

水源水中有机物特性及其氯化活性研究

王丽花, 周 鸿, 张晓健, 王占生 (清华六学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以西南某市一个地表水为水源水的 M 水厂为研究对象,对其原水中有机物进行富集. 有机物按照操作定义分为 6 个部分,分别为:亲水性有机酸、亲水性有机碱、亲水中性物质、疏水性有机酸、疏水性有机碱和疏水中性物质. 通过富集,确定了原水中 6 种有机物的组成分布,研究各种有机物的消毒副产物形成潜力以及替代消毒剂(氯胺、二氧化氯)对卤乙酸形成的影响,提出了控制消毒副产物的主要对策. 研究结果表明:1)M 水厂水源水属于高腐殖质含量的天然水体,受污染较小;2)原水溶解性有机物中疏水性有机酸是卤乙酸的主要前体物. 3)用氯胺和二氧化氯代替传统的消毒剂作为替代消毒剂,可大大降低 THMs 和 HAAs 的生成量.

关键词:溶解性有机物;地表水;卤乙酸;卤乙酸前体物;替代消毒剂

Characteristics and chlorination activity of dissolved organic matter fractions in surface source water

WANG Lihua, ZHOU Hong, ZHANG Xiaojian, WANG Zhansheng (Dept of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) from a surface source water of M water treatment plant(WTP) in a city of southwest of China was isolated and fractionated using resin adsorption into six different fractions. These fractions are operationally categorized as hydrophilic acid, hydrophilic base, hydrophilic neutral, hydrophobic acid (including humic acid and fulvic acid), hydrophobic base and hydrophobic neutral. The mass and haloacetic acids formation potential of each fraction was studied in this paper. The results showed: 1) The hydrophobic acid fraction was found to be the most fraction in the source water. 2) For the source water studied, the hydrophobic acid fraction was found to be the most reactive precursor to the haloacetic acids (HAAs) formation. 3) The use of alternate disinfectants-monochloramine, chlorine dioxide can control of the concentration haloacetic acids.

Keywords: DOM; HAAs; HAAs Precursors; alternate disinfectant

水中溶解性有机物影响着水厂处理工艺的许多方面,如混凝剂的投加、消毒剂的用量,尤其是有毒消毒副产物的形成. 而且,不同有机物在水处理工艺中的物理、化学、生物化学行为各不相同,形成消毒副产物的能力存在较大差异^[1,2]. 因此,有必要研究水中有机物的组成以及各部分的消毒副产物形成潜能,确定消毒副产物的主要前体物. 国内外对三卤甲烷的前体物已有较为全面的研究和分析. 但目前国外对致癌风险较高的卤乙酸的研究较少,我国仍属空白,因此开展卤乙酸前体物方面的研究,对提高水质和制定水处理对策具有重要意义和适用价值. 本研究以西南某市一个以地表水为水源的 M 水厂为研究对象,通过富集原水中溶解性有机物,确定了原水中各有机物的组成以及各部分的卤乙酸生成活性,确定卤乙酸的主要前体物.

1 试验方法

1.1 有机物的富集方法

收稿日期:2000-12-29;修订日期:2001-04-03

作者简介:王丽花(1973—),女,博士生

目前,有机物主要按照操作定义来划分.本研究根据 Thurman 等提出的按照不同有机物在不同树脂上的吸附特性将水中有机物分为 6 种:亲水性有机酸、亲水性有机碱、亲水中性物质、疏水性有机酸、疏水性有机碱和疏水中性物质.具体富集过程见参考文献^[3,4].

1.2 试验方法

1) 将富集的 6 种有机物用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 洗脱,再用 0.1 mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 调至中性,按一定浓度溶于磷酸缓冲液中备用.

2) 卤乙酸(HAAs)的测定方法:微量萃取衍生化毛细管气相色谱法^[3].

3) 卤乙酸生成潜能(HAAsFP):间接代表了水中卤乙酸前体物的多少. HAAsFP 的测定是在高投氯量和长时间反应的条件下,水样能生成卤乙酸的多少^[3].

具体步骤为: 取 200 mL 水样,放入磨口玻璃瓶中,用稀盐酸将水样的 pH 调至 7. 称 11.7 g 分析纯的 NaOH 和 68.1 g 分析纯的 KH_2PO_4 溶于 1 L 高纯水中形成缓冲溶液,取 4 mL 此缓冲溶液加入 200 mL 水样中. 向水样中加入 NaClO 溶液,使水样中氯的投加量为 20 mg/L.

加盖后将水样放入 20.0 ± 0.5 的生化培养箱中,在避光条件下,放置 72 h. 72 h 后用硫代硫酸钠终止反应,测定其余氯大于 5 mg/L 即可.用微量萃取衍生化毛细管气相色谱法测定 HAAs 含量.

所有含氯水样均用硫代硫酸钠中和余氯.

