

氯胺消毒对不同有机物生成消毒副产物的影响

高乃云, 汪雪姣, 周 超, 楚文海

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在将有机物分级和分类的基础上, 研究了氯胺消毒对不同类有机物生成消毒副产物的影响. 试验结果表明: 对于亲水性和强疏水性有机物, 氯胺消毒主要减少溴代三卤甲烷(CHCl_2Br 和 CHClBr_2) 的生成; 对于弱疏水性有机物, 氯胺消毒主要减少二溴乙酸(DBAA)和三氯甲烷(CHCl_3)的生成; 氯胺消毒能使分子量小于 10 ku 的有机物生成三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)的量明显降低, 并且随着有机物分子量的升高, 氯胺消毒的影响效果有一定程度的减弱.

关键词: 氯胺; 消毒副产物; 亲水性; 疏水性; 分子量
中图分类号: X 132 **文献标识码:** A

Influence of Chloramine Disinfection on DBPs from Different Organics

GAO Naiyun, WANG Xuejiao, ZHOU Chao, CHU Wenhai
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A study was made of the influence of chloramination on DBPs formation from different organics based on the grading and classification of organics. The experimental results show that the formation of CHCl_2Br and CHClBr_2 are restricted by chloramine disinfection for the hydrophilicity and strong hydrophobicity organics. For the weak hydrophobicity organics, formation of DBAA and CHCl_3 is affected. Chloramine disinfection reduces the THMs and HAAs formation from the organics whose molecularities are less than 10 ku, and the influence is weakened to some certain extent with the increase of molecular weight in chloramination.

Key words: chloramine; disinfection products; hydrophilicity; hydrophobicity; molecular weight

来, 它们给饮用水带来的致癌风险已经受到人们的高度重视. 但由于氯消毒具有成本低、操作简单、工艺成熟的特点, 目前绝大部分地区仍采用此种消毒方式. 所以, 国内积极开展研究该如何控制该类消毒副产物(DBPs)在饮用水中存在的研究. 有关研究表明^[1], 与自由氯消毒相比, 采用氯胺消毒(化合氯消毒)能够明显降低 DBPs 的总量. 水体中的天然有机物(NOM)是使水体消毒产生 DBPs 的主要前体物种类之一, 由于它是一种复杂的混合体系, 因此通常需要根据有机物的不同特性将其分类, 然后分别加以研究, 从而得到更深层次的理论依据. 目前较常用的有机物分类方法是膜技术分离法和树脂分类法^[2].

结合上海黄浦江水源氨氮浓度高、有机物成分复杂的特点, 对以黄浦江上游水为水源的上海闵行二水厂的中试工艺(预臭氧化, 常规处理, 活性炭吸附)出水进行有机物的分类和分级, 研究氯胺消毒对不同组分有机物生成 DBPs 的影响效果, 以期氯胺消毒方式的可行性提供一定的理论依据.

1 试验部分

1.1 材料和试剂

氯胺储备液的配制采用次氯酸钠溶液和氯化铵溶液按照所需比例, 在 pH 为 8.3 ± 0.1 的磷酸缓冲液中, 先加氯化铵后加次氯酸钠, 避光混合 30 min, 使用前测定其中一氯胺(NH_2Cl)质量浓度; 试验所用次氯酸钠溶液为商品, 有效氯质量浓度采用碘量法滴定; 其他试剂(NH_4Cl , NaOH , H_2SO_4)为分析纯, 其溶液用去离子水配制.

1.2 试验方法

以闵行二水厂中试装置滤池出水为研究对象,

自饮用水中发现三卤甲烷等氯消毒副产物以

收稿日期: 2008-09-19
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878163); 国家科技重大专项基金资助项目(2008ZX07421-002); “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03)
作者简介: 高乃云(1949—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理技术及建筑给排水技术.
E-mail: gaonaiyun@sina.com

采用不同截留分子量的膜进行过滤分离^[3],研究氯胺对不同分子量分布的有机物生成 DBPs 的特性;膜过滤采用平行法,即水样用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤后,分别通过截留分子量为 30,10,3,1 ku 的超滤膜,测定过滤液的总有机碳(TOC)和紫外吸光值(UV_{254}),各个分子量区间有机物的量用差减法求得.

