

葛明明. 包装饮用水微生物及消毒副产物的控制与平衡[J]. 净水技术, 2024, 43(9): 44-53.

GE M M. Balance and control of microbials and disinfection byproducts in packaged drinking water[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(9): 44-53.

## 包装饮用水微生物及消毒副产物的控制与平衡

葛明明<sup>1,2,\*</sup>

(1. 苏州普滤得净化股份公司, 江苏苏州 215129; 2. 法国徒水研发中心, 法国萨瓦省 73100)

**摘要** 在包装饮用水生产中, 利用氯化手段灭菌消毒会产生三卤甲烷等有机消毒副产物, 而采用二氧化氯会导致亚氯酸盐等无机消毒副产物增加; 紫外线(UV)照射对水杀菌时会形成亚硝酸盐, 产品中加臭氧抑菌将增加溴酸盐风险。文章重点讨论各消毒杀菌手段对水体成分的影响, 研究消毒副产物之间的机理和转化关系; 采用消毒剂精准投加且无残留冲洗、UV照射剂量控制及硝酸盐安全界限、缩小臭氧作用时间等工艺改进方法, 从而降低消毒副产物的风险。对照欧盟控菌标准, 从尊重与保护水的天然特性和全过程卫生控制出发, 结合包装水工厂实操, 适度消毒, 平衡微生物控制与消毒副产物产生的关系。

**关键词** 三卤甲烷(THM) 二氧化氯(ClO<sub>2</sub>) 亚氯酸盐 臭氧 溴酸盐 紫外线照射 亚硝酸盐 微生物控制

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)09-0044-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.09.006

## Balance and Control of Microbials and Disinfection Byproducts in Packaged Drinking Water

GE Mingming<sup>1,2,\*</sup>

(1. Suzhou Purification Equipment Co., Ltd., Suzhou 215129, China;

2. Torrent Water R&D Center, Savoie 73100, France)

**Abstract** In the production of packaged drinking water, chlorination can produce organic disinfection byproducts (DBPs) such as trihalomethanes, while chlorine dioxide disinfection resulted in increasing the inorganic byproducts of chlorite by chlorination. Nitrite can be easily prominent when ultraviolet irradiation sterilizes water. Adding ozone in the product to inhibit bacteria increase bromate risk. In this paper, the effects of disinfection methods on water composition and the mechanism and transformation relationship between disinfection by-products are studied. Process improvement methods including precise disinfectant dosing, residual-free washing, UV irradiation dose control, nitrate safety limit, and reduction of ozone action time are used to eliminate the risks of disinfection byproducts. According to the European Union bacteria control standards, starting from respecting and protecting the natural characteristics of water and the whole process of sanitation control, combined with the actual case of good control of packaged WTPs, moderate disinfection, balance the relationship between microbial control and disinfection byproducts.

**Keywords** trihalomethane(THM) chlorine dioxide(ClO<sub>2</sub>) chlorite ozone bromate UV exposure nitrite microbial control

包装饮用水生产和产品的除菌与消毒主要采取截留、破灭和氧化等手段。截留包括降浊挡菌(如介质、滤芯过滤), 微滤膜(如膜孔径为 0.45、0.2、0.1

μm)和超滤膜的阻菌截留, 以及纳米通道膜除菌(如纳滤膜、反渗透膜)等, 截留绝大部分微生物, 包括热源、内毒素和病毒; 以破坏微生物细胞组织为特征的紫外线(UV)照射、超声波、等离子态灭菌等, 以及热法(热水/蒸汽)产品灭菌和系统消毒都有广泛应用; 在瓶装水产品中, 加入强氧化剂-臭氧达到抑菌的效果也被广泛应用; 在包装饮用水处理过程中及系统清洗消毒中, 采用氯化手段(氯胺、液氯、次氯酸钠等)经常能有效杀灭各种细菌以恢复较低的微生物水平。微生物以物理截留方法同样会产生设备和介质接触

[收稿日期] 2023-12-26

[基金项目] 政策引导类计划(国际科技合作)-企业海外研发机构建设项目(BZ2019049); 科技基础设施建设计划-工程技术研究中心(BM2018305); 苏州市科技计划项目-重点产业技术创新/重点研发产业化项目(SGC201804)

[通信作者] 葛明明(1965—), 男, 硕士, E-mail: pldgm@vip.163.com。

后自身微生物滋生的卫生问题,但微生物用破灭方法也存在副作用(不良物/辐射污染/能耗),而化学氧化除菌存在消毒副产物及作用遗物风险。

欧盟国家瓶装水标准对微生物的要求是从源头和全过程的严苛控制,以减少消毒剂的使用,从而最大程度避免了消毒副产物的产生。同时,欧盟标准对自然来源的原水,其成分、组分及稳定性等天然特性的保护,包括对已知的非有毒有害微生物的保留都有了更深刻的思考。当年我国矿泉水/包装饮用水标准中放弃总菌而改为控制有毒有害(或指示)菌指标,是对水天然特性的尊重与妥协。同样,面对并不完美各种杀菌消毒手段,减少处理和过度除菌行为,降低消毒副产物的风险,既要微生物持续可控又要兼顾降低消毒副产物的产生风险,给包装水行业提出了更高的要求。

## 1 氯化消毒与其有机消毒副产物

在包装水水处理过程中,特别是水源水微生物条件差时,氯化消毒手段一直以来都是一种常用的方法,用于确保包装饮用水的微生物安全。然而,氯化消毒并不是一种完全无害的方法,因为它可能导致有机消毒副产物的生成,其中一些可能对人体健康构成风险。

氯胺、液氯、次氯酸钠等氯化消毒过程中与水中有机物反应产生三氯甲烷(2B类致癌物)、三卤甲烷(THMs)(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和)、四氯化碳(2B类致癌物)、卤乙酸及卤代酚、卤乙腈、卤代酮类等含碳、含氮有机消毒副产物。

