

## 【调查研究】

文章编号:1001-5914(2006)05-0433-03

## 某市常规水处理工艺对消毒副产物前体物的去除

周鸿<sup>1</sup>, 陈超<sup>2</sup>, 张晓健<sup>2</sup>

**摘要:**目的 研究某市常规给水处理工艺对消毒副产物前体物的去除特性。方法 2003 年 1—4 月,采用气相色谱法测定 T 水厂原水、预氯化出水、沉淀出水、滤后水、出厂水中的三卤甲烷和卤乙酸前体物浓度。结果 2003 年 3、4 月原水三卤甲烷形成潜能(THMFP)分别为 15.01 和 39.83  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 出厂水 THMFP 分别为 13.85 和 13.42  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 原水卤乙酸形成潜能(HAAFP)为 61.79~78.72  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 该工艺对原水 HAAFP 的平均去除率为 44.13%。结论 现有常规水处理工艺对 THMFP 和 HAAFP 均有一定去除作用。建议对不同地区、不同原水中的有机物进行分析,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:**水;消毒;三卤甲烷;卤乙酸

中图分类号:R123.5

文献标识码:A

**Characteristics of Removing Disinfection By-Product Precursors by Conventional Processes** ZHOU Hong, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian. Institute of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, Guangdong 510006, China

**Abstract: Objective** Characteristics of removing disinfection by-product precursors by conventional processes were studied in a certain city that lives on surface water. **Methods** Gas chromatography was employed to determine trihalomethane and haloacetic acids in water. Sampling time was from January to April in 2003 and there were 5 sampling sites each time. **Results** Trihalomethane formation potential (THMFP) in the source water was 15.00–39.83  $\mu\text{g}/\text{L}$  and in the supply drinking water it was 13.42–13.85  $\mu\text{g}/\text{L}$ . It showed that the conventional water treatment processes played a positive role in controlling THMFP. Haloacetic acids formation potential(HAAFP) in source water changed from 61.79  $\mu\text{g}/\text{L}$  to 78.72  $\mu\text{g}/\text{L}$  and the average removing rate of HAAFP by conventional processes was 44.13%. **Conclusion** Further studies are needed about organic matters in different kinds of source water in different areas and reactivity of DBP precursors with chlorine and DBPs generating ability. All these studies will contribute to control DBPs in drinking water.

**Key words:** Water; Disinfection; Trihalomethane; Haloacetic acids

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<sup>[1-3]</sup>, 饮用水中最常检出的消毒副产物是三卤甲烷和卤乙酸(HAAs)<sup>[4-9]</sup>, 其高致癌风险或致突变、致畸变作用已得到流行病学证实<sup>[5]</sup>。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的前体物, 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。笔者选取北方某市以地表水为水源的 T 水厂为研究对象, 研究常规水处理工艺对三卤甲烷和 HAAs 前体物的去除特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 消毒副产物前体物测定方法

**1.1.1 卤乙酸形成潜能 (haloacetic acids formation potential, HAAFP)** 可以间接代表水中 HAAs 前体物, 测定的是在高投氯量和长时间反应条件下水样中能够生成的 HAAs 的量, 但并不能完全等同于 HAAs 前体物, 只能是一个较为接近的值<sup>[4]</sup>。

水样前处理参照美国标准方法<sup>[10]</sup>, 具体步骤为: (1)取 200 ml 水样, 放入 250 ml 的棕色磨口玻璃瓶中,

用稀盐酸将 pH 值调至 7; (2) 称取 11.7 g 分析纯 NaOH 和 68.1 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶于 1 L 高纯水中形成缓冲溶液, 取 4 ml 该缓冲溶液加入水样中; (3) 向水样中加入 NaClO 溶液, 使水样中氯的投加量为 20 mg/L; (4) 加盖后, 将水样放入  $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  的生化培养箱中, 在避光条件下放置 72 h; (5) 用硫代硫酸钠终止反应。然后, 采用微萃取气相色谱法测定 HAAs 的浓度, 内标法定量, 具体方法及测定条件可参见文献[4]。

