文章编号：1006-3617(2010)11-0685-03 **中图分类号**：R123.2 **文献标志码**：A

【调查研究】

浙江省平湖市深度处理地面水消毒副产物的监测分析

王永根[1]，沈永伟[2]，陈淑莎[1]，王剑波[1]，沈飙[3]，赵家平[3]

摘要：［目的］ 监测分析污染较重的地面水（五类或劣五类）经深度处理后，水中消毒副产物的含量及其动态，探讨深度处理后自来水水质的安全性。［方法］ 依据水厂生产工艺中使用的臭氧氧化、二氧化氯与氯化混合消毒可能产生的消毒副产物指标，进行两年定时、定点监测。［结果］ 三卤甲烷、卤代乙酸及亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐等14项消毒副产物含量明显低于现行国家生活饮用水卫生标准限值。［结论］ 平湖市对污染较重的自来水源水所采用的深度处理工艺是有效的，产生的消毒副产物含量较低，对人体是安全的。

关键词：深度处理；地面水；消毒副产物

The Monitoring and Analysis of By-products in Advanced Disinfected Surface Water in Pinghu, Zhejiang Province

WANG Yong-gen[1], *SHEN Yong-wei*[2], *CHEN Shu-sha*[1], *WANG Jian-bo*[1], *SHEN Biao*[3], *ZHAO Jia-ping*[3] (1. *Department of Laboratory, Pinghu Center for Disease Control and Prevention, Pinghu, Zhejiang* 314200, *China*; 2. *Pinghu Institute of Health Inspection, Pinghu, Zhejiang* 314200, *China*; 3. *Pinghu Water Group Company Limited, Pinghu, Zhejiang* 314200, *China*)

Abstract: [Objective] Monitor and analyze the varieties and dynamics of the water disinfection by-products in the process of an advanced treatment to severely polluted source water (Grade V or V+), provide envidence to the safety regulation of drink water. [Methods] The possible by-products generated by water disinfection using ozonation or chlorine dioxide/chlorination method were monitored with a fixed locations and fixed time style in a period of two years. [Results] Total of 14 disinfection by-products, including trihalomethanes, halogenated acetic acids chlorites, chlorates, and bromates were significantly lower than current national health standards of drinking water. [Conclusion] The advanced treating process to severe polluted surface water is safe for daily usage in current study.

Key Words: advanced treated; surface water; disinfection by-products

对饮用水实施化学消毒剂消毒的目的在于消灭水中的病原体，防止介水传染性疾病的传播。但经消毒后的水中除含有微量的消毒剂外，还可以产生多种消毒副产物（disinfection by-products，DBPs）[1]。长期以来人们对DBPs给予了极大的关注，世界卫生组织在《饮用水水质准则》中将消毒问题列于仅次于微生物问题，而优先于化学物、放射性等问题[2]。浙江省平湖市地处杭嘉湖平原东南沿海，地势低，水体易受上游污染，近几年平湖市水源污染较严重，地表水处于五类或劣五类。新建的自来水厂充分考虑实际情况，采用了深度处理地面水新工艺，但污染较重的水源前体在臭氧氧化、二氧化氯与氯化混合消毒过程中仍可能产生多种消毒副产物。对自来水生产过程中可能产生的消毒副产物监测、分析、研究并加以控制，是饮用水安全的重要课题。本文报道平湖市深度处理地面水消毒副产物的监测分析结果。

[基金项目] 平湖市科技局科研课题项目（编号：2007-55）

[作者简介] 王永根（1965-），男，本科，副主任技师；研究方向：卫生检测；E-mail：yonggenwang@sina.com

[作者单位] 1.平湖市疾病预防控制中心检验科，浙江 平湖 314200；2.平湖市卫生监督所，浙江 平湖 314200；3.平湖市水务集团公司，浙江 平湖 314200

1 材料与方法

1.1 水样

监测时间为2007年4月至2009年3月。以平湖市自来水有限公司古横桥水厂的深度处理水为本研究的监测对象。工艺流程为水源水→生物接触氧化→混凝沉淀→石英砂滤池过滤→臭氧接触氧化、活性碳滤池过滤（双道工艺）→二氧化氯与氯化消毒→市政管网（常规处理自来水工艺：水源水→混凝沉淀→滤池过滤→氯化消毒→市政管网），日供水量为5×10^4 t。在其正常平稳供水、按设计的消毒处理要求投放消毒剂种类和剂量时进行采样。其中出厂水采自水厂内送水泵口，管网水采自平湖市建管处（距离水厂约1 000 m）。水样的采集由检测单位专人进行，其样品采集所需的容器、采集过程、采集量、水样的保存以及样品的管理和运输等均严格执行《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》（GB/T 5750.2—2006）标准。

