

李金燕, 金 芬, 金晓辉, 等. 北方某城市饮用水处理中卤乙酸浓度水平的调查研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1091 - 1095

LI Jinyan, JIN Fen, JIN Xiaohui, et al. Occurrence of Haloacetic acids in water treatment processes of a water supply works, North China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(8): 1091 - 1095

北方某城市饮用水处理中卤乙酸浓度水平的调查研究

李金燕^{1,2}, 金 芬¹, 金晓辉¹, 胡建英^{1,*}, 何文杰³, 韩宏大³

1. 北京大学环境学院, 北京 100871

2. 宁夏大学土木与水利学院, 银川 750021

3. 天津自来水集团有限公司, 天津 300040

收稿日期: 2004-11-05 修回日期: 2005-05-18 录用日期: 2005-06-14

摘要: 对北方某城市自来水厂水体中的 4 种卤乙酸浓度水平进行了检测. 以黄河水作为原水, 经常规工艺处理后的饮用水中卤乙酸的最大浓度水平为 $79.31 \mu\text{g L}^{-1}$, 超出美国 EPA 提出的饮用水中卤乙酸浓度水平的限定值; 进而对常规工艺的氯化作用做了进一步调查研究, 结果表明, 预氯化对卤乙酸的产生起主导作用, 增大了饮用水中卤乙酸的含量. 探讨了由高锰酸钾预氧化、气浮、过滤、臭氧氧化、活性炭吸附、氯氨消毒组成的深度处理工艺对卤乙酸的削减效果. 结果表明, 经深度处理后的出厂水中卤乙酸含量从常规工艺的 $79.31 \mu\text{g L}^{-1}$ 降为 $3.92 \mu\text{g L}^{-1}$, 有效地控制了卤乙酸的生成.

关键词: 水处理工艺; 消毒副产物; 卤乙酸

文章编号: 0253-2468(2005)08-1091-05 中图分类号: TU991.2 文献标识码: A

Occurrence of Haloacetic acids in water treatment processes of a water supply works, North China

LI Jinyan^{1,2}, JIN Fen¹, JIN Xiaohui¹, HU Jianying^{1,*}, HE Wenjie³, HAN Hongda³

1. College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871

2. School of Civil Engineering and Water Conservancy, Ningxia University, Yinchuan 750021

3. Tianjin Waterworks Company Ltd., Tianjin 300040

Received 5 November 2004; received in revised form 18 May 2005; accepted 14 June 2005

Abstract: The concentrations of four haloacetic acids (HAAs) were determined in a water supply works, North China. The highest total HAAs concentration in drinking water was found to be $79.31 \mu\text{g L}^{-1}$ in conventional treatment process which exceeded the drinking water standard of U. S. EPA, when Huanghe River water was used as raw water. Further study indicated that prechlorination largely contributed to high concentration of HAAs in drinking water. Finally, the total concentration of HAAs was decreased from 79.31 to $3.92 \mu\text{g L}^{-1}$ when using an advanced treatment process consisting of K_2MnO_4 preoxidation, floatation, filtration, ozonation, active carbon adsorption, chloride ammonia disinfection.

Keywords: water treatment process; disinfection by-products; haloacetic acids

氯消毒是饮用水处理过程中的关键处理单元. 有研究表明, 在氯消毒过程中, 会产生多种卤代的消毒副产物 (DBPs), 如卤乙酸 (HAAs) 和三卤甲烷等, 显著增加了饮用水的致癌风险^[1-3]. 流行病学研究表明, 膀胱癌、直肠癌和结肠癌的发病率与饮用氯消毒水量之间存在相关性^[4,5]. 近几年来, 卤乙酸的调

查研究越来越引起人们的重视. 以往的调查研究大多着眼于饮用水中卤乙酸浓度水平及其形成特性, 而对实际水处理过程中卤乙酸浓度水平的变化研究涉及甚少, 无法针对水处理工艺提出相应的控制对策; 国内有关卤乙酸的调查工作也较少, 相关报道也只是局限于管网饮用水及常规水处理技术. 本文对