《食品安全国家标准 包装饮用水》(GB 19298—2014)<sup>[1]</sup>理化控制指标中对消毒剂和消毒副产物作了限定:余氯(游离氯)投加和残留在包装水水体中的质量浓度 $\leq 0.05$  mg/L;消毒副产物三氯甲烷质量浓度 $\leq 0.02$  mg/L,四氯化碳质量浓度 $\leq 0.002$  mg/L。

欧盟指令中对瓶装水及天然矿泉水的氯化手段后有机消毒副产物残留作了较为细致的规定<sup>[2-3]</sup>: THMs(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和)质量浓度 $\leq 5$   $\mu\text{g/L}$ (婴幼儿消费用矿泉水)、质量浓度 $\leq 100$   $\mu\text{g/L}$ (泉水)<sup>[4]</sup>;二氯甲烷质量浓度 $\leq 3$   $\mu\text{g/L}$ (天然矿泉水中为不得检出<sup>[5]</sup>);三溴甲烷质量浓度 $\leq 1$   $\mu\text{g/L}$ <sup>[6]</sup>;四氯化碳质量浓度

$\leq 2$   $\mu\text{g/L}$ 、氯乙烯质量浓度 $\leq 0.5$   $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙烯质量浓度 $\leq 2$   $\mu\text{g/L}$ 。

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)<sup>[7]</sup>则规定了余氯的使用和多种相关有机消毒副产物的限量,余氯的投加和残留在水体中的浓度:与水接触时间 $\geq 30$  min,出厂水和末梢水限值 $\leq 2$  mg/L;出厂水余量 $\geq 0.3$  mg/L,末梢水余量 $\geq 0.05$  mg/L。GB 5749—2022中分别规定了三氯甲烷、THMs、四氯化碳(扩展指标)、二氯乙酸/三氯乙酸/碘乙酸、氯乙烯/三氯乙烯、2,4,6-三氯酚、三氯乙醛、氯化氰、卤乙腈、卤代酮类等含碳、含氮有机消毒副产物限值。

鉴于氯投加的不稳定性、氯化有机消毒副产物的“三致性”和高检出机率,GB 19298—2014<sup>[1]</sup>中未列氯化除菌为允许方法,完全不支持为产品控菌的直接投加。即便在消毒过程中也需控制投加后游离氯的残留质量浓度( $\leq 0.05$  mg/L)而慎用氯化手段,通过实时监控指标,加强水系统在线清洗的防混能力,使消毒剂不残留,彻底洗净,以保证包装饮用水中氯化消毒手段在清洗消毒时产生有机消毒副产物可控。

## 2 二氧化氯与其无机消毒副产物

利用二氧化氯对水体进行消毒,是包装饮用水行业经常采用的方法,它可以大大减少形成有机消毒副产物的风险,但过程中同样会产生亚氯酸盐、氯酸盐等无机消毒副产物,亚氯酸盐被世界卫生组织认定为致癌物、氯酸盐为中等毒性化合物。包装饮用水采用二氧化氯消毒时,二氧化氯、亚氯酸盐、氯酸盐是必须关注的控制指标。

二氧化氯被认为是新型有效更安全的消毒剂,有强氧化作用;持续消毒杀菌除病毒、除臭特性明显,不受氨/碱性环境影响,很少产生氯化有机消毒副产物,如减少THMs形成。二氧化氯作用时产生亚氯酸盐+氯酸盐的无机消毒副产物;与氯复合消毒时,氯酸盐转化率更高,有溢出风险。GB 5749—2022<sup>[7]</sup>规定了二氧化氯作为消毒投入剂的投入浓度、接触时间和残留浓度要求:规定出厂水余量 $\geq 0.1$  mg/L,与水接触时间 $\geq 10$  min,出厂水和末梢水限值 $\leq 0.8$  mg/L,末梢水余量 $\geq 0.02$  mg/L。二氧化氯作为杀菌消毒剂在包装水产品中不直接投加,表1的试验数据表明,使用中二氧化氯控制质量浓度在0.2 mg/L以下的,其消毒副产物是安全的。

亚氯酸盐被世界卫生组织认定为致癌物。GB

5749—2022<sup>[7]</sup>规定仅在用二氧化氯消毒时检测亚氯酸盐,其限值 $\leq 0.7$  mg/L,欧洲指令(欧盟规范和条例)净化处理的瓶装水亚氯酸盐质量浓度 $\leq 0.2$  mg/L<sup>[4]</sup>、婴幼儿消费用天然矿泉水中亚氯酸盐质量浓度 $\leq 0.1$  mg/L<sup>[2]</sup>。亚氯酸盐在我国的包装饮用水/矿泉水国标中还未做出规定,基于生产工厂的消毒采用二氧化氯逐渐增多(替代其他氯系消毒剂),其主要无机消毒物亚氯酸盐理应受到重点关注,限值宜需在0.2 mg/L以下才相对安全(表2)。

氯酸盐被世界卫生组织认定为中等毒性化合物。GB 5749—2022<sup>[7]</sup>规定对水体作二氧化氯在与氯复合消毒时需检测氯酸盐,限值为小于0.7 mg/L。可能是二氧化氯在瓶装水产品中不允许直接加入或是以前发生超标危害几率小等原因,欧盟瓶装水和我国包装水/矿泉水标准都未对氯酸盐进行限制,但包装水生产企业在使用了二氧化氯消毒剂时(不论消毒清洗时,还是直接投加在产品中),就必须及时检测氯酸盐的含量,特别是水源水以含氯城市管网自来水为原料生产包装饮用水时,以及水处理过程中有加氯杀菌工艺(如超滤化洗)时,氯酸盐是极易突破限值(0.7 mg/L)。

