

## 饮用水中卤乙酸去除研究进展

汪昆平, 曹源, 徐乾前, 刘苗苗, 郭劲松, 蒋绍阶

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点试验室, 重庆, 400045)

**摘要:** 阐述水中卤乙酸(HAAs)去除方法。水中 HAAs 的去除方法包括物理、化学和生化方法。常规自来水处理工艺采用预氯化可以去除一定量的 HAAs 前体物质, 但对预氯化产生的 HAAs 没有明显的去除效果。活性炭技术与生物降解技术是去除水中 HAAs 的重要手段。化学氧化方法(特别是涉及羟基自由基参与的高级氧化)是去除水中 HAAs 的一种可能途径。双金属协同与电化学的还原脱卤方法能够将 HAAs 脱卤生成不含卤素原子的乙酸, 环境友好, 可控性强, 是一种很有应用前景的方法。

**关键词:** 饮用水; 卤乙酸; 消毒副产物; 卫生安全; 水处理

中图分类号: R123.6; X33

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)03-1217-06

## Removal of haloacetic acids in drinking water: A review

WANG Kun-ping, CAO Yuan, XU Qian-qian, LIU Miao-miao, GUO Jin-song, JIANG Shao-jie

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** Various methods of haloacetic acids (HAAs) removal from drinking water were reviewed. The treatment methods of HAAs include the physical, chemical and biological approaches. The routine treatment process of tap water with prechlorination can remove some HAAs precursors, but little HAAs. Both activated carbon and biodegradation technology are important methods for the removal of HAAs. Chemical oxidation, especially the advanced oxidation processes characterized by the generation of hydroxyl radicals, is a potential method to HAAs removal. Reductive dehalogenation, including bimetallic synergy and electrochemical process, can change HAAs into acetic acid, and is a promising method for HAAs removal with controllable and environmentally desirable process.

**Key words:** drinking water; haloacetic acids; disinfection by-products(DBPs); health and safety; water treatment

加氯消毒是目前自来水处理普遍采用的消毒方法, 但近几十年来, 通过对某些癌症的发病率和病原学关系的调查以及大量的动物实验表明, 长期饮用加氯消毒的饮用水, 死于消化和泌尿系统癌症的危险性很大, 氯代消毒副产物(DBPs)是多种癌症的致病因子<sup>[1]</sup>, 饮用水加氯消毒产生的氯化 DBPs 对人类健康的危害问题在世界范围引起了越来越广泛的关注<sup>[2-3]</sup>,

随着我国水源水有机物污染日益严重<sup>[4]</sup>, 饮用水 DBPs 健康风险问题也越来越突出。卤乙酸(HAAs)是一类普遍存在的致癌风险较大的饮用水氯化 DBPs<sup>[5]</sup>, 由于其具有非挥发性、亲水性, 在水中存在的时间长, 其持续性影响很大。在美国等发达国家, 饮用水法规对 HAAs 浓度已有严格限制标准。HAAs 共有 9 种: 一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸

收稿日期: 2009-06-05; 修回日期: 2009-08-20

基金项目: 国家科技攻关计划重大项目(2006BAJ08B08); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC, 2008BB7299); 中央高校基本科研业务基金资助项目(CDJRC10210006)

通信作者: 汪昆平(1965-), 男, 重庆人, 博士, 副教授, 从事饮用水卫生安全理论与技术研究; 电话: 13368390298; E-mail: hjwkp@126.com

(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、一溴一氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA),美国《安全饮用水法》在 1996 年实施了第 1 阶段的浓度控制,其中,规定常见的 5 种 HAAs 在饮用水中质量浓度之和最大值不能超过  $60 \mu\text{g/L}$ ,这 5 种 HAAs 分别为: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA 和 DBAA<sup>[6]</sup>。到 2000 年实施了第 2 阶段的控制, HAAs 在饮用水中的质量浓度较第 1 阶段减半。我国对饮用水 DBPs 的研究相对滞后, 2006 年参照世界卫生组织(WHO)标准,在《生活饮用水卫生标准》中制订了饮用水 DBPs 卫生标准或限量值,其中, HAAs 最大允许质量浓度规定为  $150 \mu\text{g/L}$ (DCAA 为  $50 \mu\text{g/L}$ , TCAA 为  $100 \mu\text{g/L}$ )<sup>[7]</sup>。目前,国内外关于饮用水中 HAAs 的去除方法研究包括物理法、化学法和生物法,本文作者对饮用水中卤乙酸去除研究进行总结和评述,以便为进一步开展饮用水中 HAAs 去除处理研究和实际应用提供参考。