采用 Amberlite XAD-8 和 XAD-4 大孔树脂分离亲水性和疏水性有机物^[4],从结构上分析氯胺对不同特性有机物控制生成 DBPs 的特性; $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤后的试验水样,将 pH 值调至 2.0,通过 XAD-8 和 XAD-4 树脂吸附柱,吸附在 XAD-8 树脂的溶解性有机物是强疏水性有机物,吸附在 XAD-4 树脂的溶解性有机物为弱疏水性有机物,分别用 $\text{pH}=13$ 的高纯水洗脱.通过上述 2 种树脂的溶解性有机物即为亲水性有机物,此时试验水样中溶解性有机物被分成亲水性有机物、强疏水性有机物和弱疏水性有机物 3 类.

试验对各不同性质水样投加氯或氯胺 $3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在带有聚四氟乙烯的 40 mL 安培瓶中培养 24 h,测定生成的三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)和卤乙酸(haloacetic acids, HAAs),反应均在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中进行.

1.3 分析方法

试验采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)分光光度法^[5]测定 NH_2Cl 质量浓度;pH 值采用雷磁 PHS-3C 精密 pH 计测定.

采用液萃取的预处理方法,带电子捕获检测器的气相色谱检测三卤甲烷(THMs),气相色谱条件为:进样口温度 180°C ,采用分流进样,分流比 1:20,总流量 $22.9\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱流量 $0.90\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,吹扫流量 $4.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;色谱柱程序升温($40^\circ\text{C}\xrightarrow{2\ \text{min}}40^\circ\text{C}\xrightarrow{10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}100^\circ\text{C}\xrightarrow{20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}240^\circ\text{C}\xrightarrow{1\ \text{min}}240^\circ\text{C}$);ECD 检测器(electron capture detector,电子捕获检测器)温度设定为 220°C ,吹扫流量为 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.三卤甲烷的气相色谱图见图 1.

HAAs 的测试方法采用微量萃取衍生化毛细管气相色谱法^[6],酸化甲醇衍生化预处理,气相色谱条件为:进样口温度 240°C ,采用分流进样,分流比为 1:10,压力平衡控制,为 $71.3\ \text{kPa}$,总流量 $13.4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱流量 $1.95\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,线性速率 $24.6\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,吹扫流量 $3.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;色谱柱

程序升温($40^\circ\text{C}\xrightarrow{5\ \text{min}}40^\circ\text{C}\xrightarrow{10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}90^\circ\text{C}\xrightarrow{1\ \text{min}}90^\circ\text{C}\xrightarrow{20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}240^\circ\text{C}\xrightarrow{1\ \text{min}}240^\circ\text{C}$);检测器温度 280°C ,吹扫流量为 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.卤乙酸的气相色谱图见图 2.