研究使用二氧化氯杀菌后产生亚氯酸盐和氯酸盐无机消毒副产物的机理和转化率,对包装水工厂有重要的指导意义;亚氯酸盐、氯酸盐指标溢出风险主要源于二氧化氯的强氧化剂使用浓度以及水体天然有机物的浓度。试验表明:荷兰某品牌的二氧化氯在测试使用条件下,1 mg/L 二氧化氯转化20%氯酸盐,1 mg/L 二氧化氯转化亚氯酸盐为0.46%的转化率,试验结果如表1所示。

表1 样本水质下二氧化氯投加浓度与亚氯酸盐、氯酸盐含量关系(单位:mg/L)

Tab.1 Relationship between Chlorine Dioxide Dosage Concentration and Chlorite/Chlorate Content (Unit: mg/L)

二氧化氯	氯酸盐	亚氯酸盐
0.2	0.052	0.0009
0.5	0.098	0.0027
1.0	0.200	0.0046
1.5	0.290	0.0076
2.0	0.410	0.0081
5.0	1.050	0.0190
10.0	2.150	0.0320
20.0	4.440	0.0630
30.0	6.480	0.1070

李雨婷等<sup>[8]</sup>研究结果表明,投加0.2 mg/L 二氧化氯作为补充消毒剂时,二次供水的微生物指标可以满足水质的要求;降低二氧化氯投量、减少生活给水水力停留时间和生活热水的加热时间、控制二次供水的COD<sub>Mn</sub>含量和pH,可有效降低亚氯酸盐的生成量。与其二氧化氯与氯酸盐、亚氯酸盐转化率与条件下,试验结果基本一致。表1显示,在包装饮用水使用二氧化氯消毒实践中,氯酸盐超标概率要远高于亚氯酸盐的几率,因此,考察氯酸盐指标尤为重要。

二氧化氯、亚氯酸盐/氯酸盐控制对策:包装水产品中是不支持二氧化氯在终端产品中直接投加的,在消毒过程中二氧化氯的使用需先进行工厂水质、水量和时间条件下的对氯酸盐、亚氯酸盐转化率测定试验。控制二氧化氯质量浓度不大于0.2 mg/L,加强投加规程管理;监测投加点水体的余氯浓度,更应关注氯酸盐浓度的增加。作用时,加强各使用点不同流量和作用时间的二氧化氯、亚氯酸盐、氯酸盐的检测。完善作用后微生物滋长时间和条件的例证总结和验证,严格遵循规程与手册。用过滤、吸附、膜、臭氧等手段降低水体有机前体物含量水平(酮、醛、羧基和总有机碳),以降低亚氯酸盐和氯酸盐的无机副产物转化几率。

### 3 消毒及消毒副产物的标准限值和规定

比较国际主要标准下的瓶装水对消毒及消毒副产物的标准限值和规定,表2列举了欧盟瓶装水(婴幼儿消费用天然矿泉水、天然矿泉水、泉水和净化处理水的瓶装水)、国际食品标准中的天然矿泉水、我国的生活饮用水、包装饮用水和饮用天然矿泉水的标准。

欧盟瓶装水标准关注了8项与氯系消毒有关的消毒副产物指标,比我国的包装水和矿泉水国标控制范围更大。而这些消毒副产物指标限值除四氯化碳外几乎都严于我国的包装饮用水,也大大严于我国的生活饮用水标准。这都表明了对瓶装水的氯系消毒手段,需要用更谨慎的态度和更严苛的监测。

### 4 臭氧与溴酸盐及甲醛

臭氧是包装水产品抑菌和消毒的重要手段,利用臭氧的强氧化能力,对几乎所有的细菌、病毒、真菌及原虫、卵囊都具有明显的灭活效果,而且作用产物为水和氧,所以广被推崇。臭氧在有机水体或溴

表 2 各标准下的氯系消毒有关的消毒副产物指标  
Tab. 2 Indices of DBPs Related to Chlorine Based Disinfection under Each Standard

指标	化学式	单位	欧盟关于天然矿泉水的婴幼儿标准 <sup>[2]</sup>	欧盟标准天然矿泉水 <sup>[2]</sup>	欧盟标准关于泉水或净化处理水 <sup>[2,4]</sup>		国际标准 GB 关于天然矿泉水 <sup>[5]</sup>	GB 19298—2014 <sup>[1]</sup>	GB 5749—2022 <sup>[7]</sup>	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018) <sup>[9]</sup>	备注
					泉水	净化处理水					
三氯甲烷	CHCl <sub>3</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	20	60	-	-
一氯二溴甲烷	CHBr <sub>2</sub> Cl	μg/L	-	-	-	-	-	-	100	-	-
二氯一溴甲烷	CHBrCl <sub>2</sub>	μg/L	-	-	-	-	-	-	60	-	-
三溴甲烷	CHBr <sub>3</sub>	μg/L	1*	1*	1*	-	-	-	100	-	欧盟指令 <sup>[6]</sup>
THMs	-	μg/L	5*	-	100*	-	-	-	-	该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比例之和不超过 1	适用于:三氯甲烷、三溴甲烷、二溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷
二氯甲烷*	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	μg/L	3	-	3	-	不得检出	-	20	-	1,2-二氯甲烷
四氯化碳	CCl <sub>4</sub>	μg/L	2	-	10	-	-	2	2*	-	生活饮用水的扩展指标
氯乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	μg/L	0.5	-	0.5	-	-	-	1*	-	从前版标准 5 μg/L 降到 1 μg/L
三氯乙烯	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	μg/L	2	-	-	-	-	-	20*	-	从前版标准 5 μg/L 升高到 20 μg/L
氯酸盐	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	-	-	-	-	-	-	0.7*	-	使用复合二氧化氯消毒时
亚氯酸盐	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0.1	-	-	-	0.2	-	0.7*	-	使用二氧化氯消毒时