为了评价该方法的准确度和精密性, 测定了加标 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  时的回收率、相对标准偏差及对应的检出限和定量下限。一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)的回收率分别为 123.57%, 87.50%, 91.53%, 97.46%, 111.97%, 均在美国标准方法<sup>[10]</sup>规定的回收率  $(100 \pm 30\%)$  范围内; 相对标准偏差分别为 6.23%, 3.80%, 4.51%, 5.86%, 3.88%; 检出限分别为 2.273、0.080、0.020、0.279、0.030  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; 定量下限分别为 7.499、0.250、0.067、0.921、0.100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

**1.1.2 三卤甲烷形成潜能 (trihalomethane formation potential, THMFP)** 可以间接代表水中三卤甲烷前体物, 水样前处理方法同卤乙酸形成潜能测定。

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 ( $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CHBrCl}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  和  $\text{CHBr}_3$ ) 购自国家标准物质研究中心。采用日本岛津公司生产的带  $\text{Ni}^{63}$  电

作者单位: 1. 广州大学土木工程学院市政工程系 (广东 广州 510006);

2. 清华大学环境科学与工程系 (北京 100084)

作者简介: 周鸿 (1971-), 女, 副教授, 博士, 从事饮用水水质安全性研究。

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×0.2 mm×0.33 μm)毛细管柱;100 μl 进样针。色谱条件:气化室温 200 °C,检测室温 280 °C;采用程序升温,通过 CLASS-GC10 工作站控制。升温过程为初温 35 °C,保持 3 min,再以 10 °C/min 的速度升到 80 °C,保持 2 min,然后以 5 °C/min 的速度升到 90 °C。

载气为高纯氮,柱头压为 75.0 kPa(电子压力控制系统控制),载气流速 19.57 cm/s;采用分流进样,进样量 30 μl,分流比 1:10;30 s 后开始吹扫,尾吹气流量为 35 ml/min。外标法定量,4 种物质的检出限均高于 1 μg/L,直线拟合回归系数均大于 97%。

1.2 样本采集

T 水厂日供水量为 30×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>,工艺流程见图 1。原水浊度为 2~12 NTU,pH 值为 7.7~8.6,总有机碳(TOC)为 2~5 mg/L,高锰酸盐指数为 2.8~8.0 mg/L,氨氮为 0.06~0.47 mg/L,藻类计数为 247×10<sup>4</sup>~825×10<sup>4</sup> 个/L。

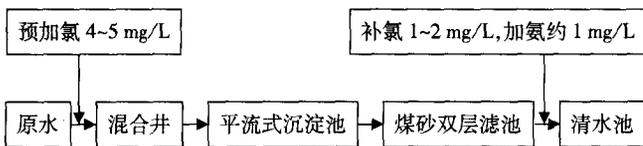


图 1 T 水厂常规工艺流程示意图

于 2003 年 1—4 月,用 250 ml 磨口玻璃瓶采集 T 水厂水样,包括原水、预氯化后出水、沉淀出水、滤后水和出厂水。采样前,玻璃瓶中预先加入 0.1%的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液,以中和水样中的余氯。每月采样 1 次,共采水样 20 件。

2 结果与讨论

2.1 各工艺流程中 THMFP 的变化

1—2 月未对三卤甲烷进行测定,只对 3、4 月的样品进行了测定。由表 1 可见,3、4 月份原水中 THMFP 浓度分别为 15.01、39.83 μg/L,出厂水中的 THMFP 分别为 13.85、13.42 μg/L,去除率分别为 7.73%、66.31%。尽管 4 月份原水 THMFP 浓度是 3 月份的 2.65 倍,但出厂水 THMFP 水平很相近,说明现有常规给水处理工艺对 THMFP 负荷有一定的缓冲作用,出水 THMFP 相对稳定。原水和出厂水中均检出了 CHCl<sub>3</sub>、CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Cl 的前体物,其中三氯甲烷前体物的浓度均最

表 1 2003 年 3、4 月 T 水厂各工艺出水三卤甲烷前体物浓度 (μg/L)

时间 (月)	水样	CHCl <sub>3</sub> 前体物	CHBrCl <sub>2</sub> 前体物	CHBr <sub>2</sub> Cl 前体物	THMs 前体物
3	原水	9.40	3.43	2.18	15.01
	预氯化出水	8.62	1.45	<1.00	10.07
	沉淀出水	6.68	0.87	<1.00	7.55
	滤后水	10.24	2.14	2.10	14.48
4	出厂水	9.27	2.38	2.20	13.85
	原水	24.59	11.29	3.95	39.83
	预氯化出水	7.03	1.58	2.53	11.14
	沉淀出水	6.18	2.59	2.81	11.58
	滤后水	8.98	3.32	3.24	15.54
	出厂水	10.67	0.87	1.88	13.42