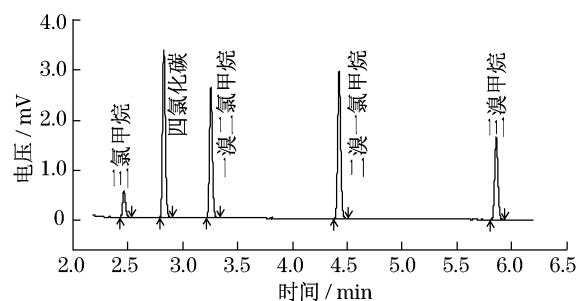


图 1 三卤甲烷气相色谱图

Fig.1 GC chromatogram of THMs

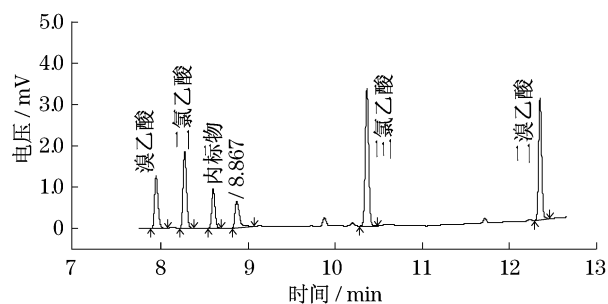


图 2 卤乙酸气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram of HAAs

2 结果与讨论

2.1 氯胺消毒对亲水性和疏水性有机物生成 DBPs 的影响

由于水是极性分子,根据相似相容原理,极性较强的有机物和水有较强的亲和力,而极性较弱的有机物则和水的亲和力较弱.为深入研究氯胺消毒对不同类型有机物生成消毒副产物的控制特性,将其中有机物分为亲水性、强疏水性和弱疏水性有机物 3 种.

2.1.1 天然有机物分布

2007 年 5 月,取闵行二水厂中试工艺的出水,采用膜分离法将水样分为强疏水性、弱疏水性和亲水性组分,分别测试其 TOC 值,计算各种类型有机物所占的比例.其中中试工艺出水 TOC 为 $3.83\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

经计算,深度处理出水中强疏水性有机物、弱疏水性有机物和亲水性有机物所占的比例分别占

34.94%, 18.16% 和 46.90%。强疏水性和弱疏水性有机物所占比例超过 50%。由此可推知黄浦江原水经深度处理后以溶解态的腐植酸、富里酸有机物为主。

2.1.2 氯胺消毒的影响效果

对 3 组分水样分别投加氯或氯胺 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分析反应 24 h 后的 DBPs 生成量, 试验结果见图 3 和 4。

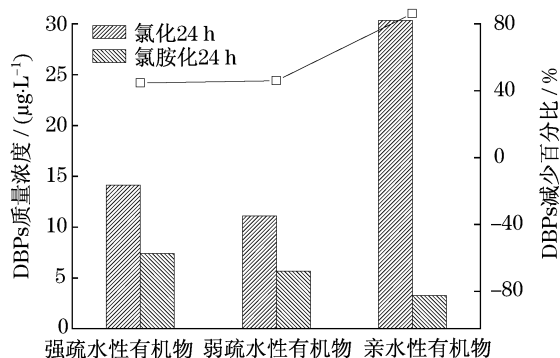


图 3 氯胺对各组分有机物生成 DBPs 的控制

Fig.3 Control on the formation of DBPs from different organics by chloramine

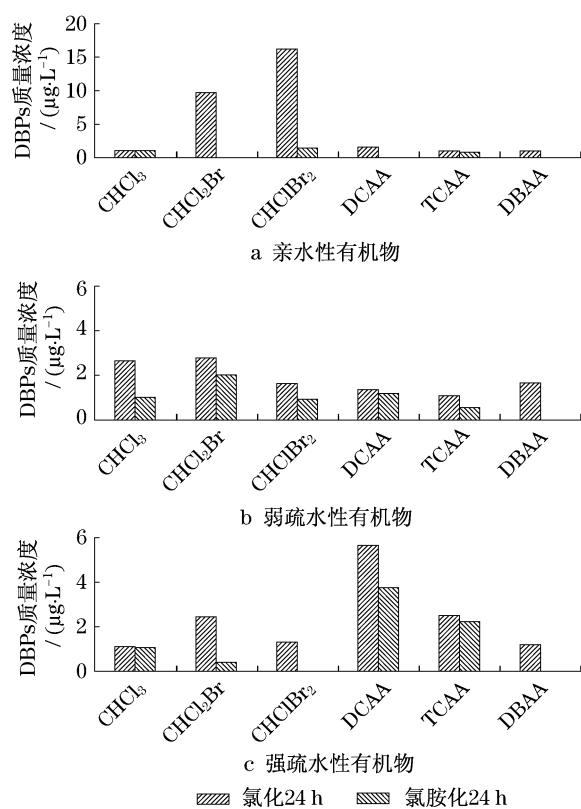


图 4 氯胺对各组分有机物生成 DBPs 的控制

Fig.4 Control for the formation of DBPs from different organics by chloramine

由图 3 可知,氯胺对不同类型有机物氯化 DBPs 的影响程度不同,其中对亲水性有机物生成 DBPs 的减少效果(即氯化生成 DBPs 与氯胺化生成 DBPs 的质量浓度差占氯化生成 DBPs 质量浓度的百分比)最好,降低了 89.3%;对强疏水性有机物和弱疏水性有机物的控制效果差不多,分别为 47.6% 和 49.0%。对于黄浦江原水经深度处理出水中亲水性有机物占有较高比例(46.9%)的特点,从本试验可知,采用氯胺消毒可以明显地降低该水厂中试工艺中 DBPs 的生成量。