离子浓度较高水体中也存在消毒副产物析出的风险,有机副产物的典型代表为甲醛(1类致癌物),无机的是溴酸盐(2B级潜在致癌物),在包装饮用水中溴酸盐突出常有发生。臭氧、溴离子、溴酸盐、甲醛等成为瓶装水消毒的关键指标。

#### 4.1 臭氧投加浓度及各标准的规定

GB 5749—2022<sup>[7]</sup>中明确了 0.02~0.30 mg/L 出水臭氧残留和使用要求,与水接触时间 ≤ 12 min,出厂水和末端水 ≤ 0.3 mg/L,末端水余量 ≥ 0.02 mg/L。欧盟指令<sup>[6]</sup>对瓶装水臭氧投加质量浓

度有明确规定,不得大于 0.05 mg/L。我国 GB 19298—2014<sup>[1]</sup>并未对产品或消毒过程中使用臭氧浓度和用法做出规定,行业内为保证抑菌的有效性和防止溴酸盐溢出超标,在饮用天然矿泉水和天然泉水型的包装饮用水中臭氧加入量普遍在 0.05~0.20 mg/L,纯净水类一般臭氧投加量更大,都在 0.2~0.5 mg/L。

#### 4.2 甲醛及控制

在臭氧制水工艺下(特别是采用臭氧+活性炭粉末的高级氧化工艺时),有机消毒副产物的代表

是甲醛。在世界卫生组织《国际卫生条例(2005)》里规定了饮用水里甲醛允许质量浓度不得超过 2.6 mg/L,在 GB 5749—2022 里规定了不得高于 0.9 mg/L。包装饮用水水源水通常较为优质,采用过程加入高浓度臭氧的机会不多,甲醛限值被忽略,但在有机物含量较高水体采用了较高浓度的臭氧,就必须警惕甲醛指标了。

臭氧作用水体下甲醛形成率:10~40  $\mu\text{g/L}$  的臭氧与水体中的天然有机物在受不同条件下使甲醛升高<sup>[10]</sup>。试验表明,如果饮用水中有 0~24  $\mu\text{g/L}$  的甲醛,煮沸后 18~73  $\mu\text{g/L}$ ,臭氧后 10~110  $\mu\text{g/L}$ ,煮沸后 21~243  $\mu\text{g/L}$  显著增加<sup>[10]</sup>。所以包装水在直

接使用臭氧并含有对水体进行加热的工艺时,就需要关注甲醛的含量变化,特别是近几年比较火的凉白开等采用热灭菌工艺的包装水产品,建议内控增加对甲醛的监测。

#### 4.3 溴酸盐及各标准下的限值

溴酸盐是水体中的溴离子在一定条件下被臭氧一步步氧化形成的无机消毒副产物。国际卫生组织将溴酸盐列为 2B 级潜在致癌物质。在欧盟瓶装矿泉水、泉水、婴幼儿矿泉水产品标准中规定溴酸盐含量小于 3  $\mu\text{g/L}$ <sup>[6]</sup>。在世界卫生组织、我国生活饮用水和包装饮用水及矿泉水标准中,溴酸盐限值都为 10  $\mu\text{g/L}$ (表 3)。

表 3 各标准下的臭氧及相关副产物的限值

Tab. 3 Limit Values for Ozone and Related DBPs under Each Standard

指标	化学式	单位	婴幼儿天然矿泉水欧标 <sup>[6]</sup>	欧盟标准-天然矿泉水 <sup>[6]</sup>	欧盟标准-泉水 <sup>[6]</sup> 或净化处理水 <sup>[4]</sup>	国际食品标准-天然矿泉水 <sup>[5]</sup>	GB 19298—2014 <sup>[1]</sup>	GB 5749—2022 <sup>[7]</sup>	GB 8537—2018 <sup>[9]</sup>	备注
水处理残留非溶解性臭氧使用	O <sub>3</sub>	$\mu\text{g/L}$	-	50	50	-	-	20~300	-	-
溴酸盐	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\mu\text{g/L}$	3	3	3	-	10	10	10	-
甲醛	CH <sub>2</sub> O	$\text{mg/L}$	-	-	-	-	-	0.9 <sup>*</sup>	-	使用臭氧时,采用附录 A 指标

#### 4.4 溴酸盐控制对策研究与实践

研究<sup>[11]</sup>表明,溴离子生成溴酸盐的机理相当复杂,受许多条件影响。影响溴酸盐生成的因素主要有水中溴离子、臭氧投量、pH、碱度、温度、天然有机物、反应时间等。要控制溴酸盐形成,对于崇尚天然和只允许物理处理方法而言的包装饮用水、矿泉水行业而言,改变水的 pH、碱度等方法基本不可取,只能多从减少水中溴离子和有机物含量、控制臭氧投量浓度以及缩短和控制反应时间等方面入手。

提高整个生产过程的卫生水平,少用或不使用臭氧;提升整个系统的卫生等级和管理水平,不使用臭氧,保证产品微生物指标持续稳定,包装水控制微生物、减少产品臭氧抑菌依赖、从而杜绝溴酸盐,应该成为行业最主要的方向。整个系统的卫生包括水源保护和卫生防护、取水收集、水源输送、工厂水处理各个环节的卫生。以各处理环节不增加微生物负担或能够有效恢复微生物状态为准绳。

典型的代表就是某集团的矿泉水工厂。无臭氧

运行 9 年的矿泉水工厂,产品微生物指标持续稳定;从涌泉密闭收集、水源重重卫生防护,到水源-工厂-产品的全过程高等级卫生处理装备,包括所有装备的可清洁和卫生性,以及严苛品控维运管理能力。某水厂全控菌表现有力地说明了在整个系统的严苛卫生装备和管理下,是可以做到产品无臭氧且微生物持续稳定控制的。