高。CHBr<sub>3</sub> 在各工艺流程中均未检出。

2.2 各工艺流程中 HAAs 前体物的变化

原水和各工艺出水中均检出 DCAA 前体物和 TCAA 前体物,仅 4 月份在原水和滤后水中检出微量的 MBAA 前体物,浓度分别为 2.82、0.29 μg/L。由表 2 可见,2003 年 1—4 月原水中 HAAs 前体物浓度为 61.79~78.72 μg/L,2、3 月 HAAs 前体物浓度较高,1、4 月较低。出厂水 HAAs 前体物浓度为 32.62~48.03 μg/L,2、4 月较低,1、3 月较高。对 DCAA 前体物的去除率为 17.03%~50.07%,平均为 34.08%;对 TCAA 前体物的去除率为 30.07%~61.22%,平均为 46.75%;对 HAAs 前体物的去除率为 26.21%~57.14%,平均为 44.13%,较对 THMFP 的去除率更为稳定。

1—4 月原水碱度为 130~160 mg/L,属于碱度较高的水体,混凝沉淀单元 HAAs 前体物的去除率为 3.95%~17.23%,平均为 8.52%,说明该水厂混凝沉淀对有机物的去除效果未达到强化混凝的效果,有待进一步改善。

2.3 各工艺流程中 HAAs 和三卤甲烷浓度的变化

2.3.1 各工艺流程中 HAAs 浓度的变化 在各工艺流程中均检出 DCAA、TCAA,但在原水中未检出 DCAA、TCAA。由表 3 可见,DCAA 浓度为 0.42~6.27 μg/L, TCAA 浓度为 2.88~13.17 μg/L。随着工艺流程的进展,水中 HAAs 总浓度持续上升,说明加氯后,氯一直在与水中的消毒副产物前体物反应。

从理论上说,前体物浓度越大,形成 HAAs 的浓度相应地可能较大,但 1—4 月原水 HAAs 前体物浓度变

表 2 2003 年 1—4 月 T 水厂各工艺出水 HAAs 前体物浓度 (μg/L)

时间 (月)	原水			预氯化出水			沉淀出水			滤后水			出厂水		
	DCAA 前体物	TCAA 前体物	HAAs 前体物	DCAA 前体物	TCAA 前体物	HAAs 前体物	DCAA 前体物	TCAA 前体物	HAAs 前体物	DCAA 前体物	TCAA 前体物	HAAs 前体物	DCAA 前体物	TCAA 前体物	HAAs 前体物
1	19.26	45.83	65.09	35.23	69.41	104.64	35.91	59.67	95.58	21.75	34.51	56.26	15.98	32.05	48.03
2	27.86	48.25	76.11	37.93	72.14	110.07	37.53	67.87	105.40	24.87	39.27	64.14	13.91	18.71	32.62
3	16.44	62.28	78.72	29.06	54.98	84.04	31.53	49.19	80.72	26.71	41.62	68.33	12.57	29.25	41.82
4	20.36	38.61	61.79	36.12	59.53	95.65	30.77	48.40	79.17	16.83	26.70	43.82	11.06	22.13	33.19

表 3 2003 年 1—4 月 T 水厂各工艺出水 HAAs 浓度

(μg/L)

时间 (月)	预氯化出水			沉淀出水			滤后水			出厂水		
	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs
1	5.97	12.73	18.70	6.27	13.17	19.44	3.91	7.63	11.54	3.85	6.78	10.63
2	3.57	4.47	8.04	3.43	8.14	11.57	4.87	7.10	11.97	4.80	7.96	12.76
3	1.20	2.88	4.08	2.92	4.64	7.56	1.97	3.65	5.62	2.32	3.90	6.22
4	0.42	<0.020	0.42	1.37	3.53	4.90	1.39	3.61	5.00	1.64	4.25	5.89

