

矿泉水臭氧消毒中溴酸盐的形成与控制

张永清, 吴清平*, 张菊梅, 杨秀华

(广东省微生物研究所, 广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广东省微生物应用新技术公共实验室, 省部共建华南应用微生物国家重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 为控制矿泉水中溴酸盐含量, 采用改变臭氧浓度的方法, 对添加溴离子的矿泉水、超纯水和自来水分别进行臭氧氧化 5 min, 观察臭氧氧化过程中臭氧、溴离子以及水质对溴酸盐生成的影响; 同时利用向自来水中添加一定浓度溴离子的方法, 研究 CT 值 (Ozone Concentration×Contact Time, CT) 对溴酸盐生成的影响。结果表明, 随着臭氧浓度和溴离子浓度的增加, 溴酸盐生成量增加。当臭氧质量浓度 ≥ 0.4 mg/L, 添加相同浓度的溴离子时, 矿泉水中生成的溴酸盐量大于自来水和超纯水中溴酸盐量。矿泉水不同, 添加相同浓度的溴离子, 生成的溴酸盐量也不同, 但当臭氧质量浓度 ≥ 0.4 mg/L 时, 溴酸盐量均大于 $10 \mu\text{g/L}$ 。CT 值增大导致溴酸盐生成量大幅增加。因此, 可以通过降低臭氧浓度和溴离子浓度的方法, 减少臭氧消毒中溴酸盐的生成量。

关键词: 矿泉水; 臭氧; 溴离子; 溴酸盐

中图分类号: TS 201.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2013)12—1298—05

Study on Formation of Bromate in Ozone Disinfection of Mineral Water

ZHANG Yong-qing, WU Qing-ping*, ZHANG Ju-mei, YANG Xiu-hua, ZHANG Ying-hui

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Collection and Application, Guangdong Open Laboratory of Applied Microbiology, State Key Laboratory of Applied Microbiology, South China (Ministry -Province Joint Development), Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China)

Abstract: In order to decrease the bromate content in the mineral water, the effect of ozone, bromide, and water quality on bromate formation were investigated by using the different concentration bromide with different ozone concentrations for 5 min to ozonate the mineral waters, ultrapure water and drinking water. Meanwhile, drinking water with certain bromide was applied for the CT (ozone concentration×contact time, CT) effect on the bromate formation. It was found that with the increase of ozone and bromide concentrations, the generated bromate increased. When ozone concentration was ≥ 0.4 mg/L, with the same bromide addition, the bromates generated in mineral water were more than that in ultrapure water and drinking water. At the same time, the

收稿日期: 2013-05-08

基金项目: 国家科技型中小企业技术创新基金项目(11C26244405503)。

作者简介: 张永清(1975—), 女, 河南社旗人, 理学博士, 许昌学院食品与生工学院讲师, 主要从事食品微生物安全监测与控制的研究。E-mail: zyq336@163.com

* 通信作者: 吴清平(1962—), 男, 广东梅州人, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事食品微生物安全方面的研究。

E-mail: wuqp@163.com

bromate produced in the 3 kinds of mineral waters were different, but above $10 \mu\text{g/L}$. The increase of CT value (ozone concentration $\times$ contact time, CT) led to the steep increase of generated bromate. Therefore, decreasing in the concentration of ozone and bromide may minimize the formation of bromate in ozone disinfection of mineral water.

