

生活饮用水中消毒副产物三卤甲烷控制技术

单萍莉

徐州市铜山区自来水有限公司, 江苏 徐州 221000

[摘要] 水是人类生活中不可或缺的重要资源, 而生活饮用水的质量直接关系到人们的健康和生活质量。为了确保生活饮用水的卫生安全, 消毒是一种普遍采用的处理方法。然而, 在消毒的过程中可能产生三卤甲烷等物质, 这些物质可能对人体健康环境造成潜在风险。因此, 如何有效控制消毒过程中副产物的生成, 成为水质处理和环保领域的重要课题。

[关键词] 生活饮用水; 三卤甲烷; 消毒; 副产物

DOI: 10.33142/hst.v6i12.10946

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

Control Technology of Trihalomethanes as Disinfection By-products in Drinking Water

SHAN Pingli

Xuzhou Tongshan District Water Supply Co., Ltd., Xuzhou, Jiangsu, 221000, China

Abstract: Water is an indispensable and important resource in human life, and the quality of drinking water directly affects people's health and quality of life. In order to ensure the hygiene and safety of drinking water, disinfection is a commonly used treatment method. However, during the disinfection process, substances such as trihalomethanes may be produced, which may pose potential risks to human health and the environment. Therefore, how to effectively control the generation of by-products during the disinfection process has become an important issue in the fields of water quality treatment and environmental protection.

Keywords: drinking water for daily use; trihalomethanes; disinfection by-products

三卤甲烷是在净水厂加氯去除臭味及消毒过程中, 水中有机物和氯反应所形成。它主要是由 CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 四种物质组成。三卤甲烷的存在可能与癌症风险等健康问题相关联。因此, 对于这些消毒副产物的生成及其潜在危害的深入研究成为至关重要的任务。随着对水质安全和环境健康的关注不断增加, 如何在保障饮用水安全的同时最小化或控制这些副产物的生成, 成为水质处理领域的一个重要问题。

1 生活饮用水消毒的必要性

水是人类生活中不可或缺的资源, 然而, 自然水源中往往携带着各种微生物、细菌、病毒和其他病原体, 这些微生物可能对人体健康造成严重危害。因此, 为了确保饮用水的安全, 进行有效的消毒是至关重要的。在过去的几个世纪里, 水源传播的疾病, 如霍乱、伤寒和霉菌性肺炎等, 给人类带来了巨大的健康威胁。通过引入消毒方法, 特别是在城市化和人口密集地区, 可以有效地减少水传播疾病的发生。在没有适当消毒的情况下, 水中存在的微生物可能导致严重的肠道感染、呼吸道感染和其他疾病, 对儿童、老年人和免疫系统较弱的人群影响更为严重。

2 水处理工艺与三卤甲烷生成

2.1 传统消毒方法

2.1.1 氯气消毒

氯气消毒是一种广泛应用于生活饮用水处理的传统方法。氯气在水中溶解后形成次氯酸和氢氧化氯, 这两者

均具有强大的氧化作用, 能有效地灭活水中的微生物。次氯酸能够破坏微生物的细胞膜和蛋白质结构, 从而阻止其生长和繁殖, 保障饮用水的卫生安全。氯气消毒的优势之一是操作相对简便且成本较低, 而且能够在水体中形成持久的残留性, 对于长距离运输和分布系统而言, 提供了一种可靠的杀菌方法。然而, 氯气消毒也存在一些缺点, 例如氯气本身可能会与水中有机物发生反应, 生成三卤甲烷等有害物质, 对环境造成一定影响。

2.1.2 臭氧消毒

臭氧消毒是另一种传统的水处理方法, 通过向水中注入臭氧气体来实现。臭氧具有强烈的氧化性, 能够迅速氧化水中的有机物、微生物和其他污染物。相比于氯气消毒, 臭氧消毒无需添加化学物质, 避免了产生氯副产物的问题, 臭氧消毒不仅能有效地灭活细菌、病毒和其他病原体, 还能降解水中的有机物, 改善水的色泽和气味^[1]。此外, 臭氧在水中的寿命相对较短, 避免了长时间残留的问题。然而, 臭氧系统的建设和运维成本较高, 使得其在某些地区和应用中不太经济实用。

2.2 三卤甲烷的生成机制

2.2.1 氯代甲烷的形成过程

氯代甲烷 (Chloroform) 是三卤甲烷中频率及浓度较高的化合物, 其生成过程通常涉及水中有机物与消毒剂 (如氯消毒剂) 之间的复杂反应。反应的一种可能机制是氯气与水中的天然有机物 (如腐殖质、藻类代谢产物等)