基金项目: 国家重点基础研究项目 (No. 2002AA601140-6); 国家自然科学基金 (No. 40021101)

作者简介: 李金燕 (1977 →), 女, 硕士研究生; *通讯作者 (责任作者), E-mail: hujy@urban.pku.edu.cn

Foundation item: National Basic Research Program of China (No. 2002AA601140-6); National Natural Science Foundation of China (No. 40021101)

Biography: LI Jinyan (1977 →), female, master candidate; * Corresponding author, E-mail: hujy@urban.pku.edu.cn

北方某城市饮用水中的4种卤乙酸,一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)以及一溴乙酸(MBAA)的浓度水平进行了检测,进而研究深度水处理过程中卤乙酸浓度水平的变化,并与常规水处理效果加以对比分析,试图探索实际水厂水处理过程中卤乙酸的生成及其控制对策,为进一步完善我国卤乙酸类消毒副产物的饮用水水质标准提供一些基础数据。

1 实验方法 (Experiment Section)

1.1 样品采集

1.1.1 常规工艺 北方某水厂以地表水为水源,原水经过自然沉降后引入水厂,加氯后与高分子絮凝剂混合,絮凝沉淀后,经石英砂和无烟煤双层滤料过

滤,再经加氯消毒后输送出厂,经管网到达用户.具体流程如图1(a)所示.按照自来水厂常规工艺流程设5个采样点,分别为原水,前氯出水,沉淀出水,后氯出水和管网水.分别于2003年和2004年8次采样,水样用10L棕色玻璃瓶采集,加入约1g的硫代硫酸钠去除水中的余氯;采集好的水样,立即进行测定,如果不能立即进行测定,4℃保存。

1.1.2 深度处理工艺 深度处理工艺如图1(b)所示.按照工艺流程分为7个采样点:为原水,即未经过任何处理的水源水;为预氧化出水;为气浮出水;为过滤出水;为中间氧化出水;为活性炭过滤出水;为消毒出水.分别于2004年4、6、8和11月在7个采样点采集水样.具体的处理工艺技术参数列于表1。

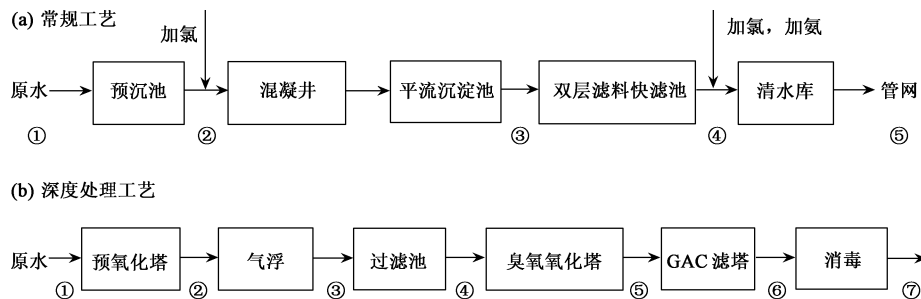


图1 工艺流程图

Fig. 1 Drinking water treatment processes

((a) conventional treatment process; (b) advanced treatment process)

表1 深度处理工艺采样参数

Table 1 Parameters of advanced treatment process

水源	采样日期	运行参数	预氧化	混凝井加药种类及量	中间臭氧化
黄河水	2004年4月	气浮回流比9.6%	高锰酸盐复合试剂(ppc) 1.05 mg L ⁻¹	FeCl ₃ 6 mg L ⁻¹	1.75 mg L ⁻¹
滦河水	2004年6月	气浮回流比12%	KMnO ₄ 0.3 mg L ⁻¹	FeCl ₃ 10.05 mg L ⁻¹ , HCA 0.2 mg L ⁻¹	4.57 mg L ⁻¹
	2004年8月	气浮回流比10%	ppc 1.0 mg L ⁻¹ + 氯 2.0 mg L ⁻¹	FeCl ₃ 10 mg L ⁻¹ ; HCA 0.2 mg L ⁻¹	—
黄河水	2004年11月	气浮回流比11%	O ₃ 1.0 mg L ⁻¹	FeCl ₃ (8 mg L ⁻¹)	—