1.2 检测项目

针对深度处理自来水的工艺流程中所加消毒剂的种类，结合其产生的消毒副产物的可能性和对人体的危害性，选择以下监测分析指标。

1.2.1 氯化消毒 深度处理地面水的消毒处理过程中主要以二氧化氯为消毒剂，但在二氧化氯消毒剂化学法生产的过程中混

合有一定比例的活性态游离氯，起着氯化消毒的作用。对氯化消毒副产物（chlorination by-products，CBPs）主要监测以下指标：（1）三卤甲烷：三卤甲烷总量、三氯甲烷（氯仿）、一溴二氯甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷；（2）卤乙酸：二氯乙酸、三氯乙酸；（3）卤乙腈：氯化氰、三氯乙醛。

1.2.2　二氧化氯消毒　二氧化氯在消毒过程中产生的副产物包括两部分：一部分是被其氧化而生成的有机副产物；另一部分是本身被还原以及其它原因而生成的无机副产物。二氧化氯主要的消毒副产物亚氯酸盐和氯酸盐为本研究监测的指标。

1.2.3　臭氧消毒　其主要副产物为有机的三溴甲烷（见氯化消毒副产物监测指标）、醛类、酮类等；无机性副产物主要是源水中含溴化物时，产生的溴酸盐等。在臭氧处理后再加氯处理会生成新的消毒副产物氯化氰（见氯化消毒副产物监测指标）。溴酸盐和甲醛为本研究监测的指标。

1.3　检测方法

执行《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.10—2006）[3] 中的“ 消毒副产物指标 ”检测方法，其中三卤甲烷（是指三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的实测浓度与其各自限值的比值 ×100 之总和）、二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙醛等项目的检测均用气相色谱法（结合色谱 - 质谱联用法）测定；氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐的测定采用离子色谱法；甲醛、氯化氰采用分光光度法测定。

参与检测的实验室均通过计量认证资质认定或国家实验室认可。国家城市供水水质监测网杭州监测站（A）对出厂水中三卤甲烷（总量）、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸、氯化氰、三氯乙醛每年丰、枯水期进行一次监测；国家城市供水水质监测网嘉兴监测站（B）对出厂水和管网水中三氯甲烷、溴酸盐和甲醛每月进行一次监测；国家城市供水水质监测网佛山监测站（C）对出厂水中亚氯酸盐、氯酸盐每年丰、枯水期进行一次监测；嘉兴市疾病预防控制中心（D）对出厂水中三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷于 08 年的丰水期进行了一次监测；平湖市疾病预防控制中心（E）在每年的丰、枯水期对出厂水中三氯甲烷和甲醛进行一次监测。

检测结果以全部检测样本的算术均数 $\bar{x}$ 来表示平均水平、Max 表示最大值、Min 表示最小值、n 为监测次数。计算时当检测结果小于方法检测限时，以该检测限计入平均数的计算。

2　结果

2.1　二氧化氯与氯化混合消毒

2.1.1　氯化消毒　出厂水中三卤甲烷总量监测结果平均为 125.0 μg/L，远低于我国现行标准限值 1 000 μg/L；3 家检测单位对出厂水、管网水中三氯甲烷的 58 个检测结果中，最大浓度是 20.6 μg/L，也远低于 60 μg/L 的国家标准限值。卤乙酸检测最大值（μg/L）：二氯乙酸 4.0（标准 50）、三氯乙酸 5.3（标准 100），远低于国家标准限值；其余所测的消毒副产物的检测结果均低于国家标准限值。见表 1。

2.1.2　二氧化氯消毒　每年的丰、枯水期对出厂水中氯酸盐、亚氯酸盐指标进行监测，4 次测定氯酸盐、亚氯酸盐最高含量分别为 185.0 μg/L 和 330.0 μg/L，均低于我国现行标准限值 700 μg/L。见表 1。