## 1 自来水常规处理工艺

目前,我国大部分城市自来水厂采用的工艺为常规的混凝、沉淀、过滤和消毒,主要去除水源水中的悬浮物、胶体杂质和细菌,对有机物的去除效率较低。由于水源水质恶化,水源中有机污染物含量增加,这样,在自来水处理工艺消毒环节有机物和氯气反应生成 DBPs 而带来的健康风险增加。很多水厂采用预氯化氧化水中分散、稳定的有机污染物,进而达到去除部分 HAAs 前体物的目的,但由此也带来了预氯化时氯与进水中有机物反应生成的 HAAs 能不能在后续处理过程中被有效去除的问题。

### 1.1 常规处理工艺/预氯化

李金燕等<sup>[8]</sup>对以黄河水作为原水的某北方城市自来水厂的研究发现:在常规工艺预氯化处理过程中,前氯化处理单元出水中 DCAA 和 TCAA 的含量相对于原水均有显著增加, TCAA 增加幅度更大;对于后氯化处理单元出水, TCAA 的含量较前氯化处理单元出水含量增加,而 DCAA 含量较前氯化处理单元出水含量降低, HAAs 总含量较前氯化处理单元出水含量增加。Rodriguez 等<sup>[9]</sup>通过带预氯化的自来水常规工艺对 2 种不同水源点原水的处理研究发现:过滤单元对 HAAs(特别是对 DCAA)具有一定的去除作用,并且夏季的去除效果比冬季的效果好,2 处水源点的过滤单元平均去除率分别为 18%和 22%;经历过滤单元后, TCAA 浓度有微小增加, DCAA 浓度减小,推测过滤

单元发生了对 DCAA 的生物降解。从已有的研究可以看出:不同的水源、工艺条件下采用预氯化过程对 HAAs 的控制效果存在较大差异,如何发挥工艺中微生物降解效能,实施对 HAAs 的有效控制,同时兼顾常规处理要求,还有待进一步研究。

### 1.2 常规处理工艺/活性炭深度处理

为了强化对水中 HAAs 的控制,在常规工艺中增设活性炭吸附过程。李建渠等<sup>[10]</sup>对自来水厂常规工艺的不同给水处理单元进行研究,结果表明:混凝、沉淀、过滤等单元对 HAAs 没有去除效果;但当在消毒单元前、过滤单元后设置粒状活性炭(GAC)滤池时,对 DCAA 和 TCAA 的去除率分别达到 70%和 43%。

Kim 等<sup>[11]</sup>通过对常规自来水处理工艺进行改进,将快砂滤池改造成 GAC 滤池,其砂滤层厚度为 250 mm, GAC 层厚度为 750 mm。结果表明:在运行初期, GAC 滤池对 HAAs 的去除可达到很好的效果,但 3.5 月后 GAC 滤池对 HAAs 的去除率开始出现下降现象,到 6 月后, GAC 滤池对 HAAs 的去除效果又得到较好恢复。并且 GAC 滤池对 HAAs 的去除受季节性的影响很明显,从第 1 年的 9 月到第 2 年 3 月,这期间 HAAs 的去除率明显降低,降低幅度可达 34%,整个过程呈现周期性变化。在运行初期, GAC 滤池对 HAAs 的去除主要是吸附作用,之后,随着生物膜在活性炭表面的形成, GAC 滤池对 HAAs 的去除主要是生物降解作用。