注:4个月其它工艺参数均相同;“-”表示对该月水体中未投加臭氧化剂

1.2 试剂和药品

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)标准品及内标物质1,2-二溴丙烷的纯度均在96%以上(New Jersey ACROS公司);甲基叔丁基醚(MTBE)、甲醇均为HPLC级(Fisher公司);硫酸钠晶体为分析纯,450℃灼烧2~3h后使用;酸化甲醇溶液现配现用;超纯水(电导率为18.2 μS cm⁻¹)。

1.3 分析方法

将2 mL 优级纯的硫酸加入装有30 mL 水样的

样品瓶调节pH值到0.5,再迅速加入13.5 g 硫酸钠晶体.随后加入3 mL 含内标物的MTBE溶液,立即振荡,直至硫酸钠晶体完全溶解,静置5 min,使卤乙酸尽可能多地转移到有机相中.5 min后萃取出上层的有机相至另一瓶中,加入2.6 mL 新配制的10%的酸化甲醇溶液,进行衍生,将萃取物置入50℃的水浴锅内加热2 h,至卤乙酸全部衍生化为相应的卤乙酸甲酯.取出样品瓶,于4℃的冰箱中冷却10 min,随后加入7 mL 浓度为150 g L⁻¹的硫酸钠溶液,移除下层水相.再向样品瓶中加入1 mL 碳酸氢钠溶液,振

荡、放气并静置 3 min. 再次萃取出样品瓶上层的有机相,用气相色谱仪进行测定.

1.4 分析仪器和条件

气相色谱-质谱联用仪(6890GC-5973MSD,USA, Agilent);EASYPure UV 超纯水机(Barnstead 公司). 进样口温度:200,检测器温度:280,电子能量:70 eV,电子倍增电压:1 824 V,柱头压:108 kPa,溶剂延迟时间:11 min;程序升温条件:初始温度为 35,保持 10 min 后,以 2 min⁻¹的速率升高至 65,保持 5 min,最后温度升高至 280,保持 3 min. 色谱柱

为 HP-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent Technologies,USA) 毛细色谱柱,载气为高纯氦气. 测定采用 SIM 模式定量测定,进样量为 1 μL.

2 试验结果(Results)

2.1 饮用水中 HAAs 浓度水平

为调查饮用水中 HAAs 的浓度水平,分别对常规工艺出厂水及距厂区 100 m 远接用户端的管网水中的 4 种 HAAs 进行了检测,同时对水厂原水也进行了检测,共采集了 8 个月的水样,检测结果见表 2.

表 2 原水及饮用水中卤乙酸浓度水平

Table 2 Concentration of HAAs in raw water and drinking water

μg L⁻¹

采样时间	原水		出厂水				管网水				
	HAAs	MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	HAAs	MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	HAAs
2003 年 5 月	ND	ND	0.39	15.43	ND	15.82	ND	0.40	2.46	ND	2.86
2003 年 7 月	ND	ND	0.32	4.26	ND	4.58	ND	ND	ND	ND	ND
2003 年 8 月	ND	ND	2.38	14.27	ND	16.65	ND	ND	ND	ND	ND
2003 年 9 月	ND	ND	4.23	11.43	ND	15.66	ND	ND	8.61	ND	8.61
2004 年 4 月	ND	36.52	24.21	7.30	11.28	79.31	3.62	5.18	10.88	2.07	21.75
2004 年 6 月	ND	ND	11.5	12.83	ND	24.33	ND	ND	ND	ND	ND
2004 年 8 月	ND	ND	2.36	1.92	ND	4.28	—	—	—	—	—
2004 年 11 月	ND	ND	2.50	12.73	ND	15.23	—	—	—	—	—

注:表中的 ND 表示浓度在检测限以下;“—”表示对该月管网水未进行检测.

