

DON 的水处理特性及生成 NDMA 潜能的分析

李伟^{1,2}, 徐斌^{1,2}, 夏圣骥^{1,2}, 高乃云^{1,2}, 严烈^{1,2}, 梁闯^{1,2}

(1 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092 2 同济大学 长江水
环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 对微污染黄浦江原水和深度处理工艺出水中 DON 浓度的变化、控制方法及其消毒副产物——二甲基亚硝胺 (NDMA) 的生成潜能进行了调查和分析。研究发现, 原水中的 DON 为 0.13~0.21 mg/L, 约占 DOC 的 3.1%~3.9%, 占 TDN 的 3.7%~7.5%, 同时与温度变化呈现负相关性。与 DOC 相似, 常规处理工艺对 DON 的去除率维持在 20% 左右, 增加混凝剂投量对 DON 的控制效果不明显, 而臭氧/生物活性炭深度处理工艺对 DON 的去除率可达 60%。不同单元的处理出水经培养后, 其 NDMA 生成潜能均较高 (80.1~101.7 ng/L), 且对 NDMA 生成潜能的去除率远小于对 DON 的。

关键词: 饮用水处理; 溶解性有机氮; 二甲基亚硝胺生成潜能; 强化混凝; 臭氧/生物活性炭

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2009)17-0035-04

Characteristics of DON and NDMA Formation Potential in Water Treatment

LI Wei^{1,2}, XU Bin^{1,2}, XIA Sheng-ji^{1,2}, GAO Naiyun^{1,2}, YAN Lie^{1,2}, LIANG Chuang^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2 Key Laboratory of Yangtze River Water Environment < Ministry of Education >, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The concentration variation and control methods of DON as well as the formation potential of NDMA, a disinfection by-product of DON in the micro-polluted raw water from Huangpu River and the outflow from advanced treatment process were investigated and analyzed. The investigation shows that the concentration of DON in raw water is between 0.13 mg/L and 0.21 mg/L, which accounts for 3.1% to 3.9% of DOC and 3.7% to 7.5% of TDN. Meanwhile, the concentration of DON is negatively correlated to temperature. Similar to DOC, the removal rate of DON in conventional treatment processes is about 20%. Increasing the dosage of coagulant is not helpful to control DON. However, the removal rate of DON by O₃/BAC can reach 60%. The high formation potential of NDMA (80.1 ng/L to 101.7 ng/L) from different units can be detected in advanced water treatment, and its removal efficiency is far less than that of DON.

Key words drinking water treatment; DON; NDMA formation potential; enhanced coagulation; O₃/BAC

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目 (50708066); 国家科技重大专项 (2008ZX07421-002)

溶解性有机氮类化合物 (DON) 是水中溶解性有机物 (DOM) 的重要组成部分^[1], 所占比例为 0.5% ~ 10% 左右^[2], 并具有种类多、亲水性强、分子质量小等特点。DON 可导致耗氧量增加、膜污染、产生更多的消毒副产物等问题。由于 DON 在氯化 (自由氯和化合氯) 消毒过程中可产生致突变和强致癌特性的卤化硝基甲烷与亚硝胺 (例如二甲基亚硝胺 NDMA) 等含氮消毒副产物 (N-DBPs), 对饮用水的安全构成严重威胁, 因此有关 DON 和 N-DBPs 的研究已成为国际饮用水领域研究的热点^[3]。

与发达国家相比, 我国部分城市的饮用水水源普遍存在有机物、氮和磷含量高及生长藻类的问题, 且常规处理后普遍采用氯消毒方式, 预计出厂水中 DON 与 N-DBPs 的污染较严重。鉴于此, 笔者对微污染黄浦江原水中 DON 的含量、水处理特性以及净水过程中 NDMA 生成潜能的变化规律进行了研究, 以期有效控制 DON 和 N-DBPs 提供指导。

1 试验材料与方法

1.1 工艺流程

试验水样取自上海市杨树浦水厂深度处理工艺的各单元出水, 取样时间为 10:30—11:30。杨树浦水厂的深度处理工艺流程如图 1 所示 (设计规模为 $36 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)。

