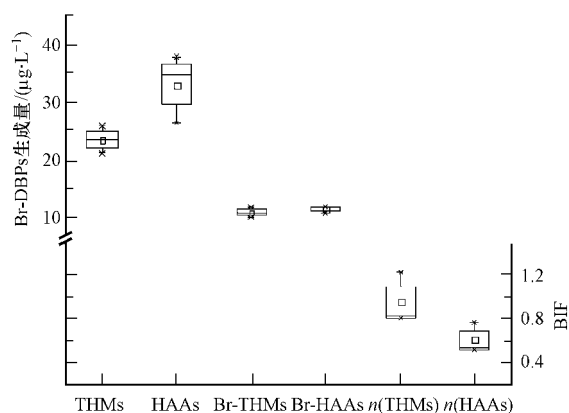


图 1 黄浦江水厂出水 Br-DBPs 分析

Fig. 1 Br-DBPs in effluent of a water plant on the Huangpu river

诸多文献表明,原水中溴离子较低甚至为零时,则 Br-DBPs 也很低甚至为零,说明消毒副产物前体物中溴元素较少(Richardson *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2010)。原水中的溴离子与消毒剂 HOCl 发生反应,生成次溴酸 HOBr/OBr<sup>-</sup>,后者通过氧化/取代反应将溴转入有机物中,是 Br-DBPs 中溴的主要来源。调查期间出水中的 THMs 和 HAAs 共结合了  $22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溴,即原水中约 10% 左右的溴离子迁移至 DBPs 中。THMs 和 HAAs 溴结合因数(BIF)的均值分别为 0.95 和 0.60,反映出两类 DBPs 的特性有所不同,与文献结论相似(Nuray *et al.*, 2007)。

由于采用前加氯和后加氨的氯胺消毒法,Br<sup>-</sup>先与氯反应生成 HOBr,随之 HOBr 与氨反应生成溴胺,因此 Br-DBPs 的产生量并不高。

#### 3.2 溴离子在氯消毒工艺中的转化

改变氯化培养实验条件(溴离子、消毒剂、pH

和反应时间  $t$ ),结合 TOBr、BIF 和 Br-DBPs 分析,进一步探讨黄浦江水源水中的溴离子在氯化过程中的转化,实验均重复 3~4 次。

3.2.1 溴离子浓度的影响 如图 2a 所示,Br<sup>-</sup>浓度在  $0.3 \sim 3.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,随 Br<sup>-</sup>浓度增加 THMs 和 HAAs 总量均先增后减,本实验中在 Br<sup>-</sup>浓