2.2 加氯对 HAAs 浓度水平的影响

为了解水厂常规工艺的加氯过程对水体中 HAAs 的生成规律的影响,分别对 2003 年 4 个月的前氯出水和后氯出水进行了检测,检测结果如表 3 所示,其中 MCAA、MBAA 未检出,表中只列了 DCAA、TCAA 的检测值.

表 3 常规工艺预加氯与后加氯后卤乙酸的浓度水平

Table 3 Concentration of HAAs after pre-chlorination and post chlorination

采样时间	前氯出水			后氯出水		
	DCAA	TCAA	HAAs	DCAA	TCAA	HAAs
2003 年 5 月	1.53	9.15	10.68	0.39	15.43	15.82
2003 年 7 月	1.19	10.02	10.21	0.32	4.26	4.58
2003 年 8 月	3.15	3.45	6.60	2.38	14.27	16.65
2003 年 9 月	4.38	7.18	11.56	4.23	11.43	15.66

2.3 经深度处理出水中 HAAs 浓度水平

为了解深度处理对 HAAs 的控制效果,对中试工艺出厂水中 HAAs 浓度水平进行检测.表 4 比较了在相同原水水质条件下深度出水和常规工艺出水中的 HAAs. 进一步研究深度处理工艺中各处理单元对 HAAs 的形成或控制效果,同时对深度处理技术各工艺点的水样进行检测,各工艺点 HAAs 浓度水平的变化如图 2 所示.

表 4 深度处理工艺对饮用水中卤乙酸的浓度水平削减效果

Table 4 Reduction of HAAs in drinking water by advanced treatment process

采样时间	出厂水中卤乙酸浓度/(μg L ⁻¹)	
	常规工艺	深度处理
2004 年 4 月	79.31	3.92
2004 年 6 月	24.33	7.60
2004 年 8 月	4.28	1.03
2004 年 11 月	15.23	1.20

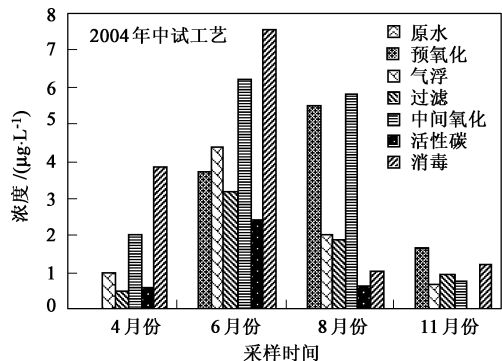


图 2 深度水处理工艺各处理单元出水中卤乙酸浓度水平

Fig.2 Comparison of HAAs in effluents in each treatment unit in an advanced treatment process

3 分析讨论 (Discussion)

3.1 饮用水中 HAA_s 浓度水平分析

由于 HAA_s 的高致癌风险,各国都制定了相关的饮用水标准,其中使用最为广泛的是美国 EPA 的饮用水标准,该标准规定 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA 及 DBAA 这 5 种卤乙酸的总含量为 $60 \mu\text{g L}^{-1}$ ^[6,7]. 我国有关饮用水中 HAA_s 浓度水平方面的数据资料非常有限,2001 年卫生部颁布的生活饮用水卫生规范中仅对 DCAA 和 TCAA 制定了水质标准,其总含量为 $150 \mu\text{g L}^{-1}$,此标准值完全采纳了世界卫生组织推荐的值.

