

北方某市常规工艺对消毒副产物前体物的去除特性

周 鸿 陈 超 张晓健 王占生

摘要 研究了北方某市地表水水源的常规给水处理工艺对消毒副产物前体物的去除特性。结果表明,原水三卤甲烷形成潜能(THMFP)为 15.00~39.83 $\mu\text{g/L}$,三氯甲烷前体物占 THMFP 的 60% 以上;出厂水 THMFP 为 13~14 $\mu\text{g/L}$,表明现有工艺对 THMFP 有一定缓冲作用。原水卤乙酸形成潜在 61.78~78.72 $\mu\text{g/L}$ 之间变化。常规工艺对原水中的三卤甲烷前体物和卤乙酸前体物有一定的去除作用,对 HAAFP 的平均去除率为 41.6%。建议对不同地区、不同原水水质的有机物进行具体分析,探求消毒副产物前体物的氯化反应活性和消毒副产物生成能力,从而为进一步控制消毒副产物的形成打下理论基础。

关键词 消毒副产物前体物 形成潜能 三卤甲烷 卤乙酸 常规工艺

微污染水源水中的有机物与净水处理过程中投加的消毒剂反应会产生消毒副产物^[1,4,5],饮用水中最常检出的两类消毒副产物是三卤甲烷和卤乙酸^[6~10],其高致癌风险或致突变、致畸变作用已得到流行病学证实^[3]。可以和消毒剂反应生成消毒副产物的有机物即为消毒副产物前体物,这个指标可以表示水体中消毒副产物的潜在危险程度,即在较高消毒剂投加量和较长反应时间下可能与消毒剂反应的有机物的量。因为消毒副产物在给水处理工艺中的去除率不高,控制其前体物含量、在加氯前尽量降低消毒副产物前体物是减少消毒副产物形成量的根本措施。

由于我国的污水处理率较低,水源污染问题日益严重,水中有机污染物种类繁多、水质复杂,有可能造成较为复杂的消毒副产物前体物分布状况;另一方面,对消毒副产物前体物的研究还刚刚开始,有必要开展这方面的工作,掌握原水和给水工艺中消毒副产物前体物情况,改进或强化现有工艺,最终达到降低出水化学物风险的目的。现以北方某市地表水水源的 T 水厂为对象,对其常规工艺对三卤甲烷和卤乙酸前体物的去除特性进行研究。

1 试验方法

1.1 消毒副产物前体物测定方法

卤乙酸形成潜能(Haloacetic acids formation potential, HAAFP)可以间接代表水中卤乙酸前体物,但并不能完全等同于卤乙酸前体物,只能是一个较

为接近的值。测定在高投氯量和长时间反应条件下,水样中能够生成卤乙酸的量;水样前处理步骤参见文献^[2],然后测定卤乙酸的浓度。

三卤甲烷形成潜能(Trihalomethane formation potential, THMFP)可以间接代表水中卤乙酸前体物,测定时,水样前处理方法同卤乙酸形成潜能,之后测定三卤甲烷浓度。

卤乙酸测定采用微萃取毛细柱气相色谱法^[3]。

三卤甲烷测定采用顶空进样气相色谱法,三卤甲烷标准物质在中国北京国家标准物质研究中心购得。采用日本岛津公司生产的带 Ni^{63} 电子捕获检测器(ECD)的 GC-17A 气相色谱仪和 CLASS-GC10 工作站;DB-1(25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm)毛细管柱;采用 100 μL 进样针。色谱条件:气化室温(INJ TEMP)200 $^{\circ}\text{C}$,检测室温(DET TEMP)280 $^{\circ}\text{C}$;采用程序升温,通过 CLASS-GC10 工作站控制,升温过程为:

35 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 35 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 80 $^{\circ}\text{C}$, 2 min $\xrightarrow{5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 90 $^{\circ}\text{C}$

选用高纯氮作为载气,柱头压为 75.0 kPa(电子压力控制系统控制),载气流速为 19.57 cm/s;采用分流进样,进样量 30 μL ,分流比为 1:10;0.5 min 后开始吹扫,尾吹气流量为 35 mL/min。