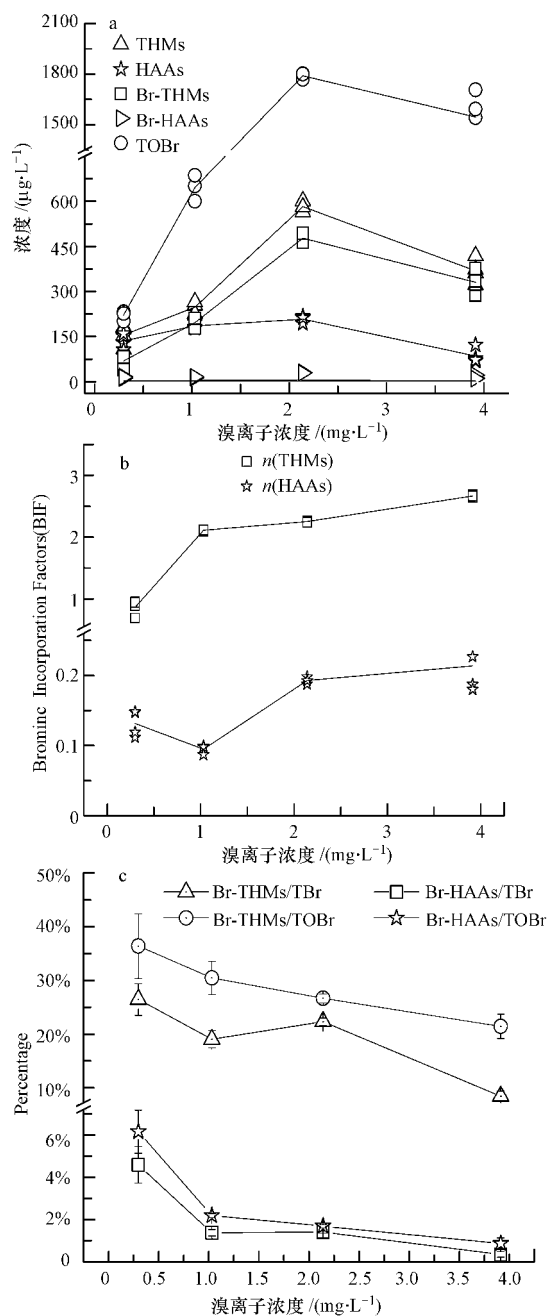


图 2 溴离子浓度对 DBPs 组成的影响([HOCl] =  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ )

Fig. 2 Effect of bromide ion concentration on the distribution of DBPs([HOCl] =  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ )

度为  $2.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到最大, THMs 和 HAAs 最大值分别约  $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $580 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 即在  $\text{Br}^- < 2.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 估算残余  $\text{HOCl} > 3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HOCl}] : [\text{DOC}] > 0.89$ , 说明水中有充足的次氯酸进行氧化, 此时溴离子浓度越大, 形成的  $\text{HOBr}$  越高, 则  $\text{TOBr}$ 、THMs 和 HAAs 都越高. 但当  $\text{Br}^-$  超过一定浓度后(如图 2 中  $\text{Br}^-$  为  $3.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{HOCl}$  约剩余  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HOCl}] : [\text{DOC}] = 0.42$ ), 此时没有充足的氯参与氧化反应,  $\text{TOBr}$  和 DBPs 反而出现下降. 因为  $\text{HOCl}$  的氧化性较  $\text{HOBr}$  更强, 但取代性更弱( Hua *et al.* 2006). 适量溴离子促进了 DBPs 的形成.

BIF 值基本呈逐渐增加趋势(图 2b 中  $n$  值),  $\text{Br}^-$  由  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $3.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $n(\text{THMs})$  和  $n(\text{HAAs})$  分别由约 0.90 和 0.13 增加至 2.70 和 0.22, 其规律与文献报道一致( Nuray *et al.* , 2007).

这是因为 BIF 反映了  $\text{HOBr}$  和  $\text{HOCl}$  之间的相对大小,  $\text{Br}^-$  浓度增加提高了  $\text{HOBr}/\text{HOCl}$  的比例.

$\text{Br-THMs}$  和  $\text{Br-HAAs}$  占  $\text{TBr}$  百分比分别从 27.0% 和 4.6% 减至 8.0% 和 0.4%, 占  $\text{TOBr}$  的百分比约从 36.0% 和 6.0% 降为 21.0% 和 0.9% (图 2c). 这说明增加溴离子, 水中溴代有机物的总量在增加, 有更多未知的溴代有机副产物生成. Richardson 等的研究中也证实随原水中  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$  的增加, 消毒产物的类别及种类(尤其  $\text{Br-DBPs}$  或  $\text{I-DBPs}$ ) 均增加( Richardson *et al.* , 2003).

3.2.2 氯化反应时间的影响 反应时间越长,  $\text{TOBr}$  和  $\text{DBPs}$  均增加(图 3a), 说明次溴酸和有机物发生的取代反应不可逆. THMs 和 HAAs 总量在 48h 后基本达到平衡.  $\text{Br-THMs}$  和  $\text{Br-HAAs}$  也随时间增长均呈递增趋势,  $\text{Br-THMs}$  增加更为明显.

