

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019010405

马健, 王俊杰, 胡绍洋, 等. 室内泳池水中8种芳香族氯/溴代消毒副产物的生成[J]. 环境化学, 2019, 38(12): - .

MA Jian, WANG Junjie, HU Shaoyang, et al. Formation of eight aromatic chlorinated/brominated disinfection byproducts in indoor swimming pool water[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): - .

室内泳池水中8种芳香族氯/溴代消毒副产物的生成*

马健 王俊杰 胡绍洋 李志刚 鲜启鸣 龚婷婷**

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

摘要 消毒是泳池水处理过程中一项重要的工艺,而在消毒过程中消毒剂会与水中的有机质和无机离子发生反应生成消毒副产物(DBPs).近年来泳池水DBPs引起人们越来越多的关注.本研究以8种高毒性芳香族氯/溴代DBPs(2,4,6-三氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚、3,5-二氯水杨酸、3,5-二溴水杨酸、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、2,6-二氯-4-硝基苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚)为研究对象,评估了它们在5个室内泳池水及其消毒源水自来水中的浓度水平,测定了各类水质参数,并对水质参数与8种芳香族氯/溴代DBPs的浓度进行了相关性分析.结果表明,泳池水中自由余氯、氯胺、Br⁻、I⁻、各形态氮(总氮、氨氮、硝态氮、亚硝态氮)、DOC及UV₂₅₄等指标均普遍高于其源头自来水,且不同消毒方式的泳池水在这些水质参数上也呈现出一定的差异.在5个泳池水中,8种芳香族氯/溴代DBPs均有检出(检出限在0.08—0.64 ng·L⁻¹之间),且各泳池水中芳香族Cl-DBPs浓度明显高于Br-DBPs.无论是芳香族Cl-DBPs还是Br-DBPs,在臭氧和氯联合消毒的泳池水中的浓度均要低于只用氯消毒的泳池水.不同月份8种芳香族氯/溴代DBPs浓度差异较大,但它们在泳池水中的浓度均低于自来水中的浓度.水质参数中Br⁻和I⁻浓度与多种芳香族氯/溴代DBPs的生成呈显著正相关.

关键词 泳池水, 消毒副产物, 芳香族氯/溴代消毒副产物, 水质参数.

Formation of eight aromatic chlorinated/brominated disinfection byproducts in indoor swimming pool water

MA Jian WANG Junjie HU Shaoyang LI Zhigang XIAN Qiming GONG Tingting**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: Disinfection is an important process during the treatment of swimming pool water. During disinfection, the disinfectants may react with organic matter and inorganic ions in water to form disinfection byproducts (DBPs). In recent years, DBPs in swimming pool water have attracted more and more attention. In this study, the occurrence of eight aromatic chlorinated/brominated DBPs in five indoor swimming pool water and the incoming tap water was studied, various water quality parameters were determined, and the correlations between the water quality parameters and the eight aromatic chlorinated/brominated DBPs were examined. The results indicated that the levels of free chlorine, chloramine, Br⁻, I⁻, various forms of nitrogen (total nitrogen, ammonia-N, nitrate-N and nitrite-N), DOC and UV₂₅₄ in the swimming pool water were generally higher than those in the

2019年1月4日收稿(Received: January 4, 2019).

* 国家自然科学基金(51878331, 21876078)和江苏省社会发展项目(BE2017711)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51878331, 21876078) and Key Research and Development Program of Jiangsu Province (BE2017711).

** 通讯联系人, Tel: 025-89680601, E-mail: ttgong@nju.edu.cn

Corresponding author, Tel: 025-89680601, E-mail: ttgong@nju.edu.cn

incoming tap water, and the water quality parameters of the swimming pool water with different disinfection methods showed significant differences. All the eight aromatic chlorinated/brominated DBPs (with the detection limits of 0.08—0.64 ng·L⁻¹) were detected in the five swimming pool water samples. The concentrations of the aromatic chlorinated DBPs in the swimming pool water were significantly higher than those of the brominated DBPs. For both aromatic chlorinated and brominated DBPs, the concentrations in the pool water disinfected by ozone and chlorine were lower than those of the pool water disinfected by chlorine only. The concentrations of the eight aromatic chlorinated/brominated DBPs varied significantly during different months, and their concentrations in the pool water were lower than those in the tap water. The two water parameters, Br⁻ and I⁻ concentrations showed significantly positive correlations with the formation of the aromatic chlorinated/brominated DBPs.

Keywords: swimming pool water, disinfection byproducts (DBPs), aromatic chlorinated/brominated DBPs, water quality parameters.

为了维持泳池水质清洁,杀灭泳池水中的病原微生物,必须对泳池水进行消毒^[1].目前泳池水常用的消毒剂有氯、氯胺、二氧化氯以及臭氧,其中氯消毒是最普遍的一种泳池水消毒方式^[2].然而这些消毒剂都具有氧化性,它们在杀灭病原体的同时,也会与泳池水中的有机质和无机离子发生反应,生成消毒副产物(DBPs)^[3-5].

1974年,Rook^[6]首次在饮用水中发现DBPs,随后在1980年,人们首次在泳池水中检测到DBPs^[7-8],到目前为止,已经在泳池水中累计发现了超过100种DBPs,主要包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)、卤乙醛(HALs)、卤代酮(HKs)和N-亚硝胺等^[9-11],其中THMs与HAAs是检出率最高的两类DBPs,这两类DBPs在不同研究中浓度差异很大,但浓度水平普遍为μg·L⁻¹级别^[5].与饮用水相比,泳池水具有以下几个特征:(1)有机和无机前驱物:饮用水中的有机质及无机离子来自于水源水;泳池水中的有机质及无机离子除了来自填充水(自来水)外,人体分泌的汗液、尿液及人为引入的个人护理品等,均是泳池水中有机质与无机离子的来源,因此泳池水中DBPs的有机和无机前驱物具有更高的水平和多样性^[12-14];(2)温度:泳池水相较于饮用水一般具有更高的温度;(3)消毒剂剂量:由于泳池水较高的温度和消毒剂消耗量,泳池水中投加的消毒剂剂量一般要高于饮用水^[15];(4)反应时间:泳池水采用循环体系,停留周期长,因此反应时间要显著长于饮用水;(5)人体暴露途径:饮用水DBPs的人体暴露途径主要为经口摄入,而泳池水中的DBPs则有3种暴露途径,即经口摄入、呼吸吸入及皮肤穿透,其中呼吸吸入和皮肤穿透是更为主要的途径.由于泳池水的这些特征,导致泳池水中DBPs的生成条件与饮用水相差很大,生成的DBPs的种类与水平也会有所不同^[16].但目前对于泳池水DBPs的研究远不及饮用水DBPs,仍主要停留在管控消毒副产物THMs与HAAs以及一些其它的脂肪族DBPs的研究,尤其在我国对于泳池水DBPs的研究较为匮乏.