2 结果与讨论

2.1 水源水中有机物的组成特性

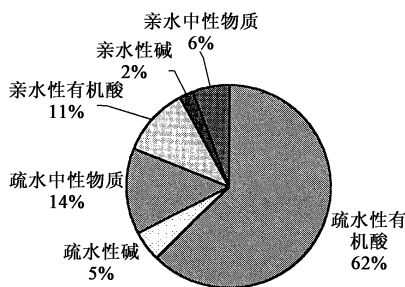


图 1 M 厂原水有机物的组成分布图

Fig.1 fraction mass distribution of source water in M water plant

M 水厂原水取自徐堰河,原水常规指标如表 1,有机物的组成分布见图 1.

水中有机物的来源较为复杂,包括外源有机物和内源有机物.外源有机物主要包括地表径流和浅层地下水从土壤中渗沥出的有机物,也包括一些城市污水、垃圾填埋厂的渗漏液和工业废水排入水体的有机物等.这些有机物的进入使水质成分日益复杂,并给公众带来较大危害.从表 1 中常规指标看出,M 水厂水源水基本没有受到有机物的污染.由图 1 可知,M 水厂原水中有机物主要是疏水性有机酸(腐殖酸和富里酸),约占总有机物的 63%;这些有机物主要来自上游流域内土壤中有有机碎片的降解和渗沥,并通过地表径流和浅层地下水带入水体中.

表 1 M 水厂原水常规项目(2000 年 10 月)

Table 1 Raw water characteristics in M water plant (2000-10)

测试项目	pH	水温, °C	浊度, NTU	高锰酸钾指数	氨氮, mg/L	色度	溶解氧, mg/L	化学需氧量, mg/L	TOC, mg/L	碱度, mg/L	硬度, mg/L
水源水	7.9	15	20	1.80	0.09	1	7.85	9.6	1.24	125	114

2.2 不同有机物的卤乙酸生成活性

从图 2 可知,单位 DOC 的疏水性有机碱和疏水中性物质的卤乙酸生成能力最强,大约为

20 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (DOC); 其次是亲水性有机碱和亲水中性物质, 大约在 12 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (DOC); 疏水性有机酸和亲水性有机酸的卤乙酸生成能力最弱, 大约在 6—8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (DOC). 由图 2 还可看出, 6 种有机物的二氯乙酸生成能力都明显高于三氯乙酸的生成能力.

从图 3 可知, 疏水性有机酸生成的卤乙酸最多, 占卤乙酸总生成能力的 39%, 疏水中性物质 (占总有机物的 14%)、疏水性碱 (占总有机物的 5%) 次之, 分别占卤乙酸总生成能力的 29%、11%. 可见, 水中疏水性物质 (82%) 产生的卤乙酸约占全部有机物氯化后生成的卤乙酸的 79%. 由以上分析可得出: 卤乙酸的前体物主要是疏水性有机物.

根据文献[5]可知, 该市自来水消毒副产物中, 卤乙酸浓度大于三氯甲烷浓度, 再加上卤乙酸的致癌风险是三氯甲烷的 50—100 倍, 因此, 对于该市饮用水消毒副产物的首要控制指标是卤乙酸. 众所周知, 混凝沉淀主要去除一些大分子的疏水性有机物, 在实际水厂运行中, 应该加强混凝沉淀, 尽可能去除卤乙酸前体物, 以确保后续消毒产生的副产物浓度最低.

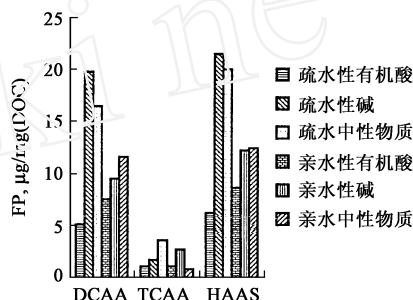


图 2 不同有机物的卤乙酸生成潜力

Fig. 2 HAAsFP of six fractions

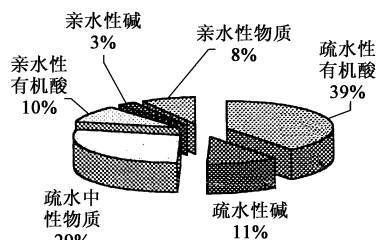


图 3 水中有机物生成卤乙酸的百分比

Fig. 3 HAAs distribution of six fractions

2.3 不同消毒剂对卤乙酸形成的影响

传统氯消毒具有对细菌杀伤力大, 稳定性强和使用费用低等优点, 因此在全世界得到广泛应用. 但最近二十年, 随着水体污染, 研究发现, 经氯消毒的饮用水中存在一些卤代消毒副产物, 这些消毒副产物具有一定的致癌作用. 因此, 在饮用水的消毒方面, 人们正积极地寻找氯的替代消毒剂. 目前, 研究较多的替代消毒剂包括氯胺和二氧化氯. 本节主要以富集的 M 水厂原水中有机物作为试验对象, 用等浓度的氯、氯胺和 ClO_2 处理等浓度的水样.