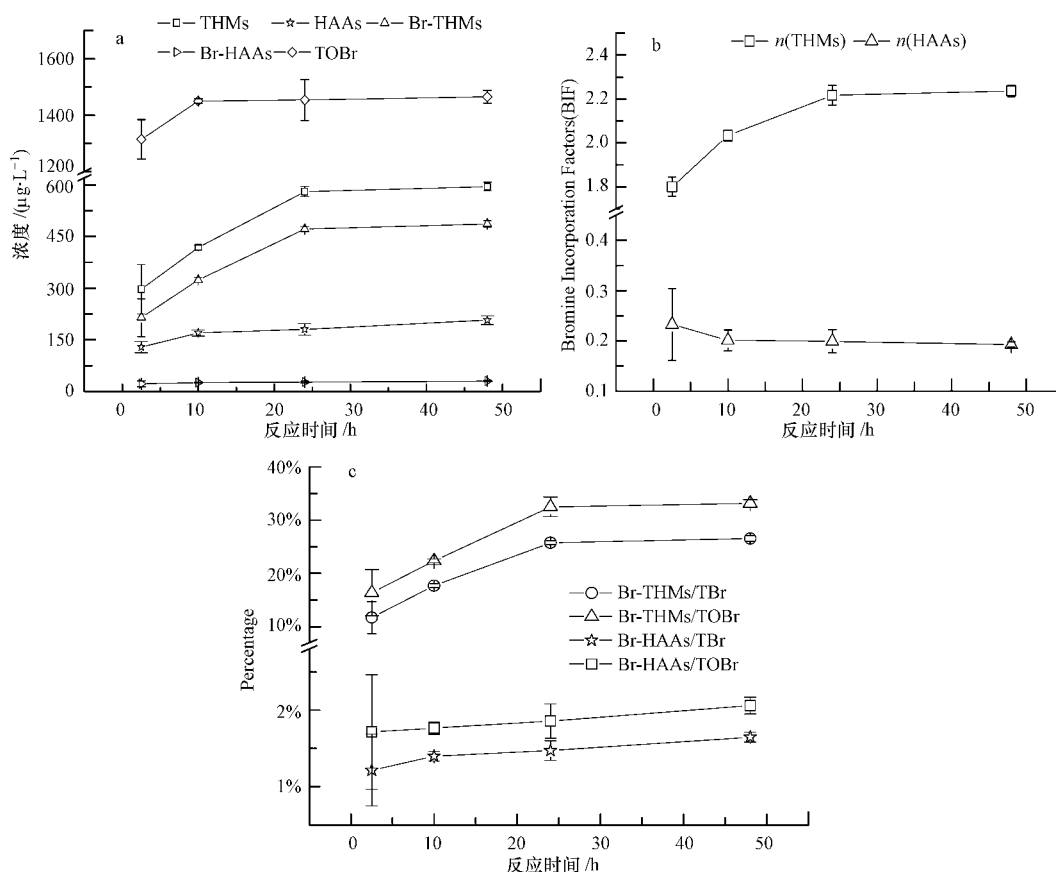


图 3 反应时间对 DBPs 组成的影响  $[\text{HOCl}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$

Fig. 3 Effect of reaction time on the distribution of DBPs ( $[\text{HOCl}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ )

$n(\text{THMs})$  和  $n(\text{HAAs})$  反映两类有机物中溴代有机物所占的比例. 随反应时间的增加  $n(\text{THMs})$  增加趋势明显, 而  $n(\text{HAAs})$  呈缓慢降低(图 3b). 这和

一些文献中的结果是一致的( Zhang *et al.* , 2008, Li *et al.* , 2008). 因为随着反应时间增加, 在 THMs 中一溴二氯甲烷 ( $\text{CHBrCl}_2$ ) 和二溴一氯甲烷

( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) 的增长较为明显,所以  $n(\text{THMs})$  增加;但在 HAAs 中,溴乙酸(MBAA)和二溴乙酸(DBAA)的增加很小,而二氯乙酸(DCAA),三氯乙酸(TCAA)量的增加较为明显,所以  $n(\text{HAAs})$  反倒降低.

随着反应时间的延长,Br-THMs 和 Br-HAAs 占 TBr 的百分比分别从 12.0% 和 1.2% 增至 27.0% 和 1.5%,占 TOBr 的百分比也从 16.0% 和 1.7% 增至

33.0% 和 1.9%. 表明氯化反应时间越长,反应更为深入,有利于原水中  $\text{Br}^-$  向 DBPs 中的迁移.

3.2.3 消毒剂的影响 图 4 可见,当自由氯消毒转变为氯胺消毒后,THMs 和 HAAs 约降低 90% 和 75%; Br-THMs 和 TOBr 也有显著下降,但 Br-HAAs 仅稍有减少;  $n(\text{THMs})$  降低,  $n(\text{HAAs})$  略增; Br-THMs 占 TBr 及 TOBr 的百分比也有显著的降低,而 Br-HAAs 占 TBr 和 TOBr 百分比变化较小.