2.2　臭氧消毒

由表 1 可见，48 个溴酸盐监测数据中只有 1 次数据达到标准限值（10 μg/L），6 次能检出但浓度在 5~10 μg/L 内，其余监测结果（41/48）低于检测限（5 μg/L）。甲醛监测的 56 个数据中，均未达到国家标准限值，检测到的最大浓度（450.0 μg/L）是国家允许浓度的一半，大部分检测结果都在方法的检测限（50 μg/L）以下。

表 1　深度处理地面水消毒副产物监测结果（μg/L）

消毒剂类型	污染物种类	检验指标	GB5749—2006 限值	检测结果								检测单位
				出厂水				管网水				
				$\bar{x}$	Max	Min	n	$\bar{x}$	Max	Min	n	
氯化消毒	三卤甲烷	三卤甲烷总量	1000	125.0	200.0	70.0	4	—	—	—	—	A
		三氯甲烷	60	1.4	13.3	< 0.6	29	1.7	20.6	<0.6	29	B、D、E
		一氯二溴甲烷	100	4.5	5.2	<1.0	5	—	—	—	—	A、D
		二氯一溴甲烷	60	0.7	1.8	0.2	5	—	—	—	—	A、D
		三溴甲烷	100	0.7	1.8	0.2	5	—	—	—	—	A、D
	卤乙酸	二氯乙酸	50	1.7	4.0	<0.3	4	—	—	—	—	A
		三氯乙酸	100	2.3	5.3	0.6	4	—	—	—	—	A
	卤乙腈	氯化氰	70	<10.0	10.0	<10.0	4	—	—	—	—	A
		三氯乙醛	10	2.0	4.0	<1.0	4	—	—	—	—	A
二氧化氯		亚氯酸盐	700	164.0	185.0	143.0	4	—	—	—	—	C
		氯酸盐	700	249.0	330.0	168.0	4	—	—	—	—	C
臭氧		溴酸盐	10	5.6	10.0	<5.0	24	5.4	8.0	<5.0	24	B
		甲醛	900	65.0	180.0	<50.0	28	74.0	450.0	<50.0	28	B、E

3　讨论

本研究对污染较重的地面水（五类或劣五类）经深度处理后，其自来水中消毒副产物的含量进行两年内的定点、定时监测，初步掌握了其动态。氯化消毒共监测了三卤甲烷等 9 个指标，测得的最高含量不到国家标准限值的一半，而嘉兴市疾控中心采用气 - 质联用对出厂水、管网水进行分析，也未发现任何浓度较高的可疑消毒副产物。三卤甲烷总量、卤乙酸等指标均远远低于国家标准限值[4]，处于较低水平，这与文献 [5] 报道的

“多数CBPs在饮水中均为痕量水平”相一致。二氧化氯消毒监测了氯酸盐、亚氯酸盐二项指标，我国《生活饮用水卫生标准》（GB5749—2006）[2]对氯酸盐、亚氯酸盐规定均为700 μg/L，而本研究测得的最大值相应为330.0 μg/L和185.0 μg/L，也均未达到标准限值的一半。氯酸盐、亚氯酸盐有少量存在可能与化学法合成二氧化氯消毒剂中会生成相关产物有关[6]。臭氧消毒监测了溴酸盐和甲醛二项指标，我国《生活饮用水卫生标准》（GB5749—2006）规定溴酸盐限值为10 μg/L、甲醛限值为900 μg/L。本次监测到的溴酸盐48个结果中最高一次在出厂水中达到了标准限值（10 μg/L）；甲醛56个监测的结果中，最高一次为2008年12月检测到管网水中为450.0 μg/L，是国家允许浓度的一半。溴酸盐和甲醛在冬天测得的数值相对较高，可能与气温较低、水预处理过程中相关物料的使用时间较长等相关。

监测结果表明，地面自来水生产过程中所用消毒剂无论是臭氧还是二氧化氯或氯，在进行饮用水消毒时都会与水中某些有机物如腐殖酸、富里酸等发生氧化、亲电取代或其他的复杂反应，产生易挥发的和不易挥发的消毒副产物，如三卤甲烷、氯酸盐、溴酸盐等。这些消毒副产物中有一些是致癌物或诱变剂，使经消毒后的水质呈微污染状态。平湖市地面水受污染严重，工艺上采取了深度处理。新工艺采用生物接触、臭氧氧化及双道工序的活性碳滤池过滤，在去除复杂水样前体中的有机物方面具有较高的效率[7]。同时水质消毒时采用的臭氧、二氧化氯与氯混合消毒方法，符合现代给水处理消毒工艺的发展方向，避免了单独使用某种消毒剂而导致的副产物过高的现象[8-9]。