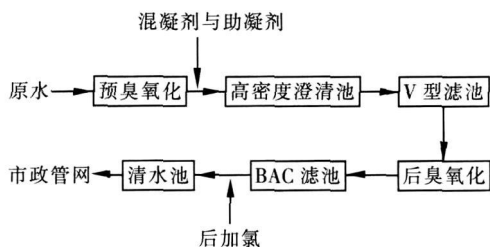


图 1 杨树浦水厂的深度处理工艺流程

Fig 1 Flow chart of advanced water treatment processes in Yangshupu Water Plant

黄浦江上游原水经生物预处理后, 由输水渠引入杨树浦水厂。预臭氧最大投加量为 1.5 mg/L , 接触时间为 3 min ; 高密度澄清池的聚合硫酸铝投量为 $60 \sim 65 \text{ mg/L}$, 助凝剂聚丙烯酰胺的投量为 0.12 mg/L ; V型滤池共 5 座, 单池面积为 158.2 m^2 , 砂滤层厚度为 1.3 m , 有效粒径为 0.95 mm , 正常运行滤速为 9.9 m/h ; 生物活性炭 (BAC) 滤池的滤速为 12 m/h , 炭床厚度为 2 m , 空床停留时间为 10 min 。

1.2 试验方法

现场采集黄浦江原水及各处理单元出水后, 尽

快带回实验室并分析各水质指标。除温度、pH 和浊度外, 其他水质指标均是在水样经过 $0.45 \mu\text{m}$ 的超滤膜过滤后再测定。DON 采用差量法进行测定, 即 $\text{DON} = \text{TDN} - \text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$; 总氮 (由于采用了超滤膜过滤, 可视 TN 为 TDN)、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮均采用国标法进行测定^[4]; DOC 采用岛津 TOC-V_{epH} 仪进行分析。

搅拌试验: 将微污染黄浦江原水 (1 L) 加入到六联搅拌机的各烧杯中, 通过改变各烧杯的硫酸铝投加量来考察混凝剂投量对去除浊度、UV₂₅₄ 和 DON 的影响。先快搅 5.5 min (300 r/min), 0.5 min (150 r/min), 2 min (100 r/min), 3 min (100 r/min) 再慢搅 10 min (60 r/min), 5 min (30 r/min), 5 min (30 r/min), 静置 20 min 后取上清液, 分别对浊度、DON 和 UV₂₅₄ 进行检测。

NDMA 的生成潜能: 取黄浦江原水及不同工艺出水各 1 L, 采用磷酸盐缓冲溶液控制其 pH 值为 7, 按照 $\text{DOC} : \text{有效氯} = 1 : 5$ 的比例投加过量的次氯酸钠溶液, 将待测水样缓慢充满至瓶口后立即用聚四氟乙烯螺旋盖密封, 充分混合后存放于黑暗处, 保持 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 放置 7 d。7 d 后滴加 5 mL 的 10% 亚硫酸钠溶液终止反应。NDMA 浓度采用 LC-MS-MS-ESI 法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 黄浦江原水中的 DON 浓度

2008 年 10 月—2009 年 1 月对黄浦江原水中的 DON 和 DOC 的浓度进行了测定, 结果如图 2 所示。

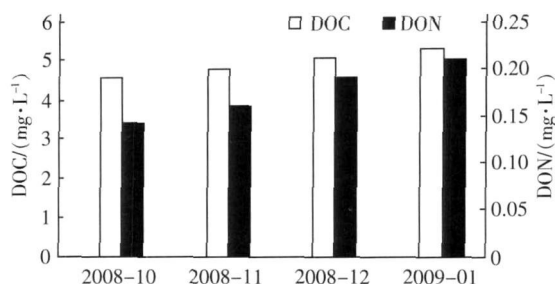


图 2 黄浦江原水中的 DON、DOC 浓度及其变化趋势

Fig 2 Change of DON and DOC concentration in raw water from Huangpu River

由图 2 可以看出, 随季节的变化, DOC 和 DON 含量均呈现出不同程度的升高。其中, DON 由 0.13 mg/L 增至 0.21 mg/L , DOC 从 4.55 mg/L 逐步升高到 5.34 mg/L 。分析其原因主要是黄浦江水具有湖泊水质的特征^[5], 在冬季枯水期生物自净作用大大减弱, 使得 DOC 和 DON 浓度均增加, 相比较而言,