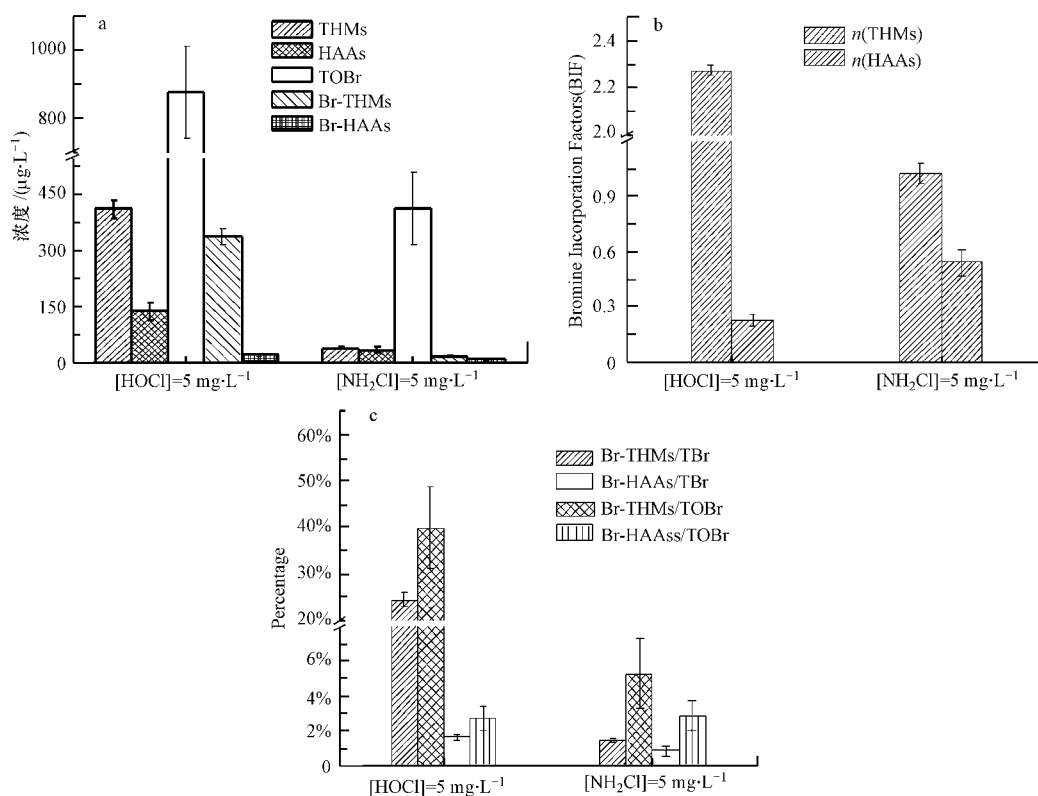


图 4 消毒剂对 DBPs 组成的影响(  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t=48\text{ h}$ ,  $\text{pH}=7.0$ )

Fig. 4 Effect of different disinfectants on the distribution of DBPs (  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t=48\text{ h}$ ,  $\text{pH}=7.0$ )

所以从总量上看,氯胺消毒能有效减少 TOBr 及控制 DBPs 的生成. 主要是 Br-THMs 显著减小,而 Br-HAAs 变化不大. Reckhow 等的研究也有相似结果( Reckhow *et al.*, 2007). Br-HAAs 降低不明显的原因可能有两个,一是其浓度的绝对值本身即不高,二是氯胺消毒时,水中可能存在溴胺或溴氯胺,也能够反应生成 Br-HAAs( Lei *et al.*, 2006).

3.2.4 pH 的影响 如图 5 所示, pH 对 THMs 的影响较为明显,随 pH 提高, THMs 和 Br-THMs 均增加;而 HAAs 和 Br-HAAs 小幅度降低.  $n(\text{THMs})$  酸性时最小,中性和碱性时略高;  $n(\text{HAAs})$  随 pH 增大而少

许降低. pH 从 5 增加到 9 时, Br-THMs 占 TBr 及 TOBr 的百分比约由 13% 和 18% 增至 29% 和 40%, Br-HAAs 约由 2.3% 和 2.9% 减为 1.2% 和 1.7%.

pH 对 DBPs 生成的影响主要是: ①  $\text{HOCl}/\text{OCl}^-$  和  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  存在形式; ② 天然有机物 NOM 的表面电荷和反应活性. 随 pH 提高, 碱催化反应强化了卤仿取代反应, 故 THMs 反而增加( Wang *et al.*, 2010). 但 pH 提高则水中  $\text{OCl}^-$ 、 $\text{OBr}^-$  增多, 中性的氧化剂分子(  $\text{HOCl}$  和  $\text{HOBr}$ ) 比例降低, 所以氧化性下降使得 HAAs 生成量降低( Li *et al.*, 2008).