高臭氧浓度(有更高杀菌效果)下的低溴酸盐析出技术是包装水微生物-臭氧-溴酸盐控制对策的另外一个硬手段。采用臭氧加入与溴酸盐控制技术手段,达到较高臭氧浓度、有更高杀菌效果下的低溴酸盐析出;包括用反渗透或纳滤等方法降低或控制溴离子质量浓度(50  $\mu\text{g/L}$  以下);改进臭氧混合方式(改变文丘里臭氧加入为臭氧混合塔均匀加入方式)让臭氧在水体里更均匀,达到微生物控制效果;用臭氧-溴酸盐转换能理论(臭氧浓度与接触时间乘积)尽量压缩水体接触臭氧的时间,以获得较高臭氧浓度下的较低溴酸盐形成条件;改进臭氧在线检测与臭氧发生机的联动灵敏性,选用“无级

变速”的臭氧机精准控制臭氧加入浓度;在恒流灌装环节,回水运用高照射强度 UV 破臭氧技术,避免臭氧积累和波动,以控制溴酸盐的形成。这些手段运用在国内一些包装饮用水企业里,都有很好的效果。

## 5 UV 消毒及副产物

### 5.1 UV 消毒杀菌原理与不足

100~400 nm 波长 UV 辐射对水中微生物、病毒、细胞壁等生物大分子直接崩坏,杀菌除臭和净化水质,它是一种物理杀菌、光催化降解、光化学氧化/还原达到除菌的方法。UV 杀菌的持续性和彻底性不够,经常会有菌修复复活,需有 0.45/0.20/0.10 μm 的除菌膜滤器配合滤掉被破坏的细菌“尸体”。UV 对水体浑浊度要求高,有粒子阻挡照射时,杀菌效果就差。水体硬度高时,石英灯管和水流套管腔受热结垢风险大,需用自动电刷擦洗,不然很快会影

响杀菌照射效果。大功率或者反复照射于硝酸根较高水体,易使亚硝酸盐升高。

### 5.2 UV 杀菌与亚硝酸盐增加

亚硝酸盐增生风险来自于 UV 照射,短波长的 UVC 激发硝酸盐的光解反应,大剂量或往复多道照射灭菌易导致硝酸盐转变成亚硝酸盐,导致亚硝酸盐的增加。Torrent 实验室证实:254 nm,80 mJ/cm<sup>2</sup> UV 对含有 4 mg/L 硝酸盐水体连续循环照射 4 h,亚硝酸盐平均值从 2.2 μg/L 升高到 24.0 μg/L,升高 10.1 倍,循环间隙照射 1 h 轮空 3 h,亚硝酸盐仍然增加了 4.5 倍。这与包装水行业中多个工厂重复 UV 照射引起亚硝酸盐增加案例吻合。

亚硝酸盐被国际是认定是 2A 类致癌物,各标准对亚硝酸盐和硝酸盐有不尽相同的指标要求(表 4),强调根据这些标准制定水处理中 UV 的使用方案,以保障水质安全。

表 4 硝酸盐和亚硝酸盐在各饮水标准中的指标(单位:mg/L)

Tab. 4 Indices of Nitrate and Nitrite in Each Drinking Water Standard (Unit:mg/L)

指标	化学式	国际食品标准-天然矿泉水 CODEX STAN108 <sup>[5]</sup>	欧盟婴幼儿标准-天然矿泉水 <sup>[2]</sup>	欧盟标准-天然矿泉水 <sup>[2]</sup>	欧盟标准-泉水或净化处理水 <sup>[4]</sup>	GB 19298—2014 <sup>[1]</sup>	GB 5749—2006	GB 5749—2022 <sup>[7]</sup>	GB 8537—2018 <sup>[9]</sup>
硝酸盐	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	10	50	50	-	10/20 地下水	10	45
亚硝酸盐	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.05	0.1	0.1	0.005	1	1	0.1

大剂量反复 UV 照射,硝酸盐向亚硝酸盐转换。UV 剂量、硝酸盐、亚硝酸盐是瓶装水重要指标。为防止亚硝酸盐增加的危害,可采取降低水中硝酸盐含量、减少 UV 照射剂量、避免多次持续照射等方法。此外,二氧化氯或臭氧的应用也是有效的预防措施。但这些方法有过度去离子纯化而有悖于水的常量元素天然特性的问题,给回收节水工艺带来挑战,也存在对水体重复循环过度消杀的问题。

### 5.3 修正包装水亚硝酸盐限值指标的意义

亚硝酸盐指标在 GB 19298—2014<sup>[1]</sup> 的现标准是 GB 5749—2022<sup>[7]</sup> 的 1/200,是矿泉水 GB 8537—2018<sup>[9]</sup> 的 1/20,亚硝酸盐指标最为严苛。根据国际标准和我国对亚硝酸盐的最新风险评估,食品安全包装水中亚硝酸盐新标准有望放松到 50~100 μg/L,这不仅是基于食品安全有害元素的风险评估得出的结论,也是有利于走出 UV 使用误区,倡导不过度、不重复灭菌,也利于水的循环利用。

### 5.4 水厂使用 UV 实操

UV 在包装饮用水制水系统的应用:多家进口 UV 设备厂家宣称 253.4 nm 的低压汞灯,38 mJ/cm<sup>2</sup> 剂量的照射,号称对隐孢子有 4log 的灭杀率。中压 UV 设备波长范围更宽,杀菌更广谱,功率及处理量更大。用于消毒时,照射剂量在 40~80、80~150 mJ/cm<sup>2</sup>;在破臭氧时,照射剂量≥180 mJ/cm<sup>2</sup>。