Keywords: mineral water, ozone, bromide, bromate

《饮用天然矿泉水》(GB 8537-2008)国标规定,除臭氧外,矿泉水在水处理中不允许添任何物质进行化学消毒和处理。但当用臭氧对含有溴离子的原水消毒时,可以形成消毒副产物(DBP)溴酸盐,它是一种 2B 级潜在致癌物,具有一定 DNA 和染色体水平的遗传毒性^[1]。因此,GB 8537-2008 规定,我国矿泉水中溴酸盐限值为 $10 \mu\text{g/L}$ 。调查结果显示,我国矿泉水存在溴酸盐超标问题^[2-5]。张永清等^[6]对 2008 年 1 月至 2010 年 9 月《饮用天然矿泉水》(GB 8537-2008) 国标实施前后矿泉水中溴酸盐含量调查发现,2008 年 1 月至 2009 年 9 月国标实施前,520 份(来自 59 家企业)矿泉水成品水中溴酸盐超标率为 42.12%;2009 年 10 月至 2010 年 9 月国标实施后,105 份(来自 46 家企业)矿泉水成品水中溴酸盐超标率为 18.10%。国标的实施使溴酸盐超标现象有所好转,但仍然存在。因此,随着我国瓶(桶)装饮用水尤其是矿泉水的迅猛发展,再加上水质复杂,解决臭氧消毒副产物溴酸盐问题刻不容缓。

溴酸盐的控制可从控制溴酸盐的形成和溴酸盐形成后去除两个方面进行^[7]。其控制方法主要有加氨、降低 pH 值、氯氨工艺、优化臭氧氧化条件、活性炭(Granular Activated Carbon, GAC)、紫外光(UV)辐射和加铁($\text{Fe}(\quad)$)等方法^[8]。其中,加氨、降低 pH 值、氯氨工艺和优化臭氧氧化条件为控制溴酸盐形成的方法,而 GAC、UV 辐射和加铁则属于溴酸盐形成后去除的控制方法。本研究在前人优化臭氧投加方式^[9]和缩短臭氧接触时间条件^[10]的基础上,采用对添加不同浓度溴离子的水进行臭氧氧化的方法,研究了臭氧浓度、溴离子浓度和水质等对消毒副产物溴酸盐生成的影响,为矿泉水生产中解决溴酸盐控制技术难题提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 供试用水 1)矿泉水 1、矿泉水 2 和矿泉水

3,广州市售品牌 5 gallon(1 gallon=4.5 L)桶装水,溴酸盐质量浓度分别为 $29.28 \mu\text{g/L}$ 、 $6.04 \mu\text{g/L}$ 和 $0.50 \mu\text{g/L}$, 溴离子质量浓度分别为: $1.67 \mu\text{g/L}$ 、 $6.78 \mu\text{g/L}$ 和 $1.23 \mu\text{g/L}$; 2)超纯水, Millipore 超纯水机制备, 溴酸盐和溴离子质量浓度均为 $0.50 \mu\text{g/L}$; 3)自来水, 溴酸盐和溴离子质量浓度分别为 $0.50 \mu\text{g/L}$ 和 $31.84 \mu\text{g/L}$ 。

1.1.2 试验装置 如图 1 所示。臭氧反应柱, $\varphi 5.5 \text{ cm} \times H 120 \text{ cm}$ 玻璃柱, 水位高 50 cm; 蠕动泵, YZ1515x 兰格蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司制造; OZ-3G 型臭氧发生器, 广州市康利科技有限公司制造; HKM 型臭氧检测仪, 广东环凯微生物科技有限公司制造; ICS1500 型离子色谱仪, 美国戴安有限公司制造, 其中抑制器为 ASRS300 型, 阴离子分析柱为 AS19 型, 阴离子保护柱为 AG19 型, 自动进样器为 AS40 型; Millipore 超纯水机, Mill-Q 型, 密理博公司制造。