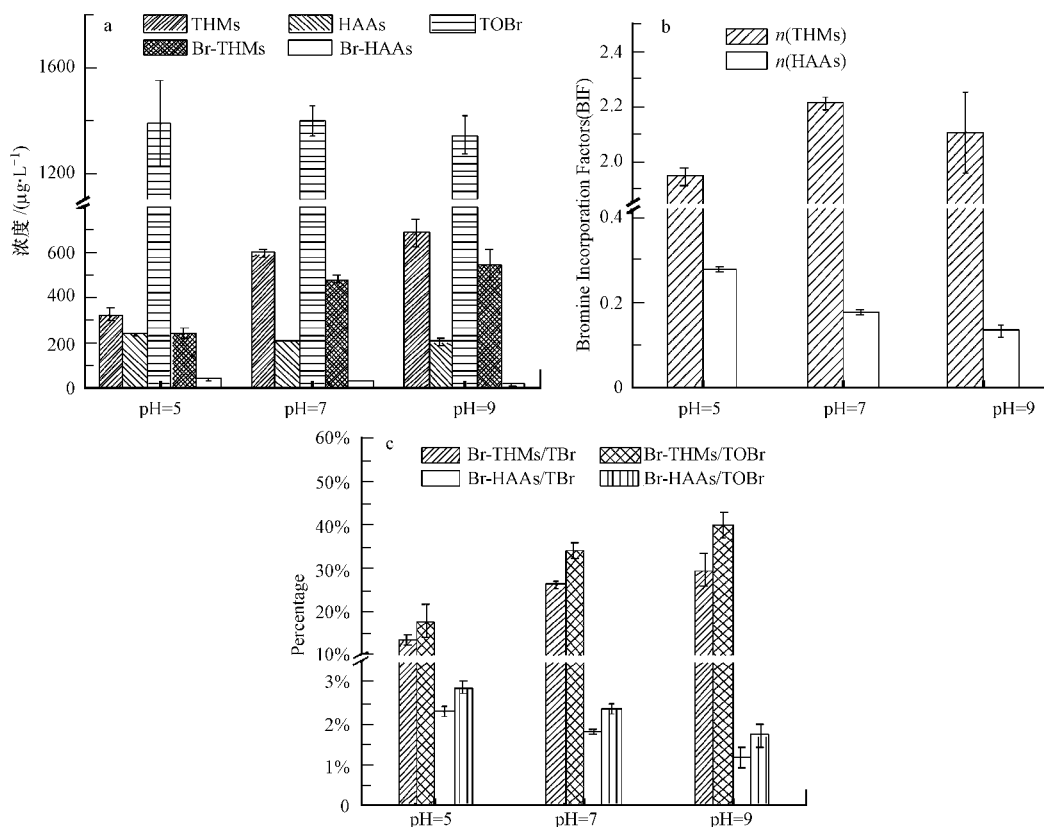


图5 pH对DBPs组成的影响 ( $[\text{HOC}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ )

Fig 5 Effect of pH on the distribution of DBPs ( $[\text{HOC}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}^- = 1.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t = 48 \text{ h}$ )

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 黄浦江水源水厂出水 THMs 和 HAAs 中溴代产物均占有一定的比例, 原水约 10% 的溴离子迁移至 Br-THMs 和 Br-HAAs 中。

2) 氯化消毒中, 随着原水  $\text{Br}^-$  浓度增加, 消毒副产物 (THMs、HAAs) 和有机溴 TOBr 增加, 但 TOBr 增加的更快, 所以 Br-THMs 和 Br-HAAs 占 TOBr 的百分比下降, 说明有更多未知的含溴有机副产物形成。当  $\text{Br}^-$  增加导致余氯不足时, 出现反转趋势。

3) 反应时间增加,  $\text{CHBrCl}_2$  和  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  不断生成, 而 MBAA 和 DBAA 保持稳定, 所以增加反应时间能促进  $\text{Br}^-$  向 THMs 迁移, 但对 Br-HAAs 影响不大。氯胺消毒能有效减少 TOBr 和 DBPs 的生成, 其中 Br-THMs 降低显著。pH 由 5 增至 9 时, 由于 THMs 碱催化反应得到增强, Br-THMs、及其占 TBr、TOBr 的百分比均增加, 而碱性时可能由于  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  比例降低, 抑制了 Br-HAAs 的形成。

责任作者简介: 黄鑫, 男, 工学博士, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: huangxin\_china@163.com.