1.2 工艺说明、采样时间及采样点

T 水厂日供水量 30 万吨,工艺流程如图 1 所示。原水浊度为 2~12 NTU, pH 为 7.7~8.6,

TOC 多在 2~5 mg/L 之间,耗氧量为 2.8~8.0 mg/L,氨氮为 0.06~0.47 mg/L,藻类计数为 247~825 万个/L。

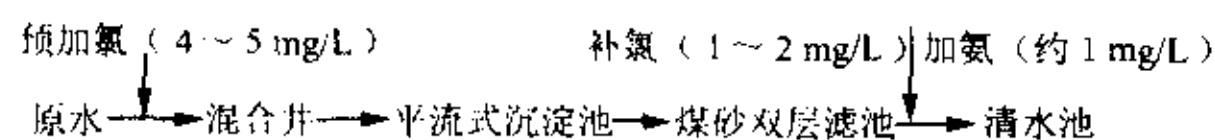


图1 J水厂常规工艺流程示意图

采样时间为 2003 年 1 月至 4 月;采样点共五个,包括原水、预氯化后出水、沉淀出水、滤后水和出厂水。用 250 mL 磨口玻璃瓶采集水样,预先加入 0.1% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,以中和水样中的余氯。

2 结果和讨论

2.1 三卤甲烷前体物沿程变化

原水和出厂水中均检出了三氯甲烷、一溴二氯甲烷和一氯二溴甲烷的前体物;其中,三氯甲烷前体物占 THMFP 的 60% 以上。三月份和四月份原水中 THMFP 浓度分别为 $15.00 \mu\text{g/L}$ 和 $39.83 \mu\text{g/L}$,出厂水中的 THMFP 分别为 $13.84 \mu\text{g/L}$ 和 $13.43 \mu\text{g/L}$,则去除率分别为 7.73% 和 66.28%。由此可见,原水 THMFP 变化较大,四月份是三月份的两倍有余,但是出厂水中 THMFP 水平很相近,这说明现有常规给水处理工艺对 THMFP 负荷有一定的缓冲作用(见图 2、图 3)。

预氯化后三卤甲烷前体物明显降低;三月份沉淀出水 THMFP 继续下降,减少了 30%;四月份则略有升高,主要是因为一溴二氯甲烷前体物增加了 60%,其它两种三卤甲烷的浓度降低了 20%。三氯甲烷前体物与一氯二溴甲烷前体物在预氯化 and 沉淀出水中都持续降低。滤后水中,除四月份时一溴二氯甲烷的前体物浓度略有降低外,均有所增加;其中,三氯甲烷前体物增加了 30%~60%。由此可知,2003 年春季, J 水厂预氯化及混凝沉淀单元对三卤甲烷前体物有一定氧化和去除作用;滤后水中 THMFP 增加的原因可能是:①附着在无烟煤滤料上的微生物膜脱落,随出水流出;②滤料上微生物(如藻类)分泌物或排泄物释放,进入滤后水,这些物质也是消毒副产物前体物之一^[16];③过滤单元对部分可生物降解有机物的去除使得滤后水中 THMFP 浓度增加^[11]。

普遍认为大分子腐殖酸和富里酸是三卤甲烷的主要前体物之一^[3],腐殖质经氯化作用会发生加成、

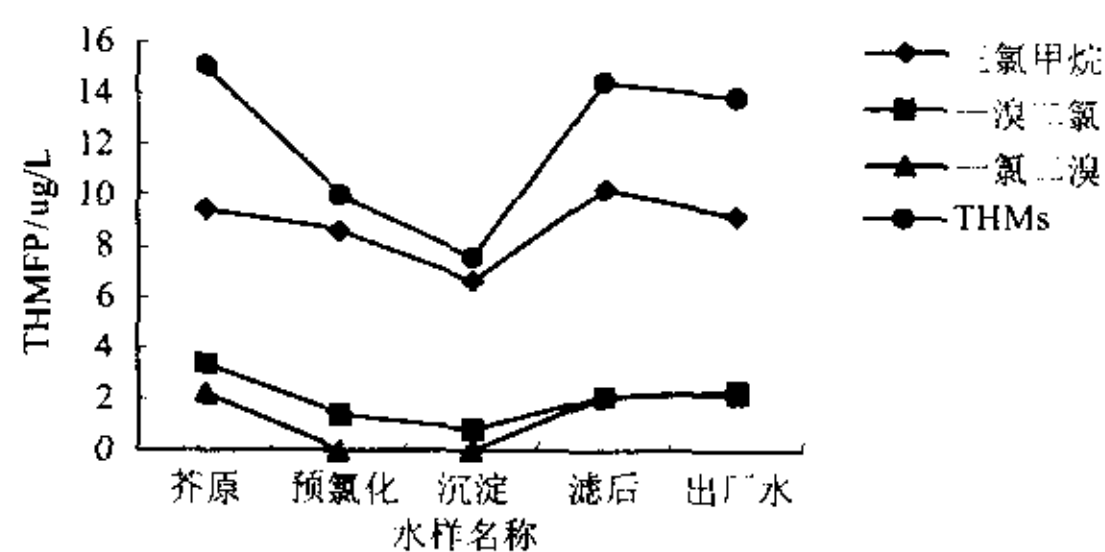


图2 三卤甲烷前体物沿工艺流程变化(2003年3月)