## 2 活性炭吸附

活性炭吸附在饮用水处理中的应用非常普遍,对于美国饮用水标准所涉及的 64 项有机污染物指标中的 51 项,美国国家环保署(USEPA)将活性炭吸附列为饮用水处理的最可行技术(BAT)<sup>[12]</sup>。从已有的一些应用结果可以看出:对于水中已生成 HAAs 的去除,活性炭吸附可以发挥较大的作用<sup>[9]</sup>。所以,考察水中 HAAs 在活性炭上的吸附特性,探索活性炭对水中 HAAs 高效吸附问题,成为近些年来研究水中 HAAs 控制的一个重要方面。

曹莉莉等<sup>[13]</sup>在活性炭静态、动态实验研究中发现:在试验条件下, DCAA 吸附等温线与朗格谬尔曲线较接近; TCAA 吸附等温线在低浓度段与朗格谬尔曲线比较接近,在高浓度段出现曲线上翘,与 BET 曲线形状接近; TCAA 吸附容量为 DCAA 吸附容量的 2 倍多;当进水为配水、 DCAA 与 TCAA 的质量浓度均为  $10 \mu\text{g/L}$  时,活性炭柱的动态吸附实验穿透时间分

别可达到 462 d 和 1 094 d。

汪昆平等<sup>[14]</sup>通过 GAC 吸附水中 HAAs 的等温吸附试验、RSSCT 动态吸附试验研究发现:在实验条件下,不管是单组分吸附或混合组分溶液吸附,GAC 对 DCAA 和 TCAA 的吸附符合 Langmuir 吸附模型,混合组分体系中 DCAA 和 TCAA 组分的吸附量与 2 组分的浓度成正比;GAC 对 TCAA 的吸附量高于对 DCAA 的吸附量;共存 HAAs 组分存在、EBCT 减小、腐殖质存在都使穿透曲线的陡峭性增加,相应穿透点提前,每克活性炭处理水量下降;无论是单组分溶液或混合组分溶液,DCAA 比 TCAA 更容易穿透;与对 TCAA 的吸附影响相比,减少 EBCT 对 DCAA 的吸附更为不利;腐殖质对 HAAs 的吸附存在竞争性吸附的影响,对 TCAA 的吸附影响比对 DCAA 的影响大。

Tung 等<sup>[15]</sup>根据实验室等温试验和现场试验研究指出:GAC 对卤乙酸的吸附量随卤乙酸分子中卤素原子数的增加而增加,溴代 HAAs 吸附量大于相应的氯代卤乙酸吸附量;在 GAC 滤柱连续运行初期,活性炭的吸附作用对 HAAs 的去除起关键影响,之后,生物降解对 HAAs 去除起主要作用。

万蓉芳等<sup>[16]</sup>在利用活性炭吸附水中 HAAs 的研究中得出了实验活性炭对 HAAs 吸附的 Freundlich 模型参数,并发现酸性条件下有利于活性炭对 HAAs 的吸附。在多组分共存条件下,HAAs 之间存在竞争吸附,与单组分条件相比,多底质条件对活性炭吸附 TCAA 的影响较小,对活性炭吸附 DCAA 的影响较大。

## 2.2 不同活性炭吸附性能的差异

活性炭对污染物的吸附受活性炭本身性质、污染物性质的影响。采用不同种类 GAC 吸附水中 HAAs 的研究发现<sup>[17]</sup>:不同种类的活性炭对水中 HAAs 的吸附量存在很大差异,实验活性炭中最大吸附量能够达到最小吸附量的 5 倍多;GAC 常规物理化学参数表征的性能与 GAC 实际 HAAs 吸附性能不一致;随着含氧官能团所占比例增加,活性炭对 HAAs 的吸附量降低,这样的变化在带含氧官能团的碳含量低于 23% 时尤为明显。

## 3 生物降解

关于水中 HAAs 的去除,大量理论研究和工程实践结果都表明微生物对 HAAs 具有降解作用<sup>[9-11, 15]</sup>。生物降解过程费用较低,并且微生物变异性和适应性都很强,因此,HAAs 的生物降解一直受到研究者的关注。