近年来,前人研究在饮用水中发现了8种新型极性芳香族氯/溴代消毒副产物(Cl-/Br-DBPs)^[17-19],分别为:2,4,6-三氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚、3,5-二氯水杨酸、3,5-二溴水杨酸、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、2,6-二氯-4-硝基苯酚及2,6-二溴-4-硝基苯酚.与常见的脂肪族卤代DBPs相比,芳香族卤代DBPs不易挥发,且具有更高的发育毒性、细胞毒性和生长抑制作用^[20-22].前人对于泳池水的毒性评估结果表明,泳池水的毒性要显著高于自来水^[23-24],并且泳池水的遗传毒性主要来源于一些非挥发性的DBPs^[25].而芳香族卤代DBPs正是一类非挥发性的高毒性DBPs,极有可能对泳池水的遗传毒性具有显著贡献.由于芳香族Cl-/Br-DBPs不易挥发,其主要通过经口摄入和皮肤穿透这两种方式进入人体.有研究表明,成年男子游泳1h平均吞咽21mL泳池水^[26],同时有研究表明,芳香族Cl-/Br-DBPs可以通过皮肤穿透侵入人体^[27].另外这些芳香族卤代DBPs还可以在消毒剂作用下进一步降解为管控消毒副产物THMs与HAAs^[21-22].然而,目前对于泳池水中芳香族Cl-/Br-DBPs的研究较少,尤其在我国鲜有对泳池水中芳香族Cl-/Br-DBPs的研究,因此亟待进行.

本研究首先调查了5个室内泳池水及其源头自来水中的各类水质参数,然后建立分析方法,测定了

室内泳池水及其源头自来水中 8 种新型极性芳香族 Cl-/Br-DBPs (2,4,6-三氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚、3,5-二氯水杨酸、3,5-二溴水杨酸、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴-4-羟基苯甲醛、2,6-二氯-4-硝基苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚) 的浓度水平,对泳池水与自来水的的水质参数及 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的浓度水平进行了对比分析,并对水质参数与 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的生成进行了相关性分析。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 药品与试剂

本实验中所用到的药品与试剂均为色谱纯或优级纯。8 种标准品中,2,4,6-三氯苯酚(98%)、2,4,6-三溴苯酚(99%)、3,5-二氯水杨酸(97%)、3,5-二溴水杨酸(97%)、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛(98%)购于 Sigma-Aldrich 公司,3,5-二氯-4-羟基苯甲醛(98%)、2,6-二氯-4-硝基苯酚(96%)、2,6-二溴-4-硝基苯酚(99%)购于百灵威公司。L-抗坏血酸、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、溴化钠(NaBr)、碘化钾(KI)购于 Sigma-Aldrich 公司,甲基叔丁基醚、乙腈和甲醇购于 Merck 公司,硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)购于南京化学试剂有限公司,总氮试剂盒、氨氮试剂盒、硝酸盐试剂包、亚硝酸盐试剂包购于 Hach 公司。

1.2 水样的采集与保存

本研究采集了中国东部地区某城市 5 个大型公共室内游泳池(A-E)的泳池水及其源头自来水样(自来水为泳池水消毒源水),其中 A、D 泳池采用臭氧+氯的联合消毒方式,B、C、E 泳池采用氯消毒。样品分别在 2017 年 10 月、11 月和 12 月及 2018 年 1 月进行了 4 次采集。水样采集后分为两部分:一部分用于水质参数的测定;另一部分用于 DBPs 的测定,这部分水样需要加入抗坏血酸去除余氯。水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,保存在 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中以尽量减少成分的变化,在实验前再将水样恢复到室温。

1.3 水质参数测定

水样采集后,采用 DPD 亚铁离子滴定法^[28]对水样中的自由余氯和总氯(自由余氯和氯胺总和)进行滴定,溴离子、碘离子分别采用离子色谱^[29](ICS5000, Dionex, USA)和电感耦合等离子体质谱^[30](NexION 2000 ICP-MS, Perkin Elmer, USA)进行测定,总氮、氨氮、硝态氮及亚硝态氮采用水质参数分析仪(model DR2800, Hach, USA)进行测定,pH、UV₂₅₄及溶解性总有机碳(DOC)分别采用 pH 计(A211 pH Meter, Thermo, USA),分光光度计(UV7595, Shanghai Analytical Instrument Factory, China)和 TOC 分析仪(vario TOC, Elementar, Germany)进行测定。所有的水质参数都在采样后迅速进行测定。

1.4 水样预处理

本实验采用液液萃取后旋蒸、氮吹浓缩的方法进行水样的预处理,主要操作如下:量取 1 L 水样,在搅拌条件下加入 70%硫酸将 pH 值调至 0.5,然后加入 100 g 无水硫酸钠使其饱和。待水样中的硫酸钠完全溶解后转移至 2 L 分液漏斗,加入 100 mL 甲基叔丁基醚溶剂进行萃取,静置 15 min 后将上层有机相转移到 250 mL 圆底烧瓶中,在 $27\ ^\circ\text{C}$ 水浴条件下进行旋转蒸发,直到全部有机相浓缩至 0.5 mL 时加入 10 mL 乙腈后转移至玻璃离心管中,在 $30\ ^\circ\text{C}$ 水浴条件下氮吹至 0.5 mL。在进行 HPLC-MS/MS 分析之前,所有样品用超纯水稀释至 1 mL,混匀后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的 PTFE 滤膜过滤。

1.5 HPLC-MS/MS 分析

采用 HPLC (Agilent1260)-MS/MS (AB SCIEX API4000)的多反应监测(MRM)模式对 8 种目标 DBPs 进行定性与定量分析。参考 Gong 等^[31]的研究,进行质谱参数设置与优化。优化后 8 种 DBPs 的前体离子(MS1)质荷比(m/z)、子离子(MS2)质荷比、去簇电压(DP)和碰撞能(CE)列于表 1 中。液相色谱参数设置如下:色谱柱型号:XSelect HSS T3 column($2.1\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$,填充物粒径 $3.5\ \mu\text{m}$,Waters);柱温: $40\ ^\circ\text{C}$;进样体积: $5\ \mu\text{L}$;流动相:乙腈/水;流速: $0.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。梯度洗脱过程如下:起始 12 min;流动相乙腈/水的体积比从 10:90 线性地变成 90:10,之后 $0.1\ \text{min}$:线性变回 10:90,并继续保持 2.9 min,使柱子平衡。