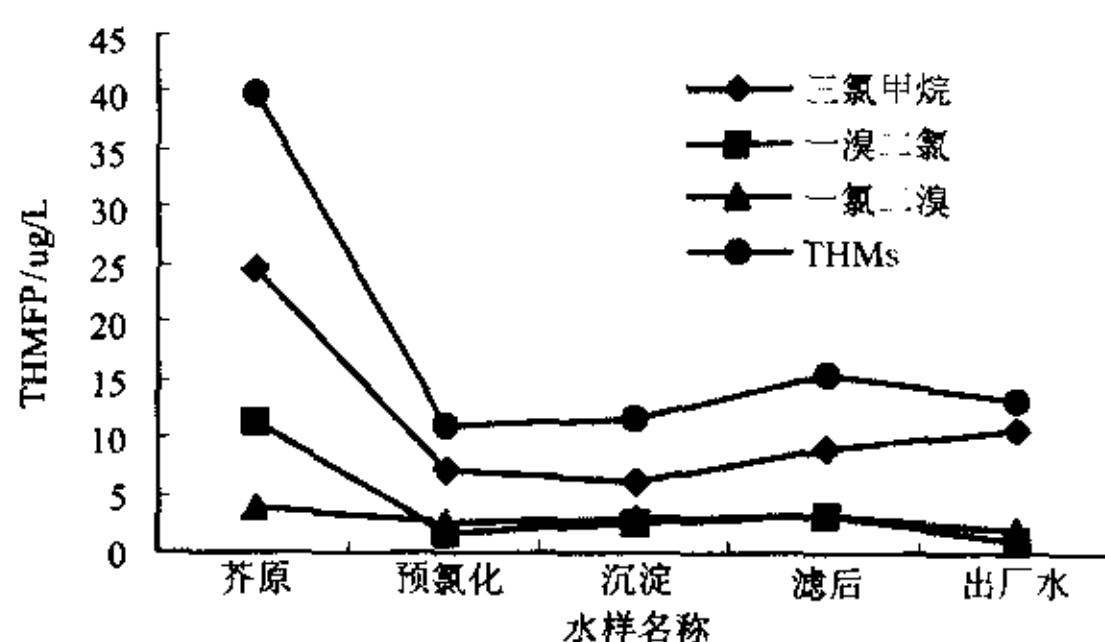


图3 三卤甲烷前体物沿工艺流程变化(2003年4月)

取代和氧化反应^[12~14];某些反应的中间产物,如含有羟基或羰基的芳香族化合物或羧酸、脂肪酮、三氯乙酰基化合物等,均可能经过氯化、脱羧、氧化或取代反应生成三卤甲烷^[15,16]。强化混凝、活性炭吸附、膜滤、生物预处理(降解)、臭氧氧化均是去除大分子腐殖酸和富里酸的有效办法^[1]。

2.2 卤乙酸前体物沿程变化

2003 年 1 月~4 月原水的卤乙酸形成潜在在 $61.78 \sim 78.72 \mu\text{g/L}$ 之间变化,二月份和三月份原水 HAAFP 较大,一月份和四月份稍微低一点,均高于三卤甲烷形成潜能。出厂水 HAAFP 为 $32.61 \sim 49.82 \mu\text{g/L}$,二月份和四月份较低,一月份和三月份较高。常规工艺对 DCAAFP 的去除率为 22.2%~50.1%,平均值为 37.4%;对 TCAAFP 的去除率为 23.1%~61.2%,平均值为 46.9%;对 HAAFP 的去除率为 26.2%~57.2%,平均值为 41.6%。与对 THMFP 的去除相比,该厂工艺对 HAAFP 的去除效果较为稳定。

从图 3 可看出,预氯化后, HAAFP 浓度明显增加(除 3 月份只是略有增加以外),这说明加氯后,由于具有较强氧化作用的氯可能与水中的某些有机物质起反应,生成了部分卤乙酸前体物,从而增加了 HAAFP 的浓度。混凝沉淀出水和滤后水中