### 3.1 降解菌自然培养

Baribeau 等<sup>[17]</sup>利用环状反应器模拟配水系统考察水中 HAAs 的生物降解性,结果表明:在反应器停留时间 12 h、温度为 17~22 °C、水中无消毒剂残留时,反应器下游段二卤代乙酸被降解,对于氯消毒的水,二卤代乙酸的降解率能够达到 75%,对于氯胺消毒的水,二卤代乙酸的降解率能够达到 60%;当温度为 12~14 °C 或存在常规量消毒剂残留时,没有观察到 HAAs 的降解现象。

Zhou 等<sup>[18]</sup>在 MCAA, DCAA 和 TCAA 加标质量浓度分别为 500 μg/L 的混合 HAAs 自来水样中,加入从当地水厂吸附柱中活性炭上获取的生物膜,对无余氯的水样进行观察发现:8 d 后 HAAs 完全降解;对于初始余氯质量浓度约 2 mg/L、期间余氯质量浓度一直维持在 1 mg/L 以上的水样,8 d 后 HAAs 浓度基本没发生变化;HAAs 分子中卤素原子越多,生物降解速率越低。Xie 等<sup>[19]</sup>针对 MCAA, MbrAA, DCAA, DbrAA 和 TCAA 加标质量浓度分别为 50 μg/L 的混合 HAAs 自来水样,利用生物活性碳柱连续运行去除水中 HAAs,结果表明:已完成挂膜的生物活性炭柱能够对这 5 种 HAAs 进行有效去除,TCAA 的去除效果稍差;对于不同的 HAA,未挂膜的新炭获得降解 HAAs 所需生物活性的时间不同。

Bayless 等<sup>[20]</sup>利用玻璃珠挂膜研究了生物膜对水中 6 种 HAAs 的降解,结果显示:一卤代乙酸最容易被降解,这 6 种 HAAs 生物降解从难到易顺序为:MBAA, MCAA, BCAA, DCAA, DBAA, TCAA。

### 3.2 降解菌纯培养

Torz 等<sup>[21]</sup>在分批和连续培养条件下,利用自养黄杆菌 GJ10,以单一 MCAA 为碳源和能源对 0.9~48.4 mmol/L 的 MCAA 进行处理。MCAA 在分批试验中都被完全降解,当 MCAA 浓度超过 25 mmol/L 时,出现底物抑制现象,停滞期延长,菌株生长迟缓,但当适应高浓度 MCAA 后,菌株开始生长。在 0.9~48.4 mmol/L MCAA 中,GJ10 将 MCAA 消耗完全,最后产物为  $\text{Cl}^-$ 、生物体、 $\text{CO}_2$ ,系统引入的 MCAA 含量与最后释放的  $\text{Cl}^-$  的含量一致。在降解过程中,MCAA 脱卤速度比乙醇酸的消耗速度快,存在乙醇酸积累。对于 1,2-二氯乙烷、柠檬酸钠、营养肉汤这 3 种底物的接种体,1,2-二氯乙烷接种体在 MCAA 环境下具有最大的生长速率。在 2.5 L 连续搅拌发酵罐中,稀释率为  $0.016 \text{ h}^{-1}$ 、浓度为 20 mmol/L 的 MCAA 经过 7~8 h 后被 GJ10 有效消耗。在发酵罐中,随着 MCAA 浓度的快速下降,氧浓度下降,氧传递受限成为引起乙醇酸积累的关键因素。