综上所述，通过五家检测单位分别对臭氧氧化、二氧化氯与氯化混合消毒处理的地面水中可能产生的14种主要消毒副产物进行的两年连续监测，在所有的检测结果中，仅溴酸盐的一次检测结果达到但未超过国家标准限值，其余项目检测结果的最大值均在国家标准限值的一半之内，明显低于现行国家生活饮用水卫生标准的限值，浓度只有μg/L级甚至更低。在“GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》释义”[2]的“标准制修订说明”中明确：国家将“安全性”作为制修订生活饮用水标准的基本原则，即饮用水卫生标准满足：“即使终生饮用不会对健康产生危害”。这表明水源前体污染较严重的平湖市，其地面水所采用的深度处理工艺是有效的，其消毒产生的副产物量对人体是安全的。当然，在控制目前工艺的同时，还需加强监测，把握动态，必要时可采取改进消毒剂的投放比例和种类、调整水样进行消毒前的深度净化工艺等措施，以确保市民用水安全。同时，本研究对于杭嘉湖地区乃至太湖流域源水受污染较重的地区，采用深度处理工艺生产优质自来水具有积极的推广应用价值。

参考文献：

[1] 魏建荣，王振刚. 饮用水中消毒副产物研究进展[J]. 卫生研究，2004，33(1)：115-118.

[2] 金银龙. GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》释义[M]. 北京：中国标准出版社，2007：122.

[3] 中华人民共和国卫生部，中国标准化管理委员会.GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S]. 北京：中国标准出版社，2007.

[4] 中华人民共和国卫生部，中国标准化管理委员会.GB/T 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京：中国标准出版社，2007.

[5] 林辉，刘建平. 饮水氯化消毒及其副产物的研究进展及展望[J]. 中国公共卫生，2001，17(11)：1042-1043.

[6] 施小平，周明浩. 二氧化氯消毒饮用水中亚氯酸盐污染的初步研究[J]. 环境与健康杂志，2000，17(6)：341-342.

[7] 苏玉明，郑步云. 某自来水厂水质深度处理卫生学预评价[J]. 环境与健康杂志，2004，21(5)：318-319.

[8] 张念华，鲁翌，汪亚洲，等. 二氧化氯与氯联合控制水中消毒副产物生成量[J]. 中国公共卫生，2006，22(3)：299-301.

[9] 陈萍萍，张建英，金坚袁. 饮用水中卤乙酸和三卤甲烷的形成及影响因素研究[J]. 环境化学，2005，24(4)：434-437.

（**收稿日期**：2009-11-24）

（英文编审：金克峙；编辑：郭薇薇；校对：郭薇薇）

（上接第684页）

误服的主要原因。通过本年度的急性农药中毒分析，同样说明，非生产性农药中毒已经成为该市农村农药中毒的主要原因[5]。

通过分析，并结合既往数据进行比较，该市农药中毒发生率，死亡例数和病死率处于相对稳定的水平，中毒类型与流行特点与其他有数据报告地区相近[6]，非生产性自服引起的中毒和死亡仍然是该市将来控制农药中毒的重点，对高毒农药的控制和农村人口的心理卫生教育是减少农药自服中毒的关键。

参考 文献：

[1] 孙悦昕，秦景香.1998~2003年宝山区非生产性农药中毒情况分析[J]. 职业与健康，2004，20(10)：24-25.

[2] 赵平.高毒农药“替代工程”面临“三障碍”[J]. 农药，2006，45(4)：286.

[3] 黄金祥. 预防和控制农药中毒任重而道远[J]. 中华劳动卫生职业病杂志，2005，23(2)：81-52.

[4] 王维展，李雅琴，张建志，等. 院前系统救治对重度急性有机磷农药中毒预后的影响[J]. 中华劳动卫生职业病杂志，2005，23(5)：371-373.

[5] 朱秋鸿，孙承业，张星，等.5644例农药中毒咨询病例分析[J]. 中国工业医学杂志，2007，20(3)：158-160.

[6] 陈曙旸，王鸿飞，尹萸，等. 我国农药中毒的流行特点和农药中毒报告的现状[J]. 中华劳动卫生职业病杂志，2005，23(5)：336-339.

（**收稿日期**：2009-10-21）

（英文编审：金克峙；编辑：郭薇薇；校对：徐新春）