关注硝酸盐-亚硝酸盐指标:当水体硝酸盐≤0.25 mg/L、未检出亚硝酸盐(通常<3.3 μg/L 的检出限)时,可选择大剂量 UV 和回流节水工艺;当水体硝酸盐>10 mg/L 时,慎用 UV 工艺;如果水体本身就亚硝酸盐有检出的,不宜先考虑采用 UV 的杀菌消毒手段。某公司在水处理技术和工艺中对 UV 的使用就有明确的规定,且收到很好的成效。

选择好 UV 杀菌设备:慎选中压 UV,特别在地下水源硝酸盐相对高的情形下;调整 UV 剂量,用于消毒杀菌时不超过 150 mJ/cm<sup>2</sup>;通常在灯管寿命期内消毒选择剂量大于 80 mJ/cm<sup>2</sup>;验证 UV 杀菌效果

(如 DVGW 认证)目标菌、流量及去除率。

监测 UV 后的灭菌与亚硝酸盐指标;验证运行流量下的杀菌效率,同时监测亚硝酸盐的析出情况,调整照射剂量,固化运行参数。增加 0.45/0.2  $\mu\text{m}$  除菌屏障,杜绝细菌自修复。在亚硝酸盐超标又不得不使用 UV 时,加入后端再氧化手段消除超标隐患。

## 6 持续控制有毒有害微生物

所有消毒灭菌的手段都源于包装水对有毒有害微生物的控制。解读欧盟瓶装水在有毒有害微生物的控制要求及指标,可以看出对有毒有害微生物或指示性微生物种类控制得全面而仔细(表 5),大肠菌群、肠球菌、孢子和亚硫酸盐还原菌、铜绿假单胞菌、需氧菌(20~22  $^{\circ}\text{C}$  或 37  $^{\circ}\text{C}$ )、病原菌(如孢子虫、鞭毛虫、军团菌、嗜肺性军团杆菌)均为 0 或不得检出,多于我国的包装水和矿泉水对微生物菌类控制要求。大肠杆菌/大肠菌群为 0 的单位为 250 mL 中,而非我国的 100 mL 水样中检得,要求更严。欧

盟瓶装水标准对微生物的控制要求除需氧菌有不同外,产品和水源都是要求共同控制和符合要求的,对水源微生物控制与保持要求显然更为严苛,体现了源头控菌的理念。对铜绿假单胞菌检测频率要求“样品在 25  $^{\circ}\text{C}$  保存条件下每天至少检测 3 次”要严于我国的包装水和矿泉水要求。对于不得检出的病原菌,如孢子虫、鞭毛虫、军团菌、嗜肺性军团杆菌等,欧盟更是不仅对水源和产品有要求,更对每个过滤体积包括所有容器(水箱和过滤器)和所有处理设备(包括膜系统和任何过水设备)都有明确的不得检出的明确要求。

通过向欧盟瓶装矿泉水标准对微生物的细致控制学习,不难发现欧盟国家对瓶装水的微生物要求是从源头和全过程的严苛控制,减少了消毒剂的使用,也最大程度避免了消毒副产物的产生。同时也鼓励对水的天然特性的保护,包括对已知的非有毒有害微生物的保留。

表 5 各标准下的微生物控制指标和要求

Tab. 5 Microbial Control Indices and Requirements under Each Standard

指标	单位	国际食品标准-天然矿泉水 <sup>[5]</sup>	欧盟婴幼儿标准天然矿泉水最大允许量 <sup>[2]</sup>	欧盟标准-天然矿泉水 <sup>[2]</sup>	GB 19298—2014 <sup>[1]</sup>	GB 5749—2022 <sup>[7]</sup>	GB 8537—2018 <sup>[9]</sup>	备注
大肠杆菌/大肠菌群	个/(250 mL)	0	0*	0*	0	不得检出	0	适用于原水和瓶装水
链球菌	个/(250 mL)	0	-	-	-	-	0	
肠球菌	个/(250 mL)	-	0*	0*	-	不应检出		适用于原水和瓶装水
孢子和亚硫酸盐还原菌	个/(250 mL)	<2	0*	0*	-	-		适用于原水和瓶装水
铜绿假单胞菌	个/(250 mL)	<2	0*	0*	0	-	0	适用于原水和瓶装水;样品在 25 $^{\circ}\text{C}$ 保存条件下,每天至少检测 3 次
产气荚膜梭菌	CFU/(100 mL)	-	-	-	-	不应检出	0	-
大肠埃希氏菌	MPN/(100 mL) 或 CFU/(100 mL)	-	-	-	-	不得检出	-	-
菌落总数	CFU/(100 mL)	-	-	-	-	100	-	-
需氧菌 20~22 $^{\circ}\text{C}$	个/mL	-	0*	20*	-	-	-	适用于原水
	个/mL	-	100*	100*	-	-	-	适用于瓶装水(灌装后至少 12 h)
需氧菌 37 $^{\circ}\text{C}$	个/mL	-	0*	5*	-	-	-	适用于原水

(续表5)

指标	单位	国际食品标准-天然矿泉水 <sup>[5]</sup>	欧盟婴幼儿标准天然矿泉水最大允许量 <sup>[2]</sup>	欧盟标准-天然矿泉水 <sup>[2]</sup>	GB 19298—2014 <sup>[1]</sup>	GB 5749—2022 <sup>[7]</sup>	GB 8537—2018 <sup>[9]</sup>	备注
	个/mL	-	100*	20*	-	-	-	适用于瓶装水(灌装后至少12 h)
原菌,如孢子虫、鞭毛虫、军团菌、嗜肺性军团病杆菌	每个过滤体积(依据标准方法)	-	不得检出*	不得检出*	-	孢子虫<1个/(10 L), 鞭毛虫<1个/(10 L)	-	适用于原水和瓶装水
细菌总项	项	2	>9	>9	2	6	4	-