HAAFP 浓度明显下降, 滤后加氯到出厂水的过程中, 卤乙酸前体物也略有降低。

已有研究表明, 卤乙酸的形成量与表征芳香化合物类的 UV_{254} 呈较好的正相关关系^[10~11], 相关系数在 0.87~0.99 之间^[10], 说明芳香族化合物可能是一类主要的卤乙酸前体物, 这一点与三卤甲烷有相似之处; 含 N 较高的某些碱性或中性有机物则可能是二氯乙酸的前体物^[11~12]。关于卤乙酸前体物种类及其反应活性的研究正在进行中, 还没有非常明确的结论。

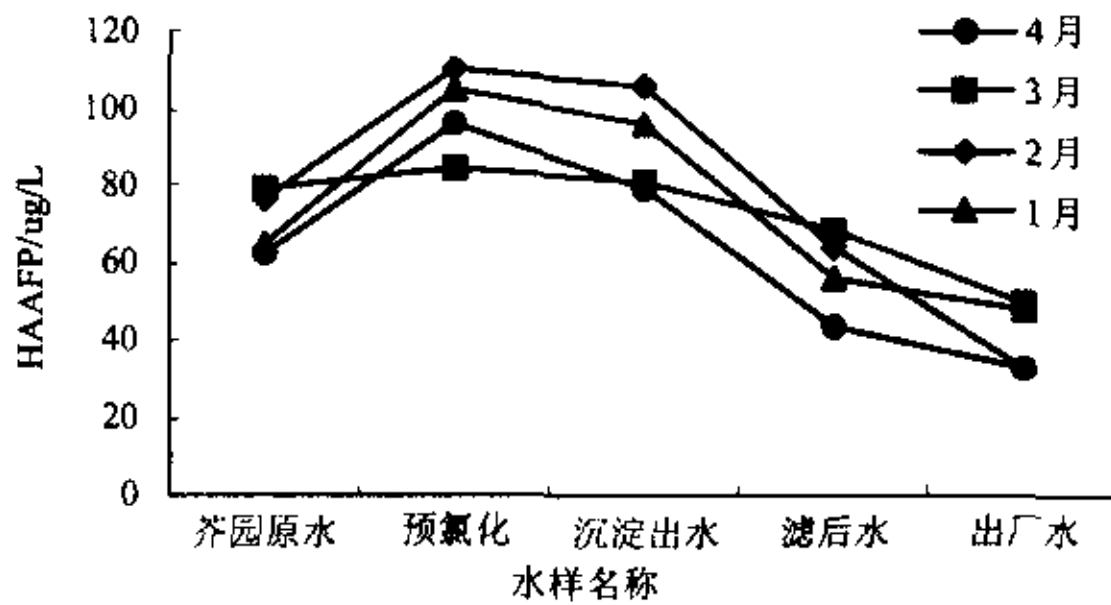


图 4 常规净水工艺沿程卤乙酸前体物变化

表 1 列出了各处理单元对 HAAFP 的去除率。预氯化后, 除 3 月份 HAAFP 增加得较少, 其它三个月增加率为 44.62%~60.77%, 平均增加率为 53.52%; 混凝沉淀单元出水中, 卤乙酸前体物浓度降低了 3.95%~17.31%, 平均去除率为 8.54%; 过滤单元则能去除 15.35%~44.72% 的 HAAFP, 平均去除率为 24.93%; 滤后补氯, 经清水池后出厂水中 HAAFP 浓度下降了 14.62%~44.72%, 平均去除率为 28.96%。

表 1 各处理单元出水 HAAFP 变化率 (%)

项 目	1	2	3	4	平均变化率
芥园原水	-	-	-	-	-
预氯化	+ 60.77	+ 44.62	+ 6.76	+ 55.16	+ 41.83
沉淀出水	- 8.66	- 4.24	- 3.95	- 17.31	- 8.54
滤后水	- 41.14	- 39.15	- 15.35	- 44.72	- 24.93
出厂水	- 14.62	- 49.16	- 27.09	- 24.26	- 28.96

由此可见, 预氯化作用对三卤甲烷前体物和卤乙酸前体物的影响是不同的, 前者减少, 后者增加; 混凝沉淀单元的作用相同, 对 THMFP 和 HAAFP 均有一定去除能力, 去除率分别为 20%~30% (除一溴二氯甲烷以外) 和 3.95%~17.31%, 对