发生氧化反应。在这个过程中，氯气通过氧化作用将水中的有机物氧化成氯代有机物。此反应可能涉及多个步骤，其中氯代甲烷是反应的一个中间产物。有机物+Cl₂→氯代有机物+HCl 氯代甲烷的生成还可能与水中存在的其他消毒副产物有关，如次氯酸和氯胺。这些物质在与有机物反应的同时，可能产生氯代甲烷作为副产物。次氯酸/氯胺+有机物→氯代有机物+其他副产物。

2.2.2 水质特征与三卤甲烷生成的关系

水质特征对三卤甲烷的生成具有重要影响，其中一项关键因素是水中有机物的种类和浓度，有机物的类型和含量决定了反应的可能性和速率，进而影响了氯代甲烷等三卤甲烷的生成。此外，水中的温度、pH 值以及存在的其他溶解性物质也会对生成三卤甲烷的反应产生影响^[2]。例如，较高的水温和碱性条件可能促进氯代甲烷的形成而酸性条件可能抑制这一过程。因此，了解水质特征对于预测和控制三卤甲烷的生成至关重要。

3 检测与分析方法

3.1 实验室检测方法

3.1.1 气相色谱法

气相色谱法(Gas Chromatography, GC)是一种高效、高分辨率的分析技术，广泛用于实验室中对水样中有机污染物的检测。在气相色谱分析中，水样首先通过样品预处理包括提取和浓缩步骤，来将目标物质集中到可检测的范围^[3]。然后，样品被注入到气相色谱仪中，通过色谱柱分离。对于氯代甲烷等三卤甲烷的分析，通常使用特定的色谱柱和检测器，如电子捕获检测器(ECD)或质谱检测器(MS)，以提高检测的灵敏度和选择性。气相色谱法的优势在于其分辨率高、分析速度快、对样品的需量较小^[4]。然而，需要注意的是，在进行气相色谱分析时，可采用顶空进样，减少样品的预处理，以确保得到准确、可靠的结果。

3.1.2 液相色谱法

液相色谱法(Liquid Chromatography, LC)是一种基于液相介质的分析方法，也被广泛用于水样中有机污染物的检测，包括对三卤甲烷的测定。与气相色谱法不同，液相色谱法通常用于那些在气相条件下难以挥发的化合物。在液相色谱分析中，水样中的有机物通过一个液相色谱柱，根据它们在柱中与液相的相互作用来进行分离。液相色谱法常用的检测器包括紫外-可见吸收检测器(UV-Vis)和荧光检测器^[5]。对于三卤甲烷的分析，通常采用反相色谱柱，使用有机溶剂和水作为流动相。液相色谱法具有对极性和疏水性物质的较强选择性，适用于对水样中不同种类的有机污染物进行定性和定量分析。然而，相较于气相色谱法，液相色谱法的分辨率可能较低，分析时间较长，但其适用范围更广泛，可以处理更多种类的化合物。

3.2 在线监测技术

3.2.1 光谱法应用

在三卤甲烷的检测中，紫外-可见吸收光谱可通过测

量样品对特定波长光的吸收程度来识别和定量目标物质。三卤甲烷通常在紫外区域(200-400 nm)具有特征性的吸收峰，这使得紫外-可见吸收光谱方法非常适用于其检测。荧光光谱法则利用样品在受激发后发射的荧光信号进行分析。三卤甲烷在受激发后可能产生特定的荧光，通过测量这些荧光信号的强度和波长，可以实现对三卤甲烷的敏感检测。光谱法应用于水质监测时的优势在于其非侵入性、实时性和对多个参数的同时检测能力。此外，光谱法无需样品预处理，减少了实验室操作的复杂性，适用于现场或在线水质监测。

3.2.2 传感器技术

传感器技术具有许多优势，包括实时性、低成本、简便易用和可携带性。传感器可以被设计为便携式设备，方便在不同地点进行水质监测。此外，传感器技术还可以集成到自动监测系统中，实现长时间、连续的水质监测^[6]。尽管传感器技术在实时监测中具有很大潜力，但需要注意的是其灵敏度和选择性可能受到样品矩阵和环境条件的影响。因此，在使用传感器技术进行三卤甲烷等水质参数检测时，需要进行仔细地校准和验证，以确保其准确性和可靠性。

4 控制技术的分类和原理

4.1 优化传统消毒工艺

4.1.1 改变加氯方式

为了降低主加氯的投加量，确保出厂水余氯在0.6~1.0 mg/L之间，水厂采取了改变加氯方式的措施，实施了主加氯+补加氯的运行模式^[7]。在这一调整中，主加氯的投加量被尽量降低，以满足国家标准对管网末梢余氯值的要求。水厂通过模拟不同加氯方式对水质的影响，以保证管网末梢水的余氯值不低于0.05 mg/L，从而确保水质的生物安全。为验证0.05 mg/L余氯值的灭菌效果，特别对清水库各死角区域进行了余氯和细菌量的关系研究。研究结果清晰表明，采用余氯控制在0.05 mg/L的加氯方式是可行的，符合生物安全的要求，具体数据详见表1。