由表 2 可知: 对于卤乙酸生成活性最强的疏水性碱而言, 加氯消毒时, 二氯乙酸的生成量高达 69.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 三氯乙酸为 6.13 $\mu\text{g}/\text{L}$. 改用等浓度的氯胺消毒时, 等浓度水样中二氯乙酸和三氯乙酸的浓度分别为 7.44 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 3.46 $\mu\text{g}/\text{L}$, 分别为加氯消毒时的 11%、56%. 用等浓度的二氧化氯替代自由氯消毒, 二氯乙酸降至 0.83 $\mu\text{g}/\text{L}$, 三氯乙酸降至 0.32 $\mu\text{g}/\text{L}$, 与等浓度氯消毒时分别相差 82 倍和 19 倍.

改用等浓度的氯胺和二氧化氯消毒时, 卤乙酸生成能力均有明显下降, 分别是氯消毒时的 14%—30%、1.5%—21%. 根据以上的实验室研究和生产实践可知: 用氯胺和二氧化氯代替传统的消毒剂作为替代消毒剂, 可大大降低 THMs 和 HAAs 的生成量.

以上研究是在实验室条件下开展的, 消毒剂的投加量和接触时间远高于实际生产运行, 其目的只在于说明这些替代消毒剂在降低消毒副产物方面的作用. 如果用于生产实践, 还需在实际水厂进行现场研究, 并增加无机副产物氯酸盐和亚氯酸盐的检测.

随着氯胺消毒和二氧化氯消毒技术的完善和这些替代消毒剂的副产物对人体健康影响的进一步研究, 对于一些有机污染较严重的大型水厂, 采用二氧化氯消毒和氯胺消毒, 对提高饮用水水质具有极其重要的理论意义和实用价值.

表 2 不同消毒剂对卤乙酸形成的影响(μg/L)

Table 2 the influence of alternative disinfectants on HAAs(μg/L)

有机物	氯			氯胺			二氧化氯		
	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs
疏水性有机酸	29.3	6.23	35.5	6.71	3.13	9.85	7.34	0.29	7.63
疏水性有机碱	69.1	6.13	75.2	7.44	3.46	10.9	0.83	0.32	1.15
疏水中性物质	47.5	10.3	57.7	—	—	—	—	—	—
亲水性有机酸	30.6	4.46	35	4.2	4.15	8.35	2.36	0.18	2.54
亲水性有机碱	18.1	5.16	23.3	4.19	4.57	8.77	1.85	0.14	1.99
亲水中性物质	35.9	2.64	38.5	—	—	—	—	—	—
M厂出厂水(1期)	6.31	6.89	13.2	2.29	0.74	3.04	—	—	—
M厂出厂水(3期)	5.09	5.18	10.27	0.33	0.33	0.66	—	—	—

注：—未检测 试验条件:Cl₂ = 20 mg/L ,NH₂Cl = 20 mg/L , ClO₂ = 20 mg/L , T = 20 ,pH = 7.0 , t = 24 h

3 结论与建议

(1) M 水厂水源水中的有机污染物主要来源于天然有机物 ,主要是疏水性有机酸(腐殖酸和富里酸) ,约占总有机物的 63 %.

(2) 用氯作为消毒剂时 ,单位 DOC 的疏水性有机碱和疏水中性物质的卤乙酸生成能力最强 ,大约为 20 μg/mg(DOC) ;其次是亲水性有机碱和亲水中性物质 ,大约为 12 μg/mg(DOC) ;疏水性有机酸和亲水性有机酸的卤乙酸生成能力最弱 ,大约在 6—8 μg/mg(DOC) .

(3) 疏水性有机物(占总有机物的 82 %)产生的卤乙酸约占水中有机物氯化后生成的卤乙酸总量的 79 % .可见 ,卤乙酸的前体物主要是疏水性有机物.

(4) 改用等浓度的氯胺和二氧化氯消毒 ,6 种有机物的卤乙酸生成能力分别是氯消毒时的 14 %—30 %和 1.5 %—21 % .对于实际氯胺消毒出厂水 ,卤乙酸浓度只有氯消毒的 7 %—50 % .用氯胺和二氧化氯代替传统的消毒剂作为替代消毒剂 ,可大大降低消毒副产物的生成量.

参考文献:

[1] Chang Cheng-nan, Hsu, Ching-Feng, Chao A C, *et al* , Characteristics of the disinfection by-products (DBPs) and process control techniques of the disinfection process using preozonation and post-chlorination[J] . Water Supply ,1998 , 13(3-4) : 95—100

[2] Marhaba T F, Van D. The variation of mass and disinfection byproducts formation potential of dissolved organic matter fraction along a conventional surface water treatment plant[J] . Journal of Hazardous Materials , 2000 ,74:133—147

[3] 贺北平. 水中有机物特性与饮水净化工艺相关性研究[D]. 清华大学博士论文. 1996

[4] Leenheer J A. Comprehensive approach to reparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J] . Environ Sci , 1981 , 15(5) : 578—587

[5] 张晓健,李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J] . 给水排水 ,2000 ,26(8) :1—6