## 7 实践与建议

面对自然界的水,以尊重和敬畏之心,尽力保留水中天然组分和状态,包括天然微生物。当包装水面临复杂水体的水源,如市政管网末端的浑浊度、消毒副产物的不稳定,地表水水系的浑浊度、有机物、微生物波动,以及地下水中某些浓度较高离子及地质周期性波动等,其微生物控制和处理的方向应该集中在控制水源微生物、任何处理工艺方法以不增加系统微生物水平为准绳、增加彻底在线清洗环节、减少使用化学消杀,持续有效控制微生物。

### 7.1 控制来源

包装水水源除了采用市政管网自来水做水源通常制作纯净水外,多数是来自地下水和地表泉水。在天然水体(地下水、地表泉水)的钻井或收集获取中,封堵微生物不良或受影响的水层的卫生防护、获取地下水层,在水源的卫生防护、密闭卫生获取上应该更加关注与投入。对封闭条件较好的地下水水源应严格密闭,严防地表水或浅层地下水被混入与污染,打井分层封堵及卫生获取地下水的方法<sup>[12-13]</sup>在某些矿泉水企业有很好的运用,水质稳定性及微生物持续可控表现良好。对封闭条件差的地下水(补给来源多样复杂)或地表水水源,应加强围堰和取水卫生隔离<sup>[14]</sup>、打井取水做好不良水层密封工作<sup>[13]</sup>,最大程度减少地表水渗入等人为干扰。

### 7.2 尽简处理

水处理工艺采用短流程,处理过程需保护水体天然元素和组分特征,尽量选择过滤和非接触式等物理方法,特别是尽量杜绝化学加入,包括混凝剂、消毒剂及用于膜保护的絮凝剂等。某山泉的各个工厂中,在使用纳滤或反渗透膜系统中就摒弃使用阻垢剂等所有化学药剂添加,即便牺牲一些膜的使用

年限,用优化膜系统工况设计来延长膜寿命,坚持不使用化学药剂,保证食品安全卫生特性。

某品牌在广州惠山的矿泉水厂,在水源严苛的封闭采集下,水处理主流程只采用了10 μm-1 μm-0.2 μm的3级滤芯过滤的极简短流程工艺,配合完整在线清洗系统,达到很好的效果。短流程、少环节利于控制微生物滋生,减少了消毒剂的使用。同时最大程度保护了水源的天然禀赋水质特征。

### 7.3 自身卫生

任何处理工艺设备或介质以不增加系统微生物负担为准绳,聚焦各环节和自身装备的微生物滋生情况,从设备本身的卫生学要求入手,采取如材质无析出、介质有卫生认证、结构无死角、少盲管、无积液等措施,确保工艺设备的自身卫生。所有工艺设备要能很好地承受各种清洗液(包括85℃热水)的冲击,做到无析出物质、无残留积液。

水系统中对水箱、过滤器、膜管(膜容器)<sup>[15]</sup>和管道等都需达到有效的卫生要求,采用能通过完整性检测的滤芯过滤器<sup>[16]</sup>、耐热水型反渗透或纳滤膜系统<sup>[17]</sup>等,使处理系统的每个设备本身达到卫生、以不增加微生物或微生物滋生后通过清洗可有效清除为目标。

### 7.4 彻底清洗

建立功能完整的在线清洗清洁 CIP (clean in place) 站:包括酸碱罐、消毒液罐及热水罐及各独立转换回路装置<sup>[18]</sup>及控制的 CIP 站系统,满足系统除垢或破坏生物膜的各种清洗要求。

CIP 系统全面覆盖:用深入到各处理环节(包括取水、输送和水处理)和完整系统流经的在线清洗 CIP 系统,实现全系统清洁;水处理系统清洗频率不同的设备要与 CIP 站独立组网,做到独立循环

清洗<sup>[19]</sup>。

包装水企业生产实践中,让水系统设备具有能胜任热灭菌的能力,采用 85 °C 热水清洗消毒的方法,廉价而有效,又可减少化学药剂的使用。

CIP 过程中防止消毒液串混,特别是防止消毒液与产品水的串混也是特别需要关注,通过在 CIP 系统管道接入水系统的各个接入/接出点的防混技术<sup>[20]</sup>装置,实现充分隔离且无消毒残留,可以很好避免串混事故发生。

得益于以上的全面而严格 CIP 系统的在线清洗清洁,某些知名品牌的瓶装水水系统和产品已完全实现了充分彻底的清洗恢复,微生物状态始终稳定可控。

## 7.5 适度抑菌

包装水有了源头控制、短流程卫生级设备、可清洗恢复等这些抑制微生物滋生的方案,水处理工艺流程中就可减少杀菌手段或减轻灭菌强度。在多数以 UV 和臭氧为主的控菌工艺中,减少氧化还原等重复杀菌环节,减少臭氧等强氧化剂(浓度和接触时间)的使用<sup>[21-22]</sup>,仔细分析评价与其相关消毒副产物形成要素元素指标,顾及消毒副产物转化率峰值,就能消毒适度,进而实现或接近包装水终端产品端无臭氧化。

## 7.6 卫生维运

以稳定微生物指标为重点的包装水工厂水系统维护运行,根据水质变化制定清洗频率和验证清洗效果,并成为维运程序和准则。严格控菌规程,工厂的生产过程执行严苛卫生管理并持之以恒。这也是包装水工厂能够全过程卫生管控、适度灭菌、降低消毒副产物风险、持续稳定产品微生物指标的重要环节。

## 8 结论

(1)包装饮用水使用氯化手段灭菌消毒产生 THMs 等有机消毒副产物,用精准余氯投加且无残留冲洗消除风险。使用二氧化氯会导致氯酸盐、亚氯酸盐等无机消毒副产物增加,0.2 mg/L 二氧化氯的使用才较安全。