Mcrae 等<sup>[22]</sup>将富集培养获得的以 MCAA 或 TCAA 为唯一碳源、能源的微生物清洗后,加入有单一 HAA 的血浆瓶中,HAAs 浓度按类似于地表水、给水管网中 HAAs 浓度确定,结果表明:这 2 种 HAAs 都能够被生物降解;MCAA 培养物能够降解 MCAA 和 MBAA,并且符合准一级反应动力学规律,当浓度为  $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mmol/L}$  时,准一级反应动力学常数分别为  $10.6$  和  $11.3 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ;TCAA 培养物降解 TCAA 也符合准一级反应动力学规律,当浓度为  $5.33 \times 10^{-5} \sim 0.72 \text{ mmol/L}$  时,其准一级反应动力学常数分别为  $6.52 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ;TCAA 培养物能够降解 MCAA,且随着培养时间的增加,降解速率增大。放射性同位素  $\text{C}^{14}$  示踪结果表明:HAAs 中的 C 主要转化为  $\text{CO}_2$ ,少部分转化为生物体;对富集培养物群落 16SrRNA 基因片段 PCR 扩增产物的 DGGE 进行分析,结果表明:富集培养物的微生物种类较为丰富,但 2 种培养物中微生物菌种没有一种与 HAA 琼脂平板培养的降解菌种一致。

## 4 化学氧化

### 4.1 一般化学氧化

由于  $\alpha$ -碳结合有强吸电子效应的卤素原子,HAAs 比相应的羧酸更容易脱羧<sup>[23]</sup>。水中三卤乙酸能够脱羧生成相应的三卤甲烷(THMs),在此过程中,TCAA 显示出比 TBAA 更高的活化能<sup>[24]</sup>。

2002 年 Zhang 等<sup>[25]</sup>发现:水中 BDCAA,DBCBA 和 TBAA 能够自发进行脱羧反应,生成相应的三卤甲烷(THMs)。其中,TBAA 的反应速度最快;在中性水环境中,反应遵从一级反应动力学模型;在 23 时,BDCAA,DBCBA 和 TBAA 反应速率常数分别为:0.001 1,0.006 2 和  $0.040 0 \text{ d}^{-1}$ ;反应活化能从小到大顺序为 BDCAA,DBCBA 和 TBAA;在试验条件下,水质、pH(6~9)对相应 HAAs 的脱羧效果没有表现出明显的影响。

### 4.2 高级氧化

近些年,关于有机羧酸的脱羧反应研究成果较多<sup>[26]</sup>,很多研究者利用催化的方法对水中 HAAs 脱羧进行强化。对于一些难降解污染物的处理,利用自由基(主要是羟基自由基)进行氧化分解能获得较高的去除效率。羟基自由基的氧化电位高达  $2.8 \text{ mV}$ ,能够对多种类型的有机污染物进行氧化分解甚至完全矿化。

Lifongo 等<sup>[27]</sup>通过日光对 HAAs 进行  $\text{TiO}_2$  光催化氧化,发现 HAAs 都能够发生降解生成卤化氢、二氧

化碳和卤代甲烷,降解速率与 HAA 分子中卤素原子数量成正比;温度和 pH 对 HAAs 降解过程影响不显著,像  $\text{Na}^+$  这样的共存离子能够降低光催化剂活性;BCAA 和 CDFAA 降解过程释放的溴和氟含量都大于氯离子含量;在 15 时,TBAA, DBAA 和 MBAA 的  $\text{TiO}_2$  光催化降解半衰期分别为 8,14 和 83 d,TCAA, DCAA 和 MCAA 的  $\text{TiO}_2$  光催化降解半衰期分别为 6,10 和 42 d,BCAA 和 CDFAA 的  $\text{TiO}_2$  光催化降解半衰期分别为 18 和 42 d。

汪昆平等<sup>[28]</sup>考察了  $\text{O}_3$ , UV,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  及  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  等几种氧化方法对水中 HAAs 的氧化情况发现:作为氧化方法的  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  及  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  均对 HAAs 有明显的去除效果,其中: $\text{O}_3/\text{UV}$  和  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  的氧化速率高于其他氧化方法的氧化速率;DCAA 的分解速率明显高于 TCAA 的分解速率; $\text{O}_3/\text{UV}$  对 DCAA 和 TCAA 的氧化服从准一级反应动力学模式,在相同的初始溶解臭氧浓度下,DCAA 的准一级反应速率常数为 TCAA 的 4~5 倍。