由表 2 所列 4 种 HAA_s 的检测结果可知,水厂出厂水中,除 2004 年 4 月以外,其余各月出厂水中均未检测出 MCAA,只检测出 DCAA 和 TCAA. 且大部分月份 TCAA 所占比例较大,都在 80% 以上, HAA_s 的总含量均在 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 左右,未超出目前我国饮用水水质标准. 其中 2004 年 4 月出厂水中 HAA_s 的总含量达到了 $79.31 \mu\text{g L}^{-1}$,该浓度虽然低于目前我国饮用水水质标准,但已经超过了美国 EPA 的标准值,且该月 4 种 HAA_s 均被检测出来. 距离厂区 100m 远接用户端的管网水中 HAA_s 的最高浓度值也出现在 2004 年 4 月份,为 $21.75 \mu\text{g L}^{-1}$. 为了进一步研究 4 月份 HAA_s 浓度水平在管网中的变化,在厂区外 807 m、3 387 m 和 4 387 m 设置了 3 处采样点. 检测结果发现,水样中 HAA_s 的总含量分别为 70.82、70.52 和 $7.27 \mu\text{g L}^{-1}$,其中管网水 807 m 处和 3 387 m 处 HAA_s 的浓度水平超出了美国 EPA 制定的关于饮用水中 HAA_s 标准.

8 个月中除 2004 年 4 月和 2004 年 11 月水厂的原水取自黄河,其它均取自滦河. 水厂实际处理工艺采用预沉、混凝、沉淀、过滤的常规水处理技术,为了增进絮凝效果,水厂采用了预加氯(前氯) 然后进入混合井进行絮凝 经过滤后加氯消毒的方式. 8 个月各月的总加氯量均在 5mg L^{-1} 左右,其中前加氯量 3mg L^{-1} ,后加氯量 $2 \sim 3 \text{mg L}^{-1}$. 另外,在混合池中还投加了 FeCl_3 絮凝剂,该投加量均在 20mg L^{-1} 左右,每个月的差异也不显著,其它工艺参数 8 个月均相同. 因此,初步认为常规工艺参数的微小差异不是造成 4 月份卤乙酸浓度水平与其它各月有显著差异的原因. 对 8 个月原水水质的比较表明,2004 年 4 月原水中耗氧量的平均值为 6.5mg L^{-1} ,而其它几个月原水中耗氧量的平均值均在 4.5

mg L^{-1} 左右,说明 2004 年 4 月原水中有机物的含量较高. 而 HAA_s 的产生与有机物的含量有着非常密切的关系,因此,初步认为这是造成 2004 年 4 月份 HAA_s 的总含量较高的主要原因. 结合以上分析,在采用黄河水作为原水时,由于其水质特点,常规工艺处理过程无法确保饮用水中 HAA_s 的含量满足 USEPA 的饮用水标准,需要对此类水源进行深度处理技术研究.

3.2 加氯方式对卤乙酸形成的影响

根据常规工艺饮用水中 HAA_s 的调查结果,作者认为,有必要从工艺过程出发了解 HAA_s 生成规律. 由表 3 可见,在前加氯出水和后加氯出水中都只检测出了 DCAA 和 TCAA. 前氯出水中 DCAA 和 TCAA 的含量相对于原水均有明显的增加趋势, TCAA 增加趋势更为明显;除 7 月以外, TCAA 在后氯出水中的含量较前氯出水有所增加,而 DCAA 在 4 个月的后氯出水中的含量较前氯出水有所降低,由于 TCAA 所占比例较大,致使 2003 年 5、8 和 9 月水体中 HAA_s 总含量也在后氯有了进一步的增加.

常规工艺对 DCAA 及其前体物有一定的控制效果,而对 TCAA 及其前体物没有控制作用,致使后加氯以后 DCAA 的含量有所下降,而 TCAA 及 HAA_s 的总量有了进一步增加. 常规工艺前加氯量 4 个月均为 2mg L^{-1} ,而后加氯量均在 3mg L^{-1} 左右,前加氯量明显比后加氯量小,但由表中数据可以看到,前加氯所产生的 HAA_s 所占比例远大于后加氯,说明常规工艺中前加氯对 HAA_s 的生成起主导性作用. 因此,为了在常规工艺水处理过程中控制 HAA_s 的生成,非常有必要加强对前加氯工艺的研究.