1.6 质量保证与控制

在优化液相色谱与质谱的参数后,对 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的线性范围,相关系数,检出限,定量限,回收率及精密度进行了评估。检出限测定方法为:预估一个接近检出限的浓度,以该浓度配置 7 个平

行样品并用优化后的方法进行分析,得到 7 组数据的标准偏差乘以 3.14 即为方法的检出限.定量限测定方法为:7 次重复分析的相对标准偏差 $\leq 10\%$ 的最低浓度,同时要求在该浓度下回收率在 90%到 110%之间,信噪比 ≥ 5 .所有的定量方法均为外标法.评估结果如下:8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的方法检出限为 0.08—0.64 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限为 0.27—2.03 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率为 90%—105%,精密度均低于 10%,相关系数 (r^2) 大于 0.993,线性范围 2,4,6-三氯苯酚为 2—100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其他 7 种物质为 0.5—100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 1 8 种 DBPs 质谱优化条件

Table 1 Optimized MS/MS conditions of each analyte

物质 Compounds	质荷比 m/z		DP/V	CE/V
	母离子 MS1	子离子 MS2		
2,4,6-三氯苯酚	195	35	-60	-50
2,4,6-三溴苯酚	329	79	-60	-57
3,5-二氯水杨酸	205	161	-40	-21
3,5-二溴水杨酸	295	251	-54	-21
3,5-二氯-4-羟基苯甲醛	189	35	-64	-50
3,5-二溴-4-羟基苯甲醛	279	79	-68	-48
2,6-二氯-4-硝基苯酚	206	160	-31	-35
2,6-二溴-4-硝基苯酚	296	79	-70	-57

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水质参数

泳池水与自来水中自由余氯与氯胺的浓度如图 1 所示.5 个泳池水采样点(A—E)总氯(自由余氯和氯胺总和)的浓度范围分别为 1.7—2.8、1.2—5.5、2.0—3.8、0.3—2.1、3.7—6.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,自来水中总氯的浓度在 0.1—0.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,两类水中自由余氯的浓度均高于氯胺.可以看出,泳池水中总氯的浓度要明显高于自来水.Xiao 等^[32]测得泳池水中总氯浓度在 0.4—0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,Chowdhury 等^[33]测得泳池水中总氯浓度在 0.2—1.54 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,均要低于本研究的测定值,这可能是因为在本研究中调查的泳池人流量较大,需要投加更高剂量的消毒剂.结果显示,各采样点、各采样时间自来水总氯变化幅度不大,但泳池水的总氯差异较大,并且可以看出,用臭氧和氯联合消毒的泳池水(A、D)总氯浓度要明显低于只用氯消毒的泳池水(B、C、E).

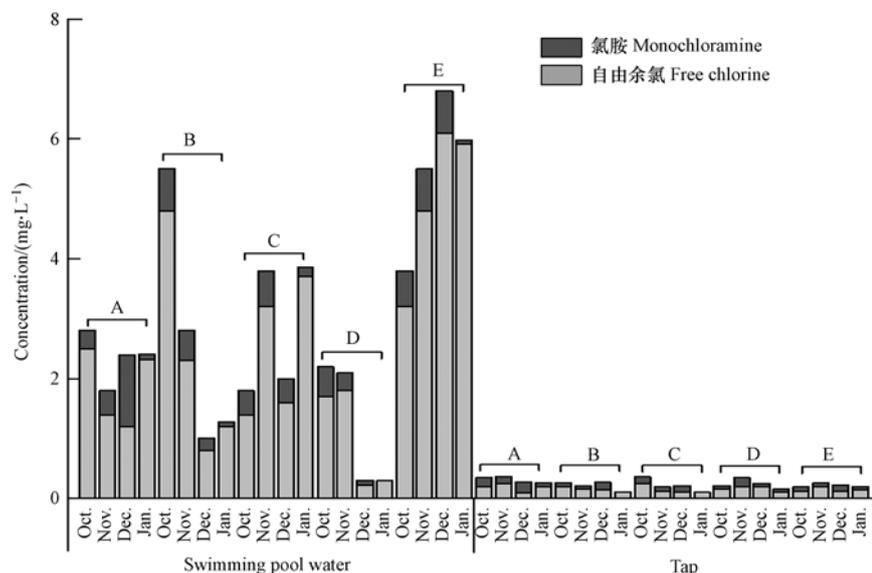


图 1 自由余氯与氯胺的浓度

Fig.1 Concentrations of free chlorine and monochloramine

泳池水与自来水中 Br^- 与 I^- 的浓度如图 2 所示.5 个泳池水(A—E)中 Br^- 的浓度范围分别为 62.1—63.7、59.6—70.3、62.1—79.6、59.6—66.4、68.4—77.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,自来水中 Br^- 的浓度在 32.2—46.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;泳池水中 I^- 的浓度范围分别为 2.6—12.6、3.9—10.5、2.6—14.4、2.6—12.5 和 2.3—7.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,自来水中 I^- 的浓度在 1.5—6.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.泳池水中 Br^- 与 I^- 浓度均高于自来水,这主要归因于游泳者的人为输入(汗液、尿液等人体分泌物)及泳池水中悬浮颗粒对它们的附着^[33].无论是泳池水还是自来水, Br^- 浓度均要高于 I^- .同时,A、D(臭氧和氯联合消毒)两泳池 Br^- 与 I^- 的平均总浓度分别为 69.02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 69.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,B、C、E(氯消毒)为泳池 Br^- 与 I^- 的平均总浓度分别为 72.52、80.75、75.55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,A、D 两泳池略低,这一方面可能由于这两个泳池 Br^- 与 I^- 人为输入量较少,另一方面可能因为臭氧的氧化能力比氯要强,将 Br^- 与 I^- 氧化成了溴酸盐和碘酸盐^[34].