1.1.3 试剂 溴酸钾和溴化钾, 分析纯, 广州化学试剂厂产品。

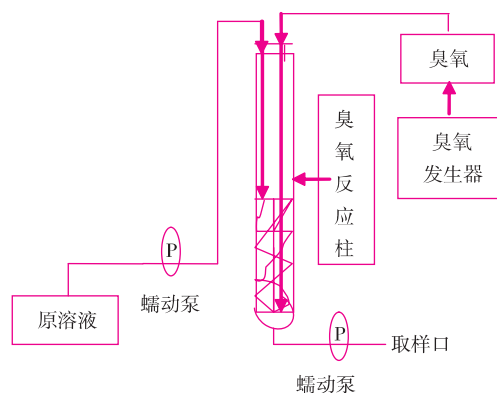


图 1 溴酸盐形成试验装置图

Fig. 1 Test installation chart of bromate formation

1.2 试验方法

向供试用水中分别添加溴化钾标准溶液, 使水中溴离子浓度达到试验所需浓度, 取样(检测溴离子和溴酸盐浓度), 进行下一步臭氧氧化试验

将含有溴离子的不同样品水作为原溶液, 在蠕

动泵的作用下流动经过臭氧反应柱。开启臭氧发生器,开始臭氧氧化处理,通过调节蠕动泵流量控制水位高度和臭氧接触时间。待系统稳定工作 10 min 后,在取样口取样测定臭氧浓度。通过调节臭氧发生器发生功率进行臭氧浓度控制。当臭氧浓度满足试验要求后在取样口取样进行溴酸盐和溴离子测定。每次平行取两个样本作为重复。

1.3 测定方法

1.3.1 臭氧浓度测定 采用国标 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)(GB11898-89)方法,臭氧与 DPD 试剂反应,使样品溶液呈红色,利用便携式臭氧检测仪进行检测。

1.3.2 溴酸盐和溴离子测定 采用离子色谱法(GB/T 8538-2008/49.1)测定。溴酸盐(以 BrO_3^- 计)和溴离子(以 Br^- 计)含量在检测下限 $1 \mu\text{g/L}$ 以下时,其值认为 $0.5 \mu\text{g/L}$ ($1 \mu\text{g/L}$ 的 $1/2$)。

2 结果与讨论

2.1 臭氧浓度对超纯水中溴酸盐生成的影响

如图 2 所示,含有不同浓度溴离子的超纯水与臭氧分别接触 5 min,随溴离子和臭氧浓度增加,溴酸盐的生成量呈增大趋势,这与 Bouland 等^[10]的研究结果一致。

臭氧质量浓度在 0.4 mg/L 以下时溴酸盐的生成量低于 $10 \mu\text{g/L}$;当水中溴离子含量大于 $383 \mu\text{g/L}$,臭氧质量浓度为 0.5 mg/L ,即 CT 值 (ozone concentration $\times$ contact time, CT) 为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{min/L}$ 时溴酸盐的生成量超过了 $10 \mu\text{g/L}$ (图 2)。

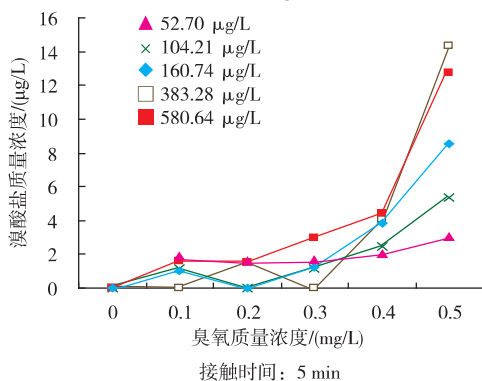


图 2 臭氧质量浓度对超纯水中溴酸盐生成的影响

Fig. 2 Effect of ozone concentration on the bromate formation in ultrapure waters

2.2 臭氧质量浓度对矿泉水中溴酸盐生成的影响

含有不同浓度溴离子的矿泉水与臭氧分别接

触 5 min,臭氧质量浓度为 0.4 mg/L ,即 CT 值为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{min/L}$ 时,水中溴离子质量浓度为 $383.28 \mu\text{g/L}$ 和 $580.64 \mu\text{g/L}$ 时,生成的溴酸盐的生成量即大于 $10 \mu\text{g/L}$ (图 3)。