3.3 深度处理技术对卤乙酸的削减

上述调查结果表明,常规工艺中的前加氯虽然能够改进絮凝效果,但也可能导致饮用水中的 HAA_s 含量的增加,而深度处理工艺非常有效地控制了 HAA_s 的生成. 常规工艺出厂水中的 HAA_s 浓度范围为 $4.28 \sim 79.31 \mu\text{g L}^{-1}$,而在深度处理的出厂水中 HAA_s 的浓度范围则降为 $1.03 \sim 7.6 \mu\text{g L}^{-1}$. 与常规工艺相比,2004 年 4 月运行的深度处理工艺有效地抑制了 HAA_s 的生成, HAA_s 在深度工艺出水中的浓度约为常规工艺出水浓度的 5%. 产生这一差别的主要原因可能是相关的水处理工艺参数不同. 各种工艺参数的选择对 HAA_s 的产生及去除都是较为关键的,通过 4 个月的比较,初步认为选择如表 1 所示的 2004 年 4 月这一套深度处理工艺参数对 HAA_s 的

控制效果最为明显,但该套工艺各单元参数有待于进一步优化.

从深度处理的工艺过程来看(图 2),各单元出水中 HAA_s 的含量都比较低,浓度范围为 0.50 ~ 7.60 μg L⁻¹,其中最高浓度出现在 6 月份的消毒出水,为 7.60 μg L⁻¹.在 4 个月中,HAA_s 在预氧化、中间氧化及氯氨消毒单元出水中的浓度增加比较明显,而在过滤、活性炭吸附单元出水中 HAA_s 含量呈下降趋势.

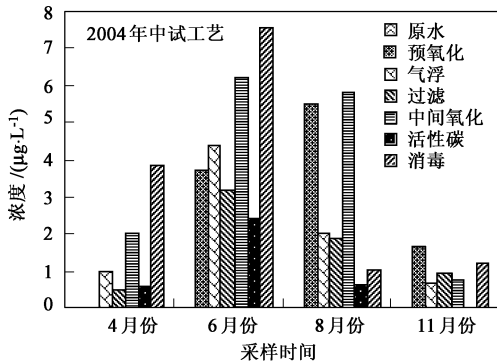


图 2 深度水处理工艺各处理单元出水中卤乙酸浓度水平
Fig.2 Comparison of HAA_s in effluents in each treatment unit in an advanced treatment process

4 结论 (Conclusions)

1) 以黄河水为水源水,经常规工艺处理后,其出厂水和管网水中 HAA_s 的含量达到了 70 μg L⁻¹以

上,虽然没有超过我国饮用水水质规范,但高于美国 EPA 提出的饮用水中 5 种 HAA_s 的限定值.

2) 在常规工艺中预氯化对 HAA_s 的产生起主导性作用.

3) 深度处理工艺能有效地控制 HAA_s 的生成.

通讯作者简介:胡建英 (1965 →) 女,北京大学教授. E-mail: hujy @urban.pku.edu.cn.

参考文献 (References):

- [1] Cowman G, Singer P. Effect of bromide ion on haloacetic acids speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances [J]. Environ Sci Technol, 1996,30 (1) : 16—24
- [2] Reimaann S, Grob K, Frank H. Chloroacetic acids in rainwater [J]. Environ Sci Technol, 1996,30 (7) : 2340—2344
- [3] Rook J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters [J]. Environ Sci Technol, 1997,11 (30) : 478—482
- [4] Robert M, Clark A. Drinking water and cancer mortality [J]. Sci Total Environ, 1986,53 (3) : 153—172
- [5] Morris R, Audet A, Angeliko I. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis [J]. Public Health,1992,82:955—963
- [6] Jan D, Edward Z, Ryszard S. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in warsaw waterworks [J]. Water Research, 1999,33 (14) : 3111—3118
- [7] Frederick,W. D-DPB rule to set tight standards [J]. JAWWA, 1993,85(11) : 22—30