#### 参考文献 (References):

- Ates N, Kaplan S S, Sahinkaya E. 2007. Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey [J]. Journal of Hazardous Materials, 142(1/2): 526-534
- Chowdhury S, Champagne P, McLellan P J. 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review [J]. Science of the Total Environment, 407(14): 4189-4206
- Fu G, Chen J L, Jiang W X. 2009. Scenario studies on the salinity intrusions in the Yangtze Estuary [O]. 北京: 中国科技论文在线. 2010-11-15. <http://www.paper.edu.cn/index.php/default/releasepaper/downPaper/200907-98>
- Helle-Grossman L, Manka J, Limoni-Relis B, et al. 2001. THM, haloacetic acids and other organic DBPs formation in disinfection of bromide rich Sea of Galilee (Lake Kinneret) water [J]. Water Science and Technology: Water Supply, 1(2): 259-266
- Hua G H, David A R, Kim J S. 2006. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 40(9): 3050-3056
- Hua G H, Reckhow D A. 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. Water Research, 41(8): 1667-1678

- Huang W J, Tsai Y Y, Chu C W. 2003. Evaluation of disinfection by-products formation during ozonation of bromide-containing groundwater [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering)*, 38 (12): 2919-2931
- 黄鑫,梅红,丁国际,等. 2010. 含溴黄浦江水臭氧化过程中溴酸根的形成 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 16(5): 498-502
- Huang X, Mei H, Ding G J, *et al.* 2010. Bromate formation during ozonation in bromide-containing Huangpu river water [J]. *Journal of Shanghai University (Nature Science)*, 16(5): 498-502 (in Chinese)
- 黄鑫,高乃云,卢宁. 2007.  $\text{BrO}_3^-$  等溴类物质在长江水氯化过程中的形成 [J]. *中国环境科学*, 27(6): 806-810
- Huang X, Gao N Y, Lu N. 2007. Formation of  $\text{BrO}_3^-$ . bromine kind matter in chlorination water of Yangtze River [J]. *China Environmental Science*, 27(6): 806-810 (in Chinese)
- Kampioti A A, Stephanou E G. 2002. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water [J]. *Water Research*, 36(10): 2596-2606
- Lei H X, Minear R A, Marinas B J. 2006. Cyanogen bromide formation from the reactions of monobromamine and dibromamine with cyanide ion [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(8): 2559-2564
- Li Bo, Qu J H, Liu H J, *et al.* 2008. Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion [J]. *Chinese Science Bulletin*, 53(17): 2717-2723
- Myllykangas T, Nissinen T K, Hirvonen A, *et al.* 2003. Bromide affecting drinking water mutagenicity [J]. *Chemosphere*, 53(7): 745-756
- Myllykangas T, Nissinen T K, Hirvonen A, *et al.* 2005. The evaluation of ozonation and chlorination on disinfection by-product formation for a high-bromide water [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 27(1): 19-26
- Nuray A, Ulku Y, Mehmet K. 2007. Effects of bromide ion and natural organic matter fractions on the formation and speciation of chlorination by-products [J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 133(10): 947-954
- Reckhow D A, Hua G H. 2007. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(9): 3309-3315
- Richardson S D, Thruston A D, Groisman L, *et al.* 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(17): 3782-3793
- Uyak V, Toroz I. 2007. Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 445-451
- Wang H, Liu D M, Zhao Z W, *et al.* 2010. Factors influencing the formation of chlorination brominated trihalomethanes in drinking water [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering)*, 11(2): 143-150
- Zhang H, Qu J H, Liu H J, *et al.* 2008. Proportion of bromo-DBPs in total DBPs during reclaimed-water chlorination and its related influencing factors [J]. *Science in China Series (B: Chemistry)*, 51(10): 1000-1008
- Zhu J R, Ding P X, Zhang L Q, *et al.* 2006. Influence of the deep waterway project on the Changjiang Estuary [A] // Eric Wolanski. *The Environment in Asia Pacific Harbours* [C]. Germany: Published by Springer. 80-88