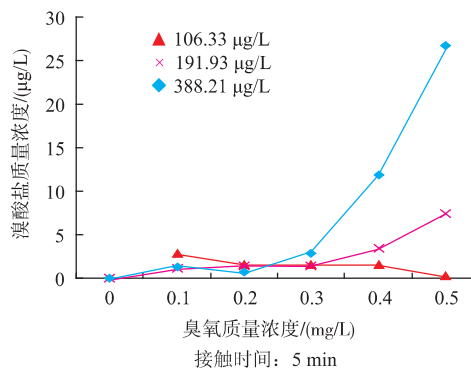


图 3 臭氧质量浓度对矿泉水中溴酸盐生成的影响

Fig. 3 Effect of ozone concentration on the bromate formation in mineral waters

2.3 臭氧质量浓度对不同水中溴酸盐生成的影响

超纯水、自来水、矿泉水 1、矿泉水 2 和矿泉水 3 中溴离子初始质量浓度分别为: 383.28 、 417.10 、 388.22 、 $382.31 \mu\text{g/L}$ 和 $373.03 \mu\text{g/L}$ 。如图 4 所示,臭氧处理 5 min,随臭氧质量浓度增加,溴酸盐生成量增加。臭氧质量浓度 $\geq 0.4 \text{ mg/L}$,矿泉水中生成的溴酸盐量要高于自来水和超纯水,而不同矿泉水生成的溴酸盐量也不同,证实了研究者所提出的水质不同能够导致臭氧氧化过程中溴酸盐生成量不同的观点^[11-13]。对于 3 种矿泉水,臭氧质量浓度 $\geq 0.4 \text{ mg/L}$,即 CT 值为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{min/L}$ 时溴酸盐的生成量均超过 $10 \mu\text{g/L}$ 的国标限量(图 4)。

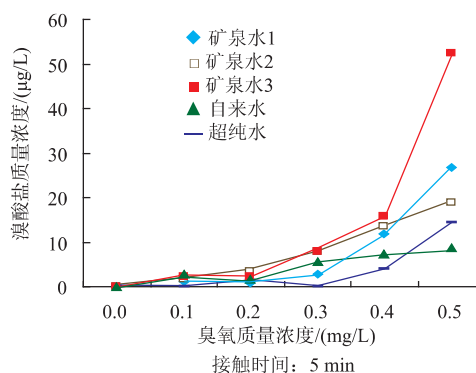


图 4 臭氧质量浓度对不同水中溴酸盐生成的影响

Fig. 4 Effect of ozone concentration on the bromate formation in various waters

2.4 臭氧氧化条件对自来水中溴酸盐生成的影响

如表 1 所示,含有 417.10 $\mu\text{g/L}$ 溴离子的自来水臭氧氧化过程中,随着 CT 值增大,溴酸盐生成量大幅增加。虽然 0.35 mg/L 臭氧作用 5 min 只生成 3.05 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐,但 0.32 mg/L 臭氧作用 10 min 时生成的溴酸盐即为 9.07 $\mu\text{g/L}$,接近国标限量 10 $\mu\text{g/L}$ 。尽管臭氧质量浓度只有 0.26 mg/L,当接触时间为 15 min 时溴酸盐生成量为 12.03 $\mu\text{g/L}$;当接触 20 min 时,溴酸盐生成量达到 21.51 $\mu\text{g/L}$ 。

表 1 臭氧氧化条件对自来水中溴酸盐生成的影响

Table 1 Effect of ozonation on the bromate formation in tap water

臭氧质量 浓度/(mg/L)	臭氧接触 时间/min	CT/ (mg·min/L)	溴酸盐生成 量/($\mu\text{g/L}$)
0.00	0	0.00	0.00
0.35	5	1.75	3.05
0.32	10	3.20	9.07
0.26	15	3.90	12.03
0.26	20	5.20	21.51

本研究结果显示,随着臭氧质量浓度增加,臭氧氧化过程中生成的溴酸盐量也增加。另外,如表 1 所示,CT 值的增大会导致溴酸盐生成量大幅增加。因此,企业生产过程中可以通过降低臭氧投加量或缩短臭氧作用时间的方式来控制溴酸盐的生成。但是臭氧消毒的目的是杀灭水中的致病菌,不能为了降低溴酸盐的生成而一味减少臭氧的投加量或缩短臭氧接触时间。Boulard 等认为,为了达到消毒目的,CT 值必须在 1.6 mg·min/L 以上,或者至少用