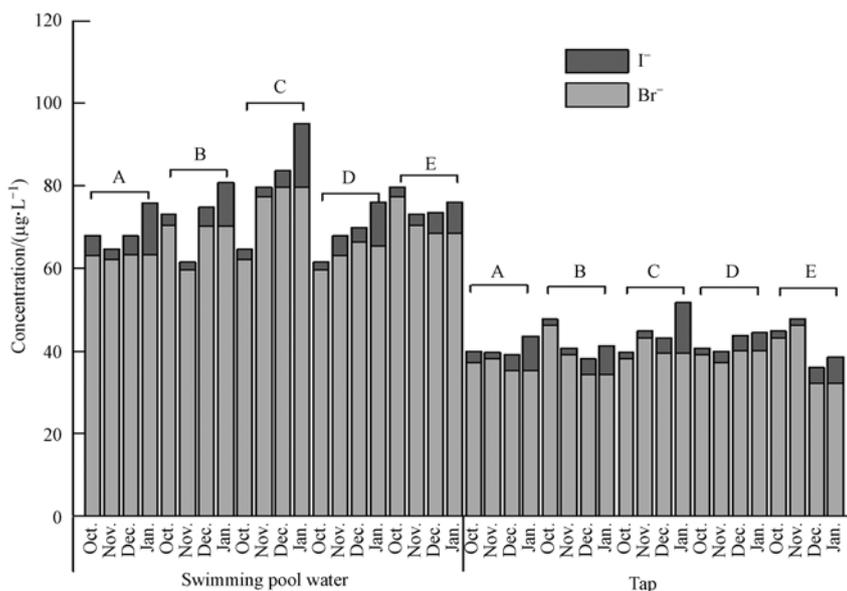


图 2 Br^- 与 I^- 的浓度

Fig.2 Concentrations of Br^- and I^-

泳池水与自来水中各种形态氮的浓度如图 3 所示,可以看出,不同采样点、不同采样时间采集的泳池水中各形态氮的浓度差异较大,但自来水中差异较小.

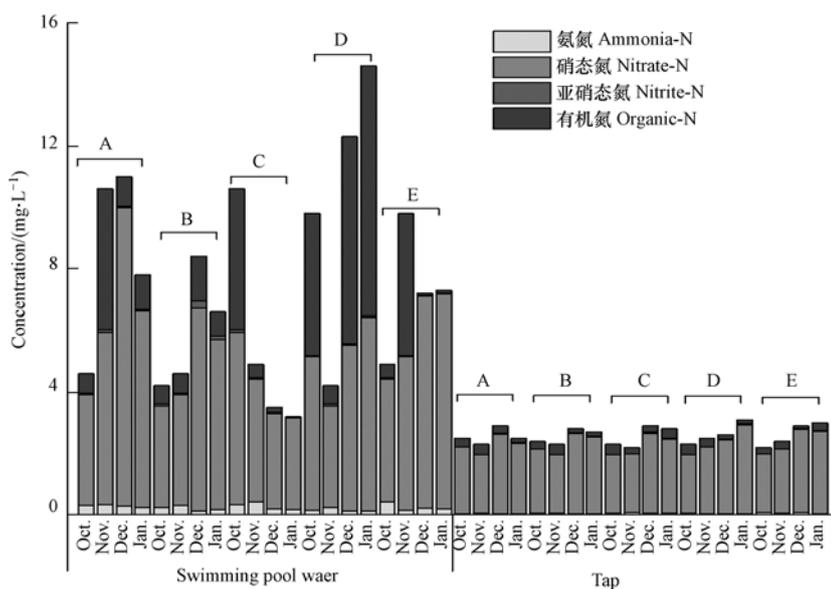


图 3 各形态氮的浓度

Fig.3 Concentrations of different forms of nitrogen

泳池水中总氮的含量显著高于自来水,泳池水总氮最高浓度为 $14.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而自来水中总氮浓度在 $2.21\text{--}3.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.泳池水中氨氮浓度在 $0.11\text{--}0.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,也显著高于自来水中浓度 ($0.02\text{--}0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).两类水样中,硝态氮的含量都是最高的,亚硝态氮的含量都是最低的.有机氮在自来水中的含量较低 ($0.09\text{--}0.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),在泳池水中变化幅度较大,浓度范围在 $0.64\text{--}8.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,这主要是因为人在游泳时会向泳池水中排入人体分泌的有机氮(如尿素),而不同泳池、不同采样时间泳池中游泳的人数差异较大,导致泳池水中有机氮浓度差异较大.硝态氮浓度在不同消毒方式的泳池水之间也存在一定差异,只用氯消毒的泳池水(B、C、E)硝态氮的浓度要比用臭氧和氯联合消毒的泳池水(A、D)相对低一些,这与前人的研究结果是一致的^[35],可能的原因是臭氧氧化能力更强,能更多地将水中的氨氮等其他形态的氮氧化为硝态氮^[36].

泳池水 pH 值在 $7.21\text{--}7.99$ 之间,自来水 pH 值在 $7.31\text{--}7.64$ 之间(图 4),均呈弱碱性.泳池水在不同采样点、不同采样时间的 pH 值差异相对自来水更大一些.