表1 清水库各采样点余氯与细菌量对照表

编号	ρ(余氯)/(mg·L ⁻¹)	细菌/(CFU·mL ⁻¹)
1	0.06	18
2	0.05	26
3	0.09	1
4	0.10	2
5	0.15	0
6	0.17	0
7	0.21	0
8	0.30	0

这一改变加氯方式的策略不仅有助于降低主加氯的使用量，还通过补加氯来灵活调节出厂水的余氯，更好地满足国家标准的水质要求，不仅在保障水质的同时降低了

氯消毒带来的潜在风险,为水厂运行提供了更为灵活和可持续发展的解决方案。

4.1.2 水质调控

水质调控包括提前去除水中的有机物。通过采用预处理工艺,如混凝、沉淀、过滤等,可以有效去除水中的悬浮颗粒和溶解性有机物,降低有机物的浓度,减少其与消毒剂反应的机会。这一步骤可以在消毒前创建一个相对清洁的水质环境,降低副产物的生成概率。还可以调整水体的pH值。在不同的pH条件下,消毒剂的活性和水中有机物的性质可能发生变化,从而影响它们之间的反应^[8]。通过调整水体的pH值,可以优化消毒过程,减少副产物的生成。例如,在较高的pH条件下,可能更容易生成三卤甲烷等副产物,因此可以适度调低pH值以减缓这一过程。总之,水质调控是一项复杂而细致的工作,需要深入了解水源水质的特征,结合消毒剂的选择和水处理工艺的调整,以实现在最小化副产物生成的同时确保消毒效果的双重目标。水质调控的有效实施有助于提高整体水处理系统的可持续性和环境友好性。

4.2 新兴控制技术

4.2.1 光催化降解

光催化降解是一种新兴的水处理技术,通过利用光催化剂在光照条件下催化有机物的降解反应^[9]。在光催化过程中,常用的催化剂包括二氧化钛(TiO₂),其表面在紫外光照射下激发电子,产生自由基,从而引发有机物的氧化降解。为充分利用紫外的消毒效果,我们对紫外出水作了36h的细菌试验:将紫外出水模拟清水库的运行条件,放置在常温下,36h内,每隔3h做一次细菌测试,试验结果如表1所示。24h后,经紫外消毒后的水中开始滋生细菌,数据如表2所示,这使得减少加氯量成为可能。

表2 紫外出水 36 h 的细菌试验

时间	细菌/(CFU·mL ⁻¹)
11:00	0
14:00	0
17:00	0
20:00	0
23:00	0
次日 2:00	0
05:00	0
08:00	0
11:00	91
14:00	410
17:00	970
20:00	1510

4.2.2 生物处理方法

生物处理方法是一种通过引入特定的微生物群来降解水中有机物的技术,被广泛研究和应用于水处理领域。

在优化传统消毒工艺中,生物处理方法可以作为一种替代或补充传统消毒方法的策略,以降低副产物生成和提高水体的可持续性。生物处理方法涉及到引入适应于水处理的微生物群,这些微生物通常具有高度的生物降解能力。这些微生物能够利用水中的有机物作为能源和碳源,通过代谢过程将有机物分解成较为简单的无害物质。这种生物降解的过程发生在自然条件下,是一种相对温和且环保的水质处理方式。生物处理方法对于有机物的降解是高度特异性的。不同的微生物对不同类型的有机物具有不同的降解能力,因此可以通过筛选或选择性培养微生物群,使其更有效地降解特定的有机污染物。这使得生物处理方法在处理复杂水质的情况下表现出较好的适应性。尽管生物处理方法在降解有机物方面具有显著优势,但也存在一些挑战,如微生物的适应性和抗性、运行稳定性等问题。因此,需要对微生物的管理和系统运行进行精心设计和监控,以确保生物处理系统的高效性和稳定性。

5 环境因素与三卤甲烷控制

5.1 气候条件对控制技术效果的影响

气候条件在水质控制技术的效果中发挥着重要的作用,对于消毒过程和副产物生成具有显著的影响。不同的气候条件可能影响水体中有机物质的浓度、溶解氧水平、消毒剂的稳定性等多个因素,从而直接影响控制技术的性能。