DON 增加的趋势更明显。

2008年 10月—2009年 1月随温度的降低(25~9℃),黄浦江水的SUVA由2.0 L/(mg·m)增加至2.7 L/(mg·m),同时DON/DOC值由3.1%提高至3.9%。表明在冬季,随雨水等地表径流注入量的减少以及水体自净能力的减弱,黄浦江水中腐殖酸、芳香类的比例升高。据调查^[6],美国地表水中的DOC为3.9~7.4 mg/L, DON为0.245~0.352 mg/L,要明显高于黄浦江水的。事实上,黄浦江水的TDN含量高达4.2~4.7 mg/L,要远高于美国地表水中的TDN含量(0.281~0.719 mg/L),同时黄浦江水中的DON仅占TDN的5%,而美国地表水的比例则高达73%~97%,这主要是因为美国的地表水受到的污染较轻而保持了天然水体的特征,而黄浦江水由于外来水体的注入及生活污水、工业废水的排放导致NH₄⁺、NO₃⁻等无机氮的含量非常高。美国地表水的SUVA为2.1~3.9 L/(mg·m),普遍高于黄浦江水的,也表明其腐殖质(UV₂₅₄为0.082~0.251 cm⁻¹)占有有机物的比例较高,而黄浦江水受排放的影响较大,芳香类有机物所占比例小。

2.2 深度处理工艺对DON的去除

杨树浦水厂各单元工艺对浊度、TOC、UV₂₅₄、DON等指标的去除效果见表1。

表 1 深度处理工艺的除污效果

项 目	原水	预 臭氧	混凝 沉淀	过滤	后 臭氧	BAC
浊度 /NTU	20	17	1.05	0.41	0.48	0.37
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.116	0.112	0.086	0.079	0.077	0.074
DOC/(mg·L ⁻¹)	4.741	4.531	3.800	4.415	4.623	2.486
TDN/(mg·L ⁻¹)	3.917	3.979	3.991	4.011	4.034	3.943
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	0.290	0.329	0.451	0.129	0.117	0.079
NO ₂ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	0.013	0.008	0.103	0.005	0.044	0.001
NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	3.468	3.567	3.235	3.752	3.800	3.801
DON/(mg·L ⁻¹)	0.146	0.075	0.202	0.125	0.073	0.053

从表1可以看出,经处理后浊度由20 NTU降到0.37 NTU, DOC由4.741 mg/L降到2.486 mg/L,臭氧/生物活性炭工艺对有机物的去除效果较为明显。深度处理工艺对TDN的去除效果不明显,但对DON的去除率可达60%左右。从具体工艺过程来看,在预臭氧和后臭氧工艺中,由于臭氧的强氧化作用,使得部分DON被转换为氨氮、NO₃⁻等无机离子,因而臭氧氧化工艺可以有效降低DON含量,同时使

NH₄⁺、NO₃⁻等无机离子的浓度相应提高。由于该水厂投加了聚丙烯酰胺,使得混凝沉淀出水中的DON出现一定程度的升高。石英砂过滤对氨氮、亚硝酸盐氮和DON均有一定的去除效果,其原因可能是滤料层具有一定的生物氧化作用。后臭氧过程同样可氧化一定量的DON,并通过后续的生物活性炭工艺将其有效去除。

2.3 强化混凝工艺对DON的控制

通过对杨树浦水厂其他常规处理工艺(预氯化/混凝/沉淀/过滤)的调查发现对DON的去除率<20%。为此,考察了强化混凝去除DON的效果。在不断加大硫酸铝投量的情况下,经搅拌后水中残余浊度、UV₂₅₄和DON浓度的变化如图3所示。

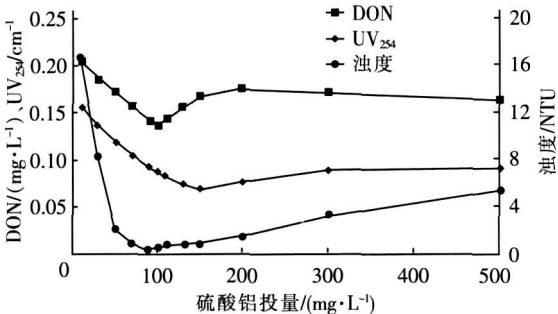


图 3 强化混凝的除污效果

Fig 3 Pollutants removal by enhanced coagulation

从图3可以看出,在硫酸铝投量由10 mg/L增大到500 mg/L的过程中,DON、UV₂₅₄与浊度均先降低再上升。当投药量为90 mg/L时浊度达到最低(为0.44 NTU),之后随着混凝剂投量的增加,出现再稳现象,浊度呈现不断上升的趋势。DON、UV₂₅₄随硫酸铝投量的增加呈迅速下降的趋势,在达到最低值(分别为0.137 mg/L和0.168 cm⁻¹)后,絮体会出现一定程度的释放,导致其浓度有所升高,并最终趋于稳定。