伍海辉等<sup>[29]</sup>利用  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解 DCAA 和 TCAA,在紫外光强为  $1\ 048 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、双氧水投加量为  $70 \text{ mg/L}$ 、反应 3 h 时,对 DCAA 的去除率达 84.58%,对 TCAA 去除率为 42.27%; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  对 DCAA 的氧化服从一级反应动力学规律;在紫外光强度为  $1\ 048 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的条件下, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  的反应速率常数  $k$  与双氧水投加量成正比;在紫外光强度为  $183 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  和  $\text{O}_3$  累计投加量为  $5 \text{ mg/L}$  的条件下, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  氧化 DCAA 的反应速率常数  $k$  与双氧水投加量的 0.540 3 次幂呈正比。

## 5 还原脱卤

还原脱卤作为一种削减水中 HAAs 的重要途径也受到很多学者的重视。

### 5.1 单质金属还原脱卤

Hozalski 等<sup>[30]</sup>通过试验研究了 4 种 HAAs (TCAA, TBAA, CDBAA, BDCAA)与零价铁的反应,结果表明:这几种 HAAs 都易于与零价铁发生反应,反应过程伴有氢解作用,溴比氯优先脱除,TBAA 能够完全脱卤生成乙酸;含氯 HAAs 与零价铁反应最终生成 MCAA;BDCA, CDBAA, TBAA 和 TCAA 这 4 种 HAAs 的准一级反应速率常数分别为:  $(10.6 \pm 3.1)$ ,  $(1.43 \pm 0.32)$ ,  $(1.41 \pm 0.28)$  和  $(0.08 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$ 。零价铁还原虽然简单,但是零价铁还原活性不高,对 MCAA

还原脱氯比较困难。

Chen 等<sup>[31]</sup>针对 TCAA 等 HAAs 的还原脱氯产物 MCAA 较难进行还原脱氯的情况,利用还原沉淀法制备了 Pd/Fe 双金属纳米粒子,其中, Pd/Fe 原子数之比接近理论值,成分包含  $\alpha\text{-Fe}^0$ , 粒子相互连接成链,粒径为  $(47 \pm 11.5)$  nm、比表面积为  $51 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这种材料对 MCAA 脱氯表现出较好的效果;几种材料的脱氯能力从大到小为:  $0.182\%$  Pd/Fe, 纳米 Fe, 零价 Fe; 脱氯能力随 Pd 与 Fe 的原子数之比变化而变化,在 Pd 与 Fe 的原子比等于  $0.083\%$  时呈现最佳脱氯性能;增加 Pd/Fe 双金属纳米粒子用量能够强化 MCAA 脱氯; Pd/Fe 双金属纳米粒子脱氯能力随初始 pH 增加而降低。

## 5.2 电化学还原脱氯

电化学方法环境友好、可控性强,被认为是很有前景的一种方法。Korshin 等<sup>[32]</sup>研究了铜、金电极对 HAAs 的电化学还原过程,发现除 MCAA 外所有氯代乙酸、溴代乙酸都具有电化学反应活性,还原速率随 HAAs 分子中卤素原子数量增加而增加,以铜为电极的还原速率比以金为电极的还原速率高;溴代乙酸能够完全脱卤,氯代乙酸脱氯伴有 MCAA 生成, MCAA 难以直接还原脱氯。

Li 等<sup>[33]</sup>针对普通电化学方法析氢副反应严重、电流效率低、对贵金属电极存在依赖等局限,利用循环伏安法和恒电位电解法研究了固载血红蛋白的碳纳米管修饰电极对 TCAA 的电催化还原脱氯的影响,发现固载到碳纳米管电极的血红蛋白对氯乙酸还原脱氯的活性高并且稳定,还原血红素容易再生,过电位低。当恒电位为  $-0.45 \text{ V}$  (相对与甘汞电极)时, TCAA, DCAA 和 MCAA 能够完全被固载血红蛋白电极催化还原脱氯; TCAA 按照  $\text{TCAA} \rightarrow \text{DCAA} \rightarrow \text{MCAA} \rightarrow \text{AA}$  的途径分布还原脱氯。固载血红蛋白填充床流反应器在恒电位为  $-0.45 \text{ V}$ 、电解时间为  $100 \text{ min}$  条件下,对  $30.0 \text{ mmol/L}$  TCAA 和 DCAA 的去除率分别达到  $40\%$  和  $31\%$ 。固载血红蛋白的碳纳米管电极对氯乙酸的脱氯活性从大到小为: TCAA, DCAA 和 MCAA, 平均电流效率大于  $90\%$ 。