0.4 mg/L 臭氧作用 4 min。而本研究发现,用 0.4 mg/L 臭氧作用 5 min 时 3 种矿泉水中生成的溴酸盐量均超过 10 $\mu\text{g/L}$ 。结合臭氧对微生物的杀灭效果研究结果,对于矿泉水中的致病菌铜绿假单胞菌和粪链球菌,消毒过程中控制致病菌和溴酸盐的最佳臭氧质量浓度为 0.3~0.4 mg/L,臭氧接触时间小于 5 min^[14]。

3 结 语

本研究结果显示,随着臭氧质量浓度和溴离子质量浓度的增加,溴酸盐生成量增加;当臭氧质量浓度为 0.4 mg/L,臭氧作用时间为 5 min 时,添加溴离子的 3 种矿泉水中生成的溴酸盐量不同,但均大于 10 $\mu\text{g/L}$;CT 值增大导致溴酸盐生成量大幅增加。因此,可以通过降低臭氧质量浓度和溴离子质量浓度的方法减少臭氧消毒中溴酸盐的生成量。

溴酸盐的生成受臭氧氧化条件和饮用水水质影响^[11-13]。水温、pH、溴离子质量浓度、臭氧残留、接触时间以及臭氧质量浓度的提高均会导致溴酸盐生成量的增加,水中存在的有机物也会影响溴酸盐的形成^[10]。作者发现,相同臭氧质量浓度和相同臭氧接触时间,矿泉水中生成的溴酸盐量要高于自来水和超纯水,而不同矿泉水生成的溴酸盐量也不同。也就是说企业不同,其原水水质不同,相同溴酸盐控制技术其效果不同。因此,企业在生产过程中要基于本企业的水质情况,探索出最佳的臭氧氧化条件并结合其他处理方式进行消毒副产物溴酸盐的控制。

参考文献:

- [1] 王伟,蒋颂辉,朱惠刚,等. 溴酸盐的遗传毒性[J]. 环境与健康杂志,2003,20(3):137-138.
WANG Wei,JIANG Song-hui,ZHU Hui-gang,et al. Study on the genotoxicity of bromate [J]. *Journal of Environment and Health*,2003,20(3):137-138.(in Chinese)
- [2] Xie L,Shang C. A review on bromate occurrence and removal strategies in water supply [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*,2006(6):131-136.
- [3] 孟凡亚. 矿泉水及检验培养基国家标准制订的基础研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2007:31.
- [4] 岳银玲,李淑敏,应波,等. 超市中瓶装矿泉水溴酸盐含量的调查[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(6):677-678.
YUE Yin-ling,LI Shu-min,YING Bo,et al. Investigation of bromate in mineral water in the supermarket[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*,2006,16(6):677-678.(in Chinese)
- [5] 张书芳,叶冰,张丁,等. 瓶装饮用水溴酸盐含量调查[J]. 现代预防医学,2009,36(11):2149-2150.
ZHANG Shu-fang,YE Bing,ZHANG Ding,et al. Investigation of bromate in packaged drinking water [J]. *Modern Preventive Medicine*,2009,36(11):2149-2150.(in Chinese)