(2)产品中加臭氧抑菌将增加溴酸盐风险,采用压缩臭氧作用时间等手段,可实现在相对高浓度臭氧下溴酸盐指标控制在安全范围内。

(3)对水体杀菌采用反复和大剂量的 UV 照射

时,亚硝酸盐指标极易超出包装水现有标准。水中硝酸盐质量浓度在 0.25 mg/L 下,UV 照射的使用剂量才不受限。

(4)包装饮用水生产中,采取源头控制、检讨每个过流环节或过滤体积卫生状态、强化在线清洗控菌手段恢复原先卫生状态等全过程卫生控制方法,实现不过度消毒,降低消毒副产物产生,达到微生物及消毒副产物持续有效控制与平衡。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 包装饮用水: GB 19298—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Bottled water for drinking: GB 19298—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [2] Council of the European Union. Council directive 80/777/EEC of 15 July 1980 on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral waters[R/OL]. (2009-07-15) [2023-12-26]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1980/777/oj>.
- [3] Council of the European Union. Directive 2009/54 - Exploitation and marketing of natural mineral waters (Recast) [R/OL]. (2016-04-12) [2023-12-26]. [https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j4nvk6yhcbpeywk\\_j9vvik7m1c3gyxp/vitgbgir1bzl](https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j4nvk6yhcbpeywk_j9vvik7m1c3gyxp/vitgbgir1bzl).
- [4] Council of the European Union. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption [R/OL]. (2023-01-12) [2023-12-26]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj>.
- [5] Codex Alimentarius Commission. Codex standard for natural mineral waters: CODEX STAN 108—1981 [S/OL]. (2013-07-16) [2023-12-26]. [https://www.fao.org/input/download/standards/223/CXS\\_108e.pdf](https://www.fao.org/input/download/standards/223/CXS_108e.pdf).
- [6] Council of the European Union. Commission directive 2003/40/EC of 16 May 2003 establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters [R/OL]. (2003-05-22) [2023-12-26]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2003/40/oj>.
- [7] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [8] 李雨婷, 李星, 杨艳玲, 等. 二次供水系统中亚氯酸盐生成

- 的影响因素[J]. 净水技术, 2017, 36(7): 13-19, 26.
- LI Y T, LI X, YANG Y L, et al. Influencing factors of chlorite formation in secondary water supply system [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(7): 13-19, 26.
- [ 9 ] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准饮用天然矿泉水: GB 8537—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard Drinking natural mineral water: GB 8537—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [ 10 ] 程星星, 王郑, 黄新, 等. 水处理过程中臭氧氧化有机物生成甲醛研究进展[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(7): 61-64.
- CHENG X X, WANG Z, HUANG X, et al. Research progress on formation of formaldehyde from ozonated organic matter in water treatment [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014, 43(7): 61-64.
- [ 11 ] 鲁金凤, 张勇, 王艺, 等. 溴酸盐的形成机制与控制方法研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(11): 5-10.
- LU J F, ZHANG Y, WANG Y, et al. Review on bromate formation mechanism and the control strategies in drinking water [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(11): 5-10.
- [ 12 ] 葛明明. 深井卫生取水装置及方法; 201410437512. 4 [P]. 2014-08-29.
- GE M M. Water intake device and method for hygienic deep well; 201410437512. 4 [P]. 2014-08-29.
- [ 13 ] 葛明明. 一种地下水分层靶向取水方法; 202011485232. 2 [P]. 2020-12-16.
- GE M M. The invention relates to a layered and targeted groundwater intake method; 202011485232. 2 [P]. 2020-12-16.
- [ 14 ] 葛明明, 梁闽. 涌泉卫生取水装置及方法; 201410438116. 3 [P]. 2014-08-29.
- GE M M, LIANG M. Sanitary water intake device and method for surging spring collection; 201410438116. 3 [P]. 2014-08-29.
- [ 15 ] 葛明明. 一种反渗透膜管装置; 201020184480. 9 [P]. 2010-05-10.
- GE M M. A reverse osmosis membrane tube device; 201020184480. 9 [P]. 2010-05-10.
- [ 16 ] 葛明明, 梁闽. 一种水过滤装置; 201010167736 [P]. 2010-05-10.
- GE M M, LIANG M. The water filtration device; 201010167736 [P]. 2010-05-10.
- [ 17 ] 葛明明. 一种反渗透膜管系统; 201010167706 [P]. 2010-05-10.
- GE M M. A reverse osmosis membrane tube system; 201010167706 [P]. 2010-05-10.
- [ 18 ] 葛明明. 一种无菌制水线 CIP 管路转换板; 201020184469. 2 [P]. 2010-05-10.
- GE M M. A sterile CIP pipeline conversion plate for waterline; 201020184469. 2 [P]. 2010-05-10.
- [ 19 ] 陆利杰. CIP 清洗系统; 201920882570. 6 [P]. 2019-06-12.
- LU L J. Clean in place system; 201920882570. 6 [P]. 2019-06-12.
- [ 20 ] 葛明明. 一种防混制水系统; 201020184477. 7 [P]. 2010-05-10.
- GE M M. A system for preventing mixing of liquid media for water treatment; 201020184477. 7 [P]. 2010-05-10.
- [ 21 ] 葛明明. 瓶装水的臭氧控制装置和臭氧控制工艺; 201010167682 [P]. 2010-05-10.
- GE M M. Ozone control device and process for bottling water; 201010167682 [P]. 2010-05-10.
- [ 22 ] 葛明明. 节水型包装水的臭氧添加装置及方法; 201410436617. 8 [P]. 2014-08-29.
- GE M M. Ozone adding device and method for water-saving packaged water; 201410436617. 8 [P]. 2014-08-29.