## 6 结论

水中 HAAs 去除涉及物理、水化学、胶体化学、界面化学和电化学、生物等方面。

(1) 对于常规饮用水处理工艺,要达到对水中 HAAs 的有效控制是比较困难的。在不同的水源、工

艺条件下采用预氯化过程对 HAAs 的控制效果存在较大差异。为了强化对饮用水中 HAAs 的有效去除,在相应处理工艺中如何强化微生物降解的环节、增设深度处理单元等方面还有待进行系统、深入地研究。

(2) 在实际饮用水处理工艺中,对于水中 HAAs 的去除,活性炭吸附发挥着重要的作用。活性炭表面化学元素、表面化学官能团等对活性炭的 HAAs 吸附性能影响极大,通过适当的活性炭制造工艺或活性炭改性过程,获得针对 HAAs 吸附去除的适宜活性炭表面物理化学性质,是提高活性炭对水中卤乙酸吸附性能的重要途径。

(3) 氧化与还原作为单一的方法应用存在一定局限,最终产物、中间产物的风险评价有待进一步研究。将氧化、还原的方法与其他方法联用,可以有针对性地克服存在的局限,发挥各自的优势,将其单元优化组合,可以有针对性地控制水中 HAAs 含量。

## 参考文献:

- [1] Graves C G, Matanoski G M, Tardiff R G. Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposures to disinfection by-products: a critical review[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2002, 34(2): 103-124.
- [2] Boorman G A, Dellarco V, Dunnick J K, et al. Drinking water disinfection byproducts: review and approach[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(s1): 207-217.
- [3] Sadiq R, Rodriguez M J, Imran S A, et al. Communicating human health risks associated with disinfection by-products in drinking water supplies: A fuzzy-based approach, Stoch[J]. *Environ Res Ris Assess*, 2007, 21(4): 341-353.
- [4] 杨敏, 曲久辉. 水源污染与饮用水安全[J]. *供水技术*, 2007(10A): 62-64.  
YANG Min, QU Jiu-hui. Water source pollution and safety drinking water safety[J]. *Water Technology*, 2007(10A): 62-64.
- [5] Brian F S, David M T, Christine S, et al. Haloacetic acids in Canadian lake waters and precipitation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(20): 4266-4272.
- [6] 62-212(1998), National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfection by-products, notice of data availability, proposed rule[S].
- [7] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749—2006, Standards for drinking water quality[S].
- [8] 李金燕, 金芬, 金晓辉, 等. 北方某城市饮用水处理中卤乙酸浓度水平的调查研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1091-1095.  
LI Jin-yan, JIN Fen, JIN Xiao-hui, et al. Occurrence of haloacetic acids in water treatment processes of a water supply