化幅度较小,出厂水 HAAs 浓度差异也不大(表 2、3)。笔者认为,这是由于具体生成 HAAs 的浓度大小不仅与原水所含前体物浓度有关,而且与进入水体的有机物种类有关。已有研究表明,不同类型的有机物的 HAAs 生成能力有所不同<sup>[11]</sup>。因此,这是下一步需要研究的重点问题之一。另有研究表明,HAAs 的形成量与表征芳香化合物类的 UV254 呈较好的正相关关系<sup>[12,13]</sup>,相关系数为 0.87~0.99<sup>[12]</sup>,说明芳香族化合物可能是一类主要的 HAAs 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<sup>[11,13]</sup>。关于 HAAs 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。

**2.3.2 各工艺流程中三卤甲烷浓度的变化** 由表 4 可见,预氯化后,三卤甲烷浓度上升。结合表 1 可见,前体物浓度沿工艺流程呈下降趋势,三卤甲烷浓度呈上升趋势。这可能是由于(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<sup>[12]</sup>;(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<sup>[13]</sup>。

表 4 2003 年 3、4 月 T 水厂各工艺出水三卤甲烷浓度(μg/L)

时间(月)	原水	预氯化出水	沉淀出水	滤后水	出厂水
3	<1.00	4.02	5.08	5.59	8.24
4	<1.00	2.43	6.74	9.79	8.29

目前,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<sup>[5]</sup>,腐殖质经氯化作用会发生加成、取代和氧化反应<sup>[11,14]</sup>;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<sup>[5,6]</sup>。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<sup>[1]</sup>。

预氯化对 THMFP 有显著的氧化去除作用,而混凝沉淀单元只对 CHCl<sub>3</sub> 前体物表现出稳定的去除作用,3 月 THMFP 的去除率为 25.02%。预氯化可增加 HAAs 前体物的含量,混凝沉淀单元对 HAAs 前体物的去除能力较为稳定,去除率为 3.95%~17.23%。对 THMFP 的去除率略高于对 HAAs 前体物的去除率,这可能由于

三卤甲烷前体物相对分子量比 HAAs 前体物高或混凝沉淀性能较好。过滤单元对 THMFP 和 HAAs 前体物的影响相反,前者增加,后者减少,具体原因有待进行有机物分类和相对分子量分析之后确定。

## 参考文献:

- [1] Sylvia EB, Stuart WK, Gary LA. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water—an overview[A]. Sylvia EB, Stuart WK, Gary LA. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water[C]. Washington DC: American Chemical Society, 2000: 2-14.
- [2] Richardson SD, Thruston JR, Caughran TV, et al. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2000, 123: 95-102.
- [3] Susan DR, Alfred DT, Caughran TV, et al. Identification of new polar drinking water disinfection by-products using liquid chromatography-mass spectrometry[A]. Sylvia EB, Stuart WK, Gary LA. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water[C]. Washington DC: American Chemical Society, 2000: 389-402.
- [4] 王丽花, 周鸿, 张晓健. 常规工艺对消毒副产物及其前体物的去除[J]. 给水排水, 2001, 27(4): 35-37.
- [5] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 32-34.
- [6] Karen LS, Keith PH. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective[J]. Water Research, 1998, 32: 1522-1528.
- [7] Kang JL, Byoung HK, Jee EH, et al. A study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in Korea[J]. Water Research, 2001, 35: 2861-2872.
- [8] AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee. Committee report: disinfection at large and medium-size systems[J]. American Water Works Association, 2000, 92: 32-43.
- [9] AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee. Committee report: disinfection at small systems[J]. American Water Works Association, 2000, 92: 24-31.
- [10] Environmental test methods and guidelines[OL]. <http://www.epa.gov/epahome/standards.html>.
- [11] 王丽花. 水中有机物特性与卤乙酸形成的相关性研究[D]. 北京: 清华大学环境系博士论文, 2001.
- [12] Daniel MW, Sarah G, Jasprit N, et al. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies[J]. Water Research, 2003, 37: 939-947.
- [13] Croue JP, David V, Labouyrie L. Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: a comparison between a low- and a high-humic water[A]. Sylvia EB, Stuart WK, Gary LA. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water[C]. Washington DC: American Chemical Society, 2000: 139-153.
- [14] Dojlido J, Edward Z, Ryszard S. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)[J]. Water Research, 1999, 33: 3111-3118.

(收稿日期: 2006-03-01)

(本文编辑: 韩威)