气温是一个重要的气候因素,对水中微生物的活动和有机物的降解速率有显著影响。在较高的气温下,微生物的代谢活动通常更加活跃,有机物的降解速率相对较快。这可能对生物处理方法产生积极影响,提高其降解效果。然而,对于光催化降解等技术,过高的气温可能导致水中温室气体生成的增加,影响其效率。气候条件还影响水体中的氧溶解水平。在较高的温度下,水体中的氧溶解能力降低,可能导致水中溶解氧的减少。这对于一些需要氧气参与的生物处理方法,如生物处理技术,可能产生不利影响^[10]。此外,溶解氧水平的下降也可能影响消毒剂的活性,影响传统消毒工艺的效果。气候条件对水质控制技术的效果具有显著影响,因此在实际应用中需要充分考虑气候因素,并结合具体情况选择和优化相应的水质控制策略。

5.2 生态系统的响应和可持续性

传统消毒方法中使用的化学消毒剂,如氯气,可能对水体生态系统产生负面影响。氯气除了对病原体具有杀灭作用外,也可能对水生生物、水生植物和微生物产生毒性影响。这对于水体中的生态平衡和物种多样性可能带来潜在风险。因此,在控制技术的选择上,需要权衡消毒效果和对生态系统的影响,以减少不必要的生态风险。新兴的控制技术,如光催化降解和生物处理方法,通常更加环保,对生态系统的影响相对较小。光催化降解过程中产生的自由基对水生生物的影响相对较小而生物处理方法通过引入特定的微生物群在较大程度上保护了水体的生态平衡。

然而,需要注意的是生物处理方法的引入也可能对当地生态系统结构产生一定的影响,需要在应用中谨慎考虑。最重要的是,水质控制技术的选择应当以可持续性为导向。即便是相对环保的技术,如果在长期运行中对生态系统产生不可逆转的影响,也难以被视为可持续的解决方案。因此,需要在技术引入前进行全面的环境影响评估,评估技术对生态系统的长期影响,并设计控制措施以最大程度地减少负面效应。

6 结语

本文从生活饮用水消毒的必要性出发,深入探讨了传统消毒方法、消毒副产物的生成机制以及各种检测与控制技术。在优化传统消毒工艺方面,剂量管理和水质调控等策略的实施能够有效减少副产物生成,而光催化降解和生物处理方法则代表了新兴的、更加环保的水质控制技术。在未来,我们需要继续深化对水质控制技术的研究,不断创新和完善技术手段,以适应不同地区和水质情况的需求。与此同时,加强对技术引入的监测和评估,确保技术的可行性和可持续性。通过全社会的共同努力,我们能够研究出其更为健康可持续的水质处理技术,为大家提供清洁、安全的生活饮用水。

[参考文献]

- [1] 付文凯. 顶空气相色谱法检测生活饮用水中三卤甲烷[J]. 食品安全导刊, 2023(11): 69-71.
- [2] 赖璟琦, 叶敏, 赖少阳, 等. 基于吹扫捕集-气相色谱-质谱法探究单一/联合消毒剂消毒后生活饮用水中4种三卤甲烷生成量的变化[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(8): 890-895.
- [3] 张永燕, 孙雪, 起建菊. 生活饮用水中三卤甲烷和四氯化碳的测定方法验证及关键点分析[J]. 化工管理, 2023(31): 10-12.
- [4] 王珊, 刘金虎, 黄鑫, 等. 基于三卤甲烷生成势控制的氯化铁-壳聚糖强化过滤研究[J]. 中国环境科学, 2023(12): 1-9.
- [5] 周闰, 杨丽, 吴宇伉, 等. 无锡市不同生活饮用水中两类消毒副产物三卤甲烷及卤乙酰胺的浓度比较[J]. 环境与职业医学, 2023, 40(4): 456-461.
- [6] 陈东洋, 范翔, 冯家力, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法同时测定环境水样中5种三卤甲烷[J]. 分析科学学报, 2023, 39(4): 456-460.
- [7] 赖璟琦, 叶敏, 赖少阳, 等. 基于吹扫捕集-气相色谱-质谱法探究单一/联合消毒剂消毒后生活饮用水中4种三卤甲烷生成量的变化[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(8): 890-895.
- [8] 吴佳洁, 周童, 曹振霄, 等. 三卤甲烷对秀丽隐杆线虫生殖细胞及子代数的影响[J]. 安徽医科大学学报, 2023, 58(1): 5-9.
- [9] 贺斯佳, 张硕, 孙昊, 等. 活性炭吸附饮用水中三卤甲烷的实验研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2022, 49(4): 489-497.
- [10] 吴悦, 张积洋, 武振东, 等. 韩江滤后水次氯酸钠消毒过程有机副产物生成规律研究[J]. 环境科学与管理, 2023, 48(3): 24-28.

作者简介: 单萍莉(1986.8—), 毕业院校: 常州工程职业技术学院, 所学专业: 化工工艺与计算机集散控制, 当前工作单位: 徐州市铜山区自来水有限公司, 职务: 检测中心质量负责人, 职称级别: 中级。