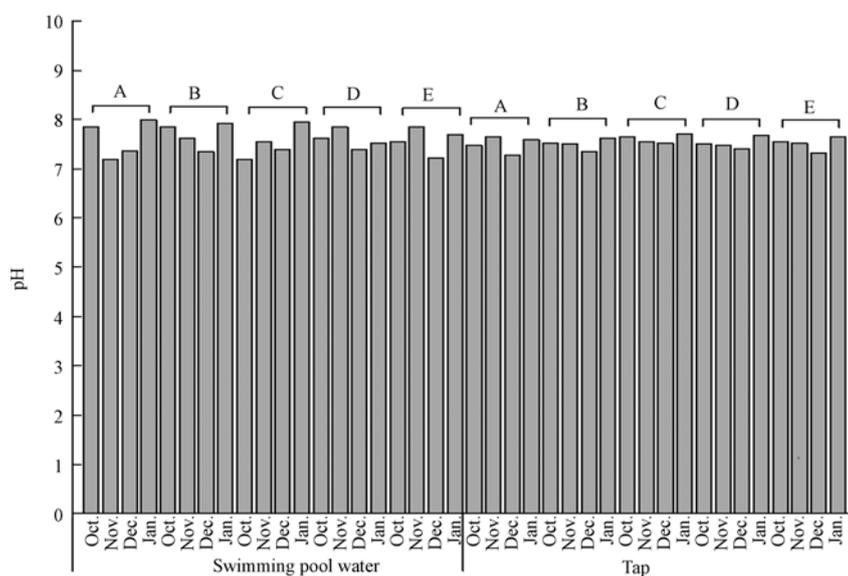


图 4 泳池水与自来水的 pH 值

Fig.4 pH of swimming pool water and incoming tap water

泳池水中的 DOC 在 $9.90\text{--}17.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,自来水中 DOC 在 $4.46\text{--}7.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;泳池水中的 UV_{254} 在 $0.05\text{--}0.09 \text{ cm}^{-1}$ 之间,自来水在 $0.02\text{--}0.04 \text{ cm}^{-1}$ 之间,表明泳池水中无论有机质浓度还是芳香族有机质含量均高于自来水(表 2).用臭氧和氯联合消毒的泳池水(A、D)中 DOC 浓度要低于只用氯消毒的泳池水(B、C、E),该结果与 Lee 等测定结果一致^[37],可能的原因是臭氧的氧化能力比氯要强,加剧了泳池水中有机质的矿化.同时, SUVA_{254} 在 A、D 泳池要高于 B、C、E 泳池,表明臭氧和氯联合消毒的泳池水中芳香族有机质所占比例更高.

表 2 泳池水和自来水的 UV_{254} 、DOC 及 SUVA_{254} 值

Table 2 UV_{254} 、DOC、 SUVA_{254} of swimming pool water and tap water

采样点 Sampling sites	A		B		C		D		E	
	S*	T	S	T	S	T	S	T	S	T
DOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	13.50 ± 4.05	5.20 ± 1.58	17.85 ± 1.60	4.50 ± 1.57	16.23 ± 2.69	7.09 ± 1.12	9.90 ± 1.83	4.51 ± 2.07	15.26 ± 1.98	4.46 ± 1.59
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.09 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.06 ± 0.02	0.02 ± 0.00	0.06 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.04	0.02 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.02 ± 0.00
$\text{SUVA}_{254}^{**}/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	0.82 ± 0.34	0.50 ± 0.24	0.40 ± 0.12	0.61 ± 0.32	0.47 ± 0.18	0.51 ± 0.13	0.74 ± 0.41	0.67 ± 0.40	0.53 ± 0.50	0.62 ± 0.28

注: *:“S”代表泳池水 Represents swimming pool water,“T”代表自来水 Represents tap water.

** : $\text{SUVA}_{254} = \text{UV}_{254}\times 100/\text{DOC}$.

综上所述可以看出,泳池水中自由余氯与氯胺、 Br^- 与 I^- 、各形态氮(总氮、氨氮、硝态氮、亚硝态氮)、DOC

及 UV_{254} 等指标普遍高于自来水,且这些参数在不同采样点、不同采样时间的差异较大.同时不同消毒方式的泳池水在这些水质参数上也呈现了一定的差异.

2.2 新型芳香族 Cl-/Br-DBPs

5 个泳池水及其源头自来水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的浓度如图 5 所示.泳池水中,8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 均有检出,其中检出率最高的为 3,5-二氯水杨酸和 2,6-二氯-4-硝基苯酚(检出率为 100%),最低的为 2,4,6-三溴苯酚(检出率为 50%).最高检出浓度为 $19.57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (2,6-二氯-4-硝基苯酚,E 泳池 10 月份样).5 个泳池 4 次采样平均浓度最高的物质为 3,5-二氯-4-羟基苯甲醛($4.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),最低的为 2,4,6-三溴苯酚($0.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).5 个泳池中(A—E)4 种芳香族 Cl-DBPs 的平均总浓度分别为 9.28、13.08、15.90、11.61、19.63 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$;4 种芳香族 Br-DBPs 的平均总浓度分别为 0.94、2.11、3.57、2.12、3.06 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.可以看出各泳池水中芳香族 Cl-DBPs 浓度明显高于 Br-DBPs,这主要是因为各个泳池水中消毒剂氯的浓度要显著高于 Br^- 浓度.同时也可以发现,无论是芳香族 Cl-DBPs 还是 Br-DBPs,用臭氧和氯联合消毒的泳池水(A、D)中浓度均要低于只用氯消毒的泳池水(B、C、E),这一方面可能是因为 A、D 两泳池水中氯、 Br^- 及 DOC 浓度较低,因而生成的芳香族 Cl-/Br-DBPs 的水平较低,而另一方面可能因为臭氧具有强氧化性,将有机质氧化成小分子有机物,进而降低了芳香族 Cl-/Br-DBPs 的前驱物水平影响其生成.5 个泳池水不同月份间 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度差异都很大,这可能与泳池水各个月份间水质参数变化较大有关.Hang 等^[15]测定了泳池水中氯/溴代的 4 种 THMs 及 9 种 HAAs,结果发现,用氯消毒的泳池水中 THM_4 及 HAA_9 的平均浓度分别为 $453.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $1203.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而用臭氧加氯消毒的泳池水中 THM_4 及 HAA_9 的平均浓度分别为 $296.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $710.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.可以看出, THM_4 及 HAA_9 在只用氯消毒的泳池水中浓度更高,这与检测到的芳香族 Cl-/Br-DBPs 的结果一致,但 THM_4 及 HAA_9 的浓度要明显高于芳香族 Cl-/Br-DBPs,这可能是因为 THM_4 及 HAA_9 是氯化过程的最终产物,而芳香族 Cl-/Br-DBPs 可以进一步与消毒剂反应生成 THM_4 及 HAA_9 ^[17-18].