- works, North China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(8): 1091–1095.
- [9] Rodriguez M J, Serodes J, Royc D. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4222–4232.
- [10] 李建渠, 李灵芝, 王占生. 不同给水处理单元对卤乙酸及前提物的去除[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(1): 74–76.  
LI Jian-qu, LI Ling-zhi, WANG Zhan-sheng. Removal of halogen acetic acids and haloacetic acids formation potential in drinking water by different water treatment units[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(1): 75–77.
- [11] Kim J, Kang B. DBPs removal in GAC filter-adsorber[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 145–152.
- [12] Pontious F W. Complying with future water regulations[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1999, 91(3): 46–58.
- [13] 曹莉莉, 张晓建, 王占生, 等. 饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性[J]. *环境科学*, 1999, 20(5): 72–75.  
CAO Li-li, ZHANG Xiao-jian, WANG Zhan-sheng, et al. Adsorption characteristics of haloacetic acids by activated carbon in drinking water treatment[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1999, 20(5): 73–75.
- [14] 汪昆平, 邓荣森. 活性炭吸附饮用水中卤乙酸的 RSSCT 试验研究[J]. *水处理技术*, 2006, 32(10): 21–24.  
WANG Kun-ping, DENG Rong-sen. Adsorption of haloacetic acids in drinking water onto GAC with RSSCT[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(10): 21–24.
- [15] Tung H H, Unz R F, Xie Y F. HAA removal by GAC adsorption[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2006, 98(6): 107–112.
- [16] 万蓉芳, 高乃云, 伍海辉, 等. 颗粒活性炭吸附饮用水中卤乙酸特性研究[J]. *给水排水*, 2005, 31(12): 5–10.  
WAN Rong-fang, GAO Nai-yun, WU Hai-hui, et al. Study on GAC adsorption performance of haloacetic acids in drinking water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2005, 31(12): 5–10.
- [17] Baribeau H, Krasner S W, Chinn R, et al. Impact of biomass on the stability of HAAs and THMs in a simulated distribution system[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2005, 97(2): 69–81.
- [18] Zhou H, Xie Y F. Using BAC for HAA removal—Part 1: Batch study[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2002, 94(4): 194–200.
- [19] Xie Y F, Zhou H. Using BAC for HAA removal—Part 2: Column study[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2002, 94(5): 126–134.
- [20] Bayless W, Andrews R C. Biodegradation of six haloacetic acids in drinking water[J]. *Journal of Water and Health*, 2008, 6(1): 15–22.
- [21] Torz M, Beschkov V. Biodegradation of monochloroacetic acid used as a sole carbon and energy source by *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 strain in batch and continuous culture[J]. *Biodegradation*, 2005, 16(5): 423–433.
- [22] Mcrae B M, Lapara T M, Hozalski R M. Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 915–925.
- [23] 高鸿宾. 有机化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 438–439.  
GAO Hong-bin. *Organic chemistry*[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2007: 438–439.
- [24] Brown B R, Phil M A. The mechanism of thermal decarboxylation[J]. *Quantum Review*, 1951, 5(3): 131–146.
- [25] Zhang X, Minear R A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water[J]. *Water Research*, 2002, 36(14): 3665–3673.
- [26] 龚艳, 林鹿, 孙勇, 等. 脱羧反应途径及其机制的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2008, 25(4): 1–6.  
GONG Yan, LIN Lu, SUN Yong, et al. Research progress of pathways and mechanisms of decarboxylation[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2008, 25(4): 1–6.
- [27] Lifongo L L, Bowden D J, Brimblecombe P. Photodegradation of haloacetic acids in water[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 467–476.
- [28] 汪昆平, 杨敏, 张昱, 等. 饮用水中卤乙酸的氧化分解研究[J]. *水处理技术*, 2006, 32(7): 16–19.  
WANG Kun-ping, YANG Ming, ZHANG Yu, et al. Oxidative decomposition of haloacetic acids in drinking water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(7): 16–19.
- [29] 伍海辉, 高乃云, 万蓉芳, 等. 高级氧化技术降解卤乙酸效果及动力学研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 139(12): 1974–1978.  
WU Hai-hui, GAO Nai-yun, WAN Rong-fang, et al. Effect and kinetics of haloacetic acids degradation by advanced oxidation processes[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, 139(12): 1974–1978.
- [30] Hozalski R M, Zhang L, Arnold W A. Reduction of haloacetic acids by  $Fe^0$ : Implications for treatment and fate[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 2258–2263.
- [31] Chen C, Wang X, Chang Y, et al. Dechlorination of disinfection by-product monochloroacetic acid in drinking water by nanoscale palladized iron bimetallic particle[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(8): 945–951.
- [32] Korshin G V, Jensen M D. Electrochemical reduction of haloacetic acids and exploration of their removal by electrochemical treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(5): 747–751.
- [33] Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Electrochemical dechlorination of chloroacetic acids (CAAs) using hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2): 359–364.

(编辑 赵俊)