由图3还可以看出,去除DON和UV₂₅₄的最佳投药量分别为100 mg/L和150 mg/L左右,最佳去除率为分别35%和56%,而刘成等^[7]在相同的条件下处理黄浦江水时,去除DOC的最佳投药量为60 mg/L,去除率可以达到42%。Paul Westerhoff教授采用硫酸铝为混凝剂去除DON,最佳去除率为30%~45%^[8],与本试验结果较为相似。鉴于黄浦江原水中分子质量为0.5~1 ku的DOM所占比例最高(平均达34%^[9]),而混凝对该分子质量区间有机物的去除效果不理想,要达到较好的处理效果则需要

更高的混凝剂投量。

2.4 NDMA 的生成潜能

以杨树浦水厂各单元工艺的出水为研究对象,通过 7 d 的过量氯化反应得到 NDMA 的生成潜能,结果如图 4 所示。

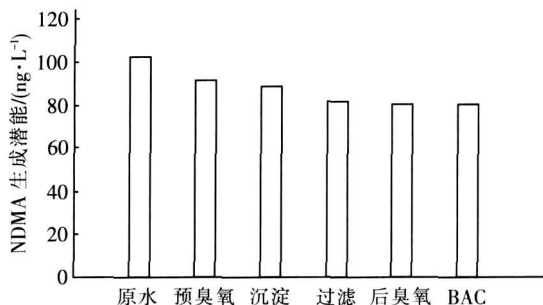


图 4 深度处理过程中 NDMA 生成潜能的变化

Fig 4 Variation of NDMA formation potential in advanced treatment processes

从图 4 可以看出,各单元处理出水的 NDMA 生成潜能均较高。其中,原水的 NDMA 生成量最大 (101.7 ng/L),经各工艺处理后其生成量依次减少,BAC 出水的 NDMA 生成量最低 (80.1 ng/L)。臭氧氧化和生物降解可去除一定量的 DON,但 NDMA 生成潜能的变化并未与 DON 浓度的变化呈现正相关性,NDMA 生成潜能的减少幅度远小于 DON 的。因此,可以认为难于被臭氧氧化和生物降解的 DON 是生成 NDMA 的主要前体物,掌握生成 NDMA 确切的前体物性质,对于有效控制 NDMA 具有重要意义。

3 结论

① 黄浦江原水中的 DON 含量为 0.13~0.21 mg/L,与温度呈现一定的负相关性,约占 TDN 的 3.7%~7.5%,占 DOC 的 3.1%~3.9%。由于黄浦江原水中无机氮的含量较高,因此 DON 占 TDN 的比例较低。

② DON 在常规处理工艺中的去除率 < 20%,去除效果不明显;饮用水深度处理工艺对 DON 的去除率能达到 60%,起主要作用的为臭氧氧化和生物活性炭工艺单元。

③ 在强化混凝试验中,达到 DON 最佳去除效果所需的混凝剂投量低于控制 UV₂₅₄所需的投量,但

最大去除率仅为 35%,强化混凝的效果不明显。

④ 臭氧/生物活性炭深度处理工艺各单元出水的 NDMA 生成潜能为 80.1~101.7 ng/L,其减少幅度远小于 DON 的,因此对生成 NDMA 前体物性质的研究并实现有效控制是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] Choi J H, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product [J]. Water Res. 2007, 36(4): 817-824.
- [2] Tuschall J R, Brezonik P L. Characterization of organic nitrogen in natural waters: its molecular size, protein content and interactions with heavy metals [J]. Limnol Oceanogr. 1980, 25(3): 495-504.
- [3] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environ Sci Technol. 2002, 36(4): 588-595.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 乔春光,魏群山,王东升. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特性 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 195-200.
- [6] Lee W on tae, Paul W esterhoff. Dissolved organic nitrogen measurement using dialysis pretreatment [J]. Environ Sci Technol. 2005, 39(3): 879-884.
- [7] 刘成,高乃云,蔡云龙. 强化混凝去除黄浦江原水中有有机物研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 24(1): 84-87.
- [8] Lee W on tae, Paul W esterhoff. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation [J]. Water Res. 2006, 40(20): 3767-3774.
- [9] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553-556.

作者简介:李伟 (1984-),男,山东烟台人,硕士研究生,研究方向为给水深度处理技术。

电话: 13524542953

E-mail: tjw@tongji.edu.cn

通讯作者:徐斌

收稿日期: 2009-05-20