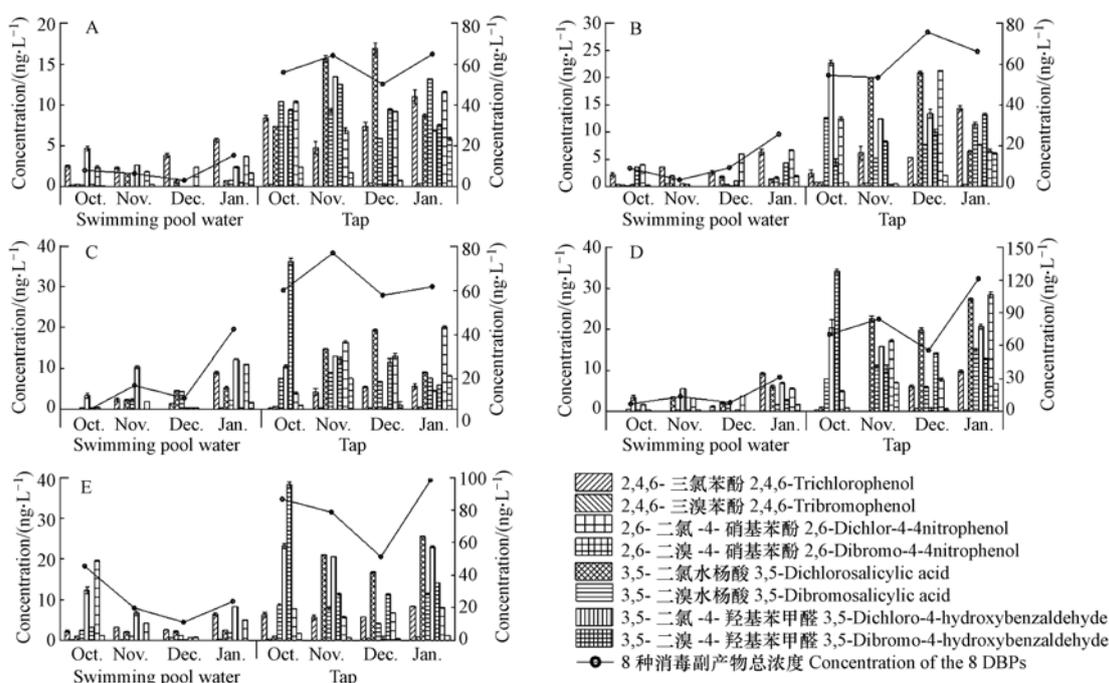


图 5 泳池水和自来水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 的浓度

(右侧坐标轴代表 8 种 DBPs 总浓度)

Fig.5 Concentrations of the 8 DBPs in swimming pool water and incoming tap water

(The right y-axis represents the total concentrations of the eight DBPs)

自来水中,8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 均有检出,最高检出浓度为 $38.29 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (3,5-二溴-4-羟基苯甲醛,E 泳池 10 月份样).5 个采样点 4 次采样平均浓度最高的物质为 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛($15.36 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),最低的为 2,4,6-三溴苯酚($0.39 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).5 个自来水中(A—E)4 种芳香族 Cl-DBPs 的

平均总浓度分别为 36.44、38.17、35.17、50.57、46.37 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 4 种芳香族 Br-DBPs 的平均总浓度分别为 22.26、26.11、29.05、32.05、28.08 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以看出各个采样点芳香族 Cl-DBPs 浓度均高于 Br-DBPs。

对比 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 在泳池水与自来水中的浓度, 发现自来水中的浓度显著高于泳池水, 推测原因是: 芳香族 Cl-/Br-DBPs 可以在消毒剂作用下进一步分解为脂肪族卤代 DBPs^[17-18], 泳池水中氯的含量较高, 温度也较高, 同时还有光照, 并且泳池水停留时间长, 这些条件加剧了这些芳香族 Cl-/Br-DBPs 向脂肪族卤代 DBPs 的转化, 导致泳池水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度低于其源头自来水。

2.3 相关性分析

采用斯皮尔曼相关性分析法对 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度与水质参数间的相关性进行了分析。对于泳池水(表 3), 2,4,6-三氯苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚及芳香族 Cl-DBPs 的浓度与 I^- 浓度呈显著正相关; 3,5-二氯水杨酸、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴水杨酸、芳香族 Cl-DBPs 及 Br-DBPs 浓度与 Br^- 浓度呈显著正相关。对于自来水(表 4), 2,4,6-三氯苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚及 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛的浓度与 I^- 浓度呈显著正相关。由上述结果推测, Br^- 与 I^- 能促进芳香族 Cl-/Br-DBPs 的生成。前人有研究表明 Br^- 与 I^- 浓度的增加能促进 THMs 与 HAAs 的生成^[38], 而芳香族 Cl-/Br-DBPs 生成的增加, 可能是因为 Br^- 与 I^- 能加速有机前驱物的氯化^[39], 而芳香族 Cl-/Br-DBPs 是氯化过程中的产物。

表 3 水质参数与泳池水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度的相关性分析

Table 3 Correlations between water quality parameters and aromatic DBPs concentrations in swimming pool water

		总氮 Total-N	氨氮 Ammonia-N	硝氮 Nitrate-N	亚硝氮 Nitrite-N	总氯 Total-Cl	余氯 Free-Cl	UV ₂₅₄	TOC	SUVA ₂₅₄	Br ⁻	I ⁻
2,4,6-三氯苯酚	<i>r</i>	0.12	-0.32	0.23	-0.12	-0.03	0.04	0.17	-0.01	0.04	0.19	0.86
	<i>P</i>	0.63	0.17	0.34	0.62	0.91	0.87	0.47	0.97	0.87	0.43	0.00
3,5-二氯水杨酸	<i>r</i>	-0.39	-0.32	-0.27	-0.02	-0.12	-0.06	-0.39	0.17	-0.26	0.54	0.44
	<i>P</i>	0.09	0.17	0.25	0.93	0.63	0.79	0.09	0.47	0.27	0.01	0.05
3,5-二氯-4-羟基苯 甲醛	<i>r</i>	-0.28	0.15	-0.29	0.07	0.18	0.23	-0.12	0.17	-0.13	0.57	0.31
	<i>P</i>	0.22	0.53	0.21	0.76	0.45	0.33	0.62	0.47	0.58	0.01	0.18
2,6-二氯-4-硝基 苯酚	<i>r</i>	-0.23	0.19	-0.21	-0.14	0.13	0.15	0.00	0.00	-0.12	0.49	0.25
	<i>P</i>	0.34	0.42	0.37	0.56	0.58	0.52	0.99	0.98	0.62	0.03	0.28
2,4,6-三溴苯酚	<i>r</i>	-0.05	-0.09	-0.34	-0.29	0.25	0.26	-0.38	0.05	-0.39	0.43	-0.02
	<i>P</i>	0.03	0.70	0.14	0.22	0.28	0.27	0.10	0.85	0.09	0.06	0.95
3,5-二溴水杨酸	<i>r</i>	-0.27	-0.12	-0.30	-0.25	-0.01	0.03	-0.17	0.00	-0.17	0.80	0.22
	<i>P</i>	0.24	0.62	0.20	0.28	0.98	0.89	0.47	0.99	0.48	0.00	0.35
3,5-二溴-4-羟 基苯甲醛	<i>r</i>	-0.22	0.20	-0.15	-0.02	-0.15	-0.14	-0.13	0.18	-0.31	0.29	0.13
	<i>P</i>	0.35	0.40	0.52	0.94	0.54	0.57	0.59	0.45	0.18	0.21	0.59
2,6-二溴-4-硝 基苯酚	<i>r</i>	0.04	-0.19	-0.06	-0.08	-0.31	-0.24	0.14	-0.18	-0.02	0.20	0.81
	<i>P</i>	0.88	0.42	0.81	0.73	0.19	0.30	0.56	0.46	0.94	0.40	0.00
Cl-DBPs	<i>r</i>	-0.25	0.00	-0.20	-0.07	0.10	0.16	-0.07	0.10	-0.14	0.60	0.56
	<i>P</i>	0.28	1.00	0.40	0.77	0.66	0.50	0.78	0.69	0.56	0.01	0.01
Br-DBPs	<i>r</i>	-0.30	-0.06	-0.29	-0.22	-0.12	-0.07	-0.16	0.02	-0.28	0.68	0.43
	<i>P</i>	0.19	0.80	0.21	0.36	0.61	0.75	0.50	0.92	0.22	0.00	0.06