THMFP 的去除率略高于对 HAAFP 的去除率, 可以推测, 三卤甲烷前体物分子量比卤乙酸前体物分子量高一些或混凝沉淀性能好一些, 所以去除率较高。过滤单元对 THMFP 和 HAAFP 的影响也相反, 前者增加, 后者减少, 具体原因有待下一步进行有机物分类和分子量分析之后确定。

3 结论和建议

(1) 水厂原水和出厂水中均检出了三氯甲烷、一溴二氯甲烷和一氯二溴甲烷的前体物; 其中, 三氯甲烷前体物占 THMFP 的 60% 以上。原水三卤甲烷形成潜能为 15.00 $\mu\text{g/L}$ ~39.83 $\mu\text{g/L}$, 出厂水中的 THMFP 为 13 $\mu\text{g/L}$ 左右, 现有常规给水处理工艺对 THMFP 的去除率为 7.73%~66.28%, 说明对 THMFP 负荷有一定的缓冲作用。

(2) 原水卤乙酸形成潜在在 61.78~78.72 $\mu\text{g/L}$ 之间变化, 出厂水 HAAFP 为 32.61 $\mu\text{g/L}$ ~49.82 $\mu\text{g/L}$; 常规工艺对 DCAAFP 的平均去除率为 37.4%, 对 TCAAFP 的平均去除率为 46.9%, 对 HAAFP 的平均去除率为 41.6%, 效果比较稳定。

(3) 不同给水处理单元(预氯化、沉淀、过滤、后加氯)对 THMFP 和 HAAFP 的影响有所不同, 预氯化化和过滤对两者的影响正好相反, 具体原因有待下一步进行有机物分类和分子量分析之后确定。

(4) 建议对不同地区、不同原水水质的有机物进行具体分析, 探求消毒副产物前体物的氯化反应活性和消毒副产物生成能力, 从而为进一步控制消毒副产物的形成打下理论基础。

参考文献

1 Sylvia E. Barrett, et al. Natural Organic Matter and Disinfection By-products: Characterization and Control in Drinking Water-An Overview. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water / Sylvia E. Barrett et al . Washington, D. C. : American Chemical Society, 2000

2 王丽花, 周鸿, 等. 常规工艺对消毒副产物及其前体物的去除, 给水排水, 2001, 27(4): 35-37

3 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999

4 Richardson, S. D, et al. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine. Water, Air and Soil Pollution 123 1 Oct 2000

- 5 Susan D. Richardson, et al. Identification of New Polar Drinking Water Disinfection By-Products Using Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Natural organic matter and disinfection by-products : characterization and control in drinking water* / Sylvia E. Barrett, editor, Stuart W. Krasner, editor, Gary L. Amy, editor. Washington, D. C. : American Chemical Society, 2000
- 6 Karen L. Simpson and Keith P. Hayes(1998). Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Research*, 32(5):1522-1528
- 7 Kang Jin Lee, Byoung Hwa Kim, Jee Eun Hong, Hee Soo Pyo, Songja Park and Dai Woon lee(2001). A study on the distribution of chlorination by-products(CBPs) in treated water in Korea. *Water Research*, 35(12): 2861-2872
- 8 AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee (2000). Committee Report: Disinfection at large and medium-size systems. *Journal / American Water Works Association* 92(5), 32-43
- 9 AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee (2000). Committee Report: Disinfection at small systems. *Journal / American Water Works Association* 92(5), 24-31
- 10 Daniel M. White, D. Sarah Garland, Jasprit Narr and Oraig R. Woolard(2003). Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. *Water Research*, 37(7):939-947
- 11 Jean-Philippe Croue, David Violleau and Laurence Labouyrie (2000). Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: A comparison between a Low-and a high-humic water. *Natural organic matter and disinfection by-products : characterization and control in drinking water* / Sylvia E. Barrett et al (editor) . Washington, D. C. : American Chemical Society
- 12 王丽花. 水中有机物特性与卤乙酸形成的相关性研究. 清华大学环境系博士论文, 2001
- 13 Clark R. M, et al(1994). DBP control in drinking water: cost and performance. *Journal of Environmental Engineering*, 120(4): 769-782
- 14 Dojlido Jan, et al(1999). Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks(Poland). *Water Research*, 33(14):3111-3118
- 15 Engerholm B. A. and Amy G. L. (1983). A predictive model for chloroform formation from humic acids and fulvic acids. *J. AWWA*, 73(8):418-423
- 16 Oliver B. G. (1983). Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acids as precursors. *Envir. Sci. & Technol.*, 17(2):80

作者通讯处:清华大学环境科学与工程系
电话:(010)62782196(O)
E-mail:zh7111@163.net