- [6] 张永清,吴清平,彭飞艇,等. 矿泉水中铜绿假单胞菌及溴酸盐污染情况分析[J]. 食品与生物技术学报,2012,31(10):1046-1047.
- ZHANG Yong-qing, WU Qing-ping, PENG Fei-ting, et al. Contamination of pseudomonas aeruginosa and bromate in mineral water[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(10):1046-1047. (in Chinese)
- [7] 吴清平,张永清,张菊梅,等. 臭氧灭菌机理及消毒副产物溴酸盐控制技术研究进展[J]. 饮料工业,2009(4):6-12.
- WU Qing-ping, ZHANG Yong-qing, ZHANG Ju-mei, et al. Advances in researches on ozone's bactericidal mechanism and control technologies for DBP bromate[J]. **The Beverage Industry**, 2009(4):6-12. (in Chinese)
- [8] 张永清,吴清平,张菊梅,等. 活性炭控制矿泉水中溴酸盐的选型及效果研究[J]. 食品工业科技,2011,32(4):65-67.
- ZHANG Yong-qing, WU Qing-ping, ZHANG Ju-mei, et al. Study on granular activated carbon selection and effect of controlling bromate in mineral water[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2011, 32(4):65-67. (in Chinese)
- [9] 李继,董文艺,贺彬,等. 臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响[J]. 中国给水排水,2005,21(4):1-4.
- LI Ji, DONG Wen-yi, HE Bin, et al. Influence of ozone dosing method on bromate production[J]. **China Water & Wastewater**, 2005, 21(4):1-4. (in Chinese)
- [10] Bouland Sandrine, Duguet Jean-Pierre, Montiel Antoine. Minimizing bromate concentration by controlling the ozone reaction time in a full-scale plant[J]. **Ozone: Science and Engineering**, 2004, 26(4):381-388.
- [11] Siddiqui Mohamed-s, Amy Gary-l. Factors affecting DBP formation during ozone bromate reactions[J]. **Journal American Water Works Association**, 1993, 85(1):63-72.
- [12] Song R, Minear R, Westerhoff P, et al. Bromate formation and control during water ozonation [J]. **Environmental Technology**, 1996, 17(8):861-868.
- [13] Krasner Stuart-w, Glaze William-h, Weinberg Howard-s, et al. Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide[J]. **Journal American Water Works Association**, 1993, 85(1):73-81.
- [14] 张永清. 包装饮用水臭氧灭菌机理及其消毒副产物溴酸盐控制技术研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2011:39.

科技信息

973 计划支持蔬菜基因组学研究取得重要进展

中国农业科学院蔬菜花卉研究所黄三文研究员的研究团队构建了包含 360 多万个位点的黄瓜全基因组遗传变异图谱,为全面了解黄瓜这一重要蔬菜作物的进化及多样性提供了新思路,并为全基因组设计育种打下了基础。

在 973 计划的支持下,中国农业科学院蔬菜花卉研究所黄三文研究员的研究团队构建了包含 360 多万个位点的黄瓜全基因组遗传变异图谱,为全面了解黄瓜这一重要蔬菜作物的进化及多样性提供了新思路,并为全基因组设计育种打下了基础。该研究成果于 10 月 21 日由《自然 遗传学》杂志在线发表。

黄瓜是最重要的蔬菜之一,相比其他园艺作物有着较小的基因组,因此常被用来作为研究植物或者蔬菜重要经济性状形成的重要模式系统。在该研究中,科研团队对 115 个黄瓜品系进行了重测序,并对一个野生黄瓜进行了从头测序。他们共发现 330 多万个单核苷酸多态性位点(SNPs),33 万多个小插入和删除,594 个获得/缺失变异。基于这些数据,研究人员构建了一个单核苷酸分辨率的黄瓜遗传变异图谱。利用该遗传变异图谱,科学家证实了黄瓜发源于印度,同时将控制叶片、果实大小以及苦味等性状的关键基因定位在了染色体上,为下一步利用这些重要蔬菜驯化基因打下了基础。

973 计划 2012 年设立重大项目“主要蔬菜重要品质性状形成的遗传机理与分子改良”,两年来在蔬菜重要性状形成方面取得一系列进展。黄瓜变异组图谱将进一步促进蔬菜作物生物学研究,为提高我国蔬菜育种的核心竞争力、促进民族种业的跨越性发展奠定了坚实基础。

[信息来源]科学技术部. 973 计划支持蔬菜基因组学研究取得重要进展 [EB/OL]. (2013-10-28). http://www.most.gov.cn/kjbgz/201310/t20131025_109982.htm.