表 4 水质参数与自来水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度的相关性分析

Table 4 Correlations between water quality parameters and aromatic DBP concentrations in tap water

		总氮 Total-N	氨氮 Ammonia-N	硝氮 Nitrate-N	亚硝氮 Nitrite-N	总氯 Total-Cl	余氯 Free-Cl	UV ₂₅₄	TOC	SUVA ₂₅₄	Br ⁻	I ⁻
2,4,6-三氯苯酚	<i>r</i>	0.47	-0.43	0.51	0.50	-0.42	-0.44	0.10	-0.56	0.52	-0.28	0.67
	<i>P</i>	0.04	0.06	0.02	0.03	0.07	0.05	0.67	0.01	0.02	0.22	0.00
3,5-二氯水杨酸	<i>r</i>	0.54	-0.36	0.53	0.33	-0.23	-0.18	0.04	-0.24	0.19	-0.13	0.30
	<i>P</i>	0.01	0.12	0.02	0.16	0.34	0.44	0.86	0.30	0.41	0.58	0.21
3,5-二氯-4-羟基苯 甲醛	<i>r</i>	-0.24	-0.03	-0.20	-0.48	0.11	0.23	-0.32	-0.04	-0.12	0.18	-0.22
	<i>P</i>	0.31	0.90	0.41	0.03	0.63	0.32	0.16	0.87	0.61	0.46	0.35

续表4

		总氮 Total-N	氨氮 Ammonia-N	硝氮 Nitrate-N	亚硝氮 Nitrite-N	总氯 Total-Cl	余氯 Free-Cl	UV ₂₅₄	TOC	SUVA ₂₅₄	Br ⁻	I ⁻
2,6-二氯-4-硝基 苯酚	<i>r</i>	0.41	-0.30	0.41	0.47	-0.25	-0.59	0.31	0.09	0.13	-0.11	0.58
	<i>P</i>	0.08	0.20	0.07	0.04	0.30	0.01	0.19	0.70	0.58	0.66	0.01
2,4,6-三溴苯酚	<i>r</i>	0.34	-0.03	0.34	0.32	-0.22	-0.34	0.38	-0.19	0.38	0.06	0.34
	<i>P</i>	0.14	0.91	0.14	0.16	0.36	0.15	0.10	0.41	0.10	0.81	0.15
3,5-二溴水杨酸	<i>r</i>	-0.01	-0.42	0.03	-0.14	-0.07	0.15	-0.19	-0.25	0.10	0.04	0.21
	<i>P</i>	0.97	0.06	0.91	0.56	0.78	0.52	0.41	0.29	0.67	0.86	0.38
3,5-二溴-4-羟基苯 甲醛	<i>r</i>	-0.35	0.34	-0.32	-0.37	0.07	0.30	-0.08	-0.08	0.05	0.33	0.55
	<i>P</i>	0.13	0.14	0.17	0.11	0.76	0.20	0.75	0.73	0.85	0.15	0.01
2,6-二溴-4-硝基 苯酚	<i>r</i>	0.03	-0.17	0.04	0.08	0.01	-0.22	0.18	0.19	-0.03	-0.02	0.32
	<i>P</i>	0.91	0.46	0.86	0.73	0.97	0.35	0.46	0.41	0.90	0.92	0.17
Cl-DBPs	<i>r</i>	0.27	-0.24	0.31	0.09	-0.29	-0.23	0.05	-0.19	0.18	-0.05	0.33
	<i>P</i>	0.25	0.30	0.18	0.70	0.21	0.34	0.84	0.43	0.45	0.84	0.15
Br-DBPs	<i>r</i>	-0.43	0.09	-0.40	-0.42	-0.09	0.23	-0.08	0.05	-0.04	0.27	-0.28
	<i>P</i>	0.06	0.70	0.08	0.07	0.70	0.33	0.75	0.84	0.85	0.26	0.23

3 结论 (Conclusion)

(1) 泳池水中自由余氯与氯胺、Br⁻与 I⁻、各形态氮(总氮、氨氮、硝态氮、亚硝态氮)、DOC 及 UV₂₅₄ 等指标普遍高于其源头自来水,且这些水质参数在不同采样点、不同采样时间的差异较大.不同消毒方式的泳池水在这些水质参数上也呈现一定的差异.

(2) 5 个泳池水中,8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 均有检出,其中平均浓度最高的为 3,5-二氯-4-羟基苯甲醛.各个泳池水中芳香族 Cl-DBPs 浓度明显高于 Br-DBPs,且无论是芳香族 Cl-DBPs 还是 Br-DBPs,在臭氧和氯联合消毒的泳池水中的浓度均要低于只用氯消毒的泳池.不同月份间泳池水中 8 种芳香族 Cl-/Br-DBPs 浓度差异较大,但其浓度均低于其对应源头自来水中的浓度.

(3) 泳池水中,2,4,6-三氯苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚及芳香族 Cl-DBPs 的生成与 I⁻ 浓度呈显著正相关;3,5-二氯水杨酸、3,5-二氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二溴水杨酸、芳香族 Cl-DBPs 及 Br-DBPs 的生成与 Br⁻ 浓度呈显著正相关.自来水中,2,4,6-三氯苯酚、2,6-二溴-4-硝基苯酚及 3,5-二溴-4-羟基苯甲醛的生成与 I⁻ 浓度呈显著正相关.由此可见,Br⁻ 与 I⁻ 能促进芳香族 Cl-/Br-DBPs 的生成.

参考文献 (References)

- [1] WESTERLUND J, GRAFF P, BRYNGELSSON I L, et al. Occupational exposure to trichloramine and trihalomethanes in swedish indoor swimming pools: Evaluation of personal and stationary monitoring[J]. Annals of Occupational Hygiene, 2005, 59(8):1074-1084.
- [2] CHOWDHURY S, ALHOOSHANI K, KARANFIL T. Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs[J]. Water Research, 2014, 53(8):68-109.
- [3] KIM H, SHIM J, LEE S. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water[J]. Chemosphere, 2002, 46(1):123-130.
- [4] WEISEL C P, RICHARDSON S D, BENOIT N, et al. Childhood asthma and environmental exposures at swimming pools: State of the science and research recommendations[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(4):500-507.
- [5] MANASFI T, COULOMB B, BOUDENNE J L. Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2017, 220(3):583-590.
- [6] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treatment and Examination, 1974, 23(2):234-243.
- [7] BEECH J, DIAZ R, ORDAZ C, et al. Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water[J]. American Journal of Public Health, 1980, 70(1):79-82.
- [8] NORIN H, RENBERG L. Determination of trihalomethanes (THM) in water using high efficiency solvent extraction[J]. Water Research, 1980, 14(10):1397-1402.
- [9] WANG W, QIAN Y, BOYD J M, et al. Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7):3275-3282.
- [10] RICHARDSON S D, DEMARINI D M, KOGEVINAS M, et al. Research what's in the pool a comprehensive identification of disinfection

- by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(11):1523-1530.
- [11] TEO T L, COLEMAN H M, KHAN S J. Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control[J]. *Environment International*, 2015, 76:16-31.
- [12] JUDD S J, BULLOCK G. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9):869-879.
- [13] BLATCHLEY E R, CHENG M. Reaction mechanism for chlorination of urea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22):8529-8934.
- [14] SCHMALZ C, FRIMMEL F H, ZWIENER C. Trichlokramine in swimming pools-formation and mass transfer[J]. *Water Research*, 2011, 45(8):2681-2690.
- [15] HANG C, ZHANG B, GONG T, et al. Occurrence and health risk assessment of halogenated disinfection byproducts in indoor swimming pool water[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543(Pt A):425-431.
- [16] LAKIND J S, RICHARDSON S D, BLOUNT B C. The good, the bad, and the volatile: Can we have both healthy pools and healthy people? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9):3205-3210.
- [17] ZHAI H, ZHANG X. Formation of haloforms during of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6):2194-2201.
- [18] PAN Y, ZHANG X. Four Groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: Effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3):1265-1273.
- [19] 王莹,陈泽智,李爱民,等.13种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物的生成机理[J].*环境化学*,2017,36(10):2089-2099.
WANG YING, CHEN ZEZHI, LI AIMIN, et al. Formation mechanism of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10):2089-2099(in Chinese).
- [20] YANG M, ZHANG X. Comparative developmental toxicity of new aromatic halogenated dbps in a chlorinated saline sewage effluent to the marine polychaeter, *platynereis dumerilii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19):10868-10876.
- [21] WANG W, QIAN Y, LI J, et al. Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halo benzoquinone disinfection byproducts in treated water[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(10):4982-4988.
- [22] LIU J, ZHANG X. Comparative toxicity of new halophenolic DBPs in chlorinated saline wastewater effluents against a marine alga: Halophenolic DBPs are generally more toxic than haloaliphatic ones[J]. *Water Research*, 2014, 65:64-72.
- [23] PLEWA M J, WAGNER, E D, MITCH W A. Comparative mammalian cell cytotoxicity of water concentrates from disinfected recreational pool[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45:4159-4165.
- [24] DAIBER E J, DEMARINI D M, RAVURI S A, et al. Progressive increase in disinfection byproducts and mutagenicity from source to tap to swimming pool and spa water: impact of human inputs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13):6652-6662.
- [25] GLAUNER T, WALDMANN P, FRIMMER F H, et al. Swimming pool water-fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents[J]. *Water Research*, 2005, 39:4494-4502.
- [26] DUFOUR A P, EVANS O, BEHYMER T D, et al. Water ingestion during swimming activities in a pool: A pilot study[J]. *Journal of Water and Health*, 2006, 4(4):425-430.
- [27] XIAO F, ZHANG X, ZHAI H, et al. New Halogenated disinfection byproducts in swimming pool water and their permeability across Skin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13):7112-7119.
- [28] Apha A. WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Washington, DC, American Public Health Association, 1995.
- [29] 刘京生. 饮用水消毒副产物中的无机卤素含氧酸、阴离子和 Br⁻ 的离子色谱法测定, 溴酸盐的柱后衍生离子色谱法测定[J]. *环境化学*, 2005, 24(1):116-118.
LIU J S. Determination of Inorganic halogen oxyacids, anions and Br⁻ in DBPs of drinking water by ion chromatography and determination of bromate by post-column derivatization ion chromatography[J].*Environmental Chemistry*, 2005, 24(1):116-118(in Chinese).
- [30] REID H J, BASHAMMAKH A A, GOODALL P S, et al. Determination of iodine and molybdenum in milk by quadrupole ICP-MS[J]. *Talanta*, 2008, 75(1):189-197.
- [31] GONG T, TAO Y, XIAN Q. Selection and applicability of quenching agents for the analysis of polar iodinated disinfection byproducts[J]. *Chemosphere*, 2016, 163:359-365.
- [32] XIAO S, YIN P, ZHANG Y, et al. Occurrence of cryptosporidium and giardia and the relationship between protozoa and water quality indicators in swimming pools[J]. *Korean Journal of Parasitology*, 2017, 55(2):129-135.
- [33] CHOWDHURY S, MAZUMDER A J. Predicting bromide incorporation in a chlorinated indoor swimming pool[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(12):12174-12184.
- [34] ALLARD S, NOTTLE C E, CHAN A, et al. Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMs[J]. *Water Research*, 2013, 47(6):1953-1960.
- [35] MICHALSKI R, MATHEWS B. Occurrence of chlorite, chlorate and bromate in disinfected swimming pool water[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, 16(2):237-241.
- [36] SINGER P C, ZILLI W B. Ozonation of ammonia in wastewater[J]. *Water Research*, 1975, 9(2):127-134.
- [37] LEE J, JUN M J, LEE M H, et al. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, 213(6):465-474.
- [38] HUA G, RECKHOW D A, KIM J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(9):3050-3056.
- [39] DONG H, QIANG Z, YUAN X, et al. Effects of bromide and iodide on the chlorination of diclofenac: Accelerated chlorination and enhanced formation of disinfection by-products[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 193:415-420.