图 4 表示氯胺分别对 6 种消毒副产物生成的控制效果。由图可知,同一种有机物氯胺控制不同类消毒副产物的程度也不尽相同。对于亲水性有机物,氯胺的控制效果主要表现在一溴二氯甲烷(CHCl_2Br)和二溴一氯甲烷(CHClBr_2)上,有机物氯化反应 24 h 时分别生成了 9.69 和 $16.22 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而氯胺化反应中没有检测出 CHCl_2Br , CHClBr_2 也仅生成 $1.43 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其控制效果达 91.2%;氯胺对三氯甲烷(CHCl_3)的控制效果最差,生成量几乎没有减少。亲水性有机物氯化生成 HAAs 的量相对较少,二氯乙酸(dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸(trichloroacetic acid, TCAA)和二溴乙酸(dibromoacetic acid, DBAA)分别生成 1.6 , 0.97 和 $1.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而氯胺化产物仅检测出 TCAA $0.81 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,氯胺控制亲水性有机物生成氯化 THMs 和 HAAs 分别达 90.8% 和 77.5%。

对于弱疏水性有机物,氯胺控制 DBAA 的效果最佳,其次是 CHCl_3 , 控制效果达 61.9%。对 CHCl_2Br , CHClBr_2 , DCAA 和 TCAA 的生成控制效果分别为 27.9%, 42.9%, 11.5% 和 49.5%, 总体控制效果一般。因此,氯胺控制弱疏水性有机物生成氯化 THMs 和 HAAs 分别为 44.1% 和 57.4%。

对于强疏水性有机物,氯胺控制生成 CHCl_2Br 和 CHClBr_2 效果较好,分别达 83.3% 和 92.3%, 对 CHCl_3 的生成几乎也无影响。氯胺控制强疏水性有机物生成 DCAA 和 TCAA 效果一般,仅达 33.6% 和 10.8%, 但在氯胺化反应中 DBAA 也未检测出。因此,氯胺控制强疏水性有机物生成氯化 THMs 和 HAAs 分别为 67.8% 和 36.0%。

有关资料表明,亲水性有机物含有较多的脂肪族类和含氮类有机物^[7],是氯化 DBPs 的重要前体物,当以氯胺作为消毒剂时,其释放的 HOCl 量很少,因此氯胺消毒对该类有机物生成 DBPs 的控制较好;

而疏水性有机物由腐植酸、富里酸、芳香族类及酚类等组成,但这些物质在氯消毒过程中会较易生成 HAAs^[8],因此氯胺消毒对强疏水性有机物生成 HAAs 的控制相对较弱。

所以,针对黄浦江原水经深度处理出水中不同特性有机物,氯胺消毒控制 DBPs 生成的研究发现,对于亲水性和强疏水性有机物,氯胺消毒主要控制溴代三卤甲烷(CHCl_2Br 和 CHClBr_2)的生成;对于弱疏水性有机物,氯胺消毒主要控制 DBAA 和 CHCl_3 的生成.但是不同水体中水质不同,有机物的结构也有很大差别,因此氯胺控制氯化 DBPs 的效果也不可一概而论,需依水源而论。

2.2 氯胺消毒对不同分子量有机物生成 DBPs 的影响

由于有机物的分子量大小不等,其与消毒剂反应生成消毒副产物的活性或者生成消毒副产物的种类和量也不相同,定量分析研究氯胺对不同分子量有机物生成消毒副产物的控制特性,对研究氯胺消毒方式的可行性具有重要的意义。

2.2.1 不同分子量有机物分布

采用超滤膜法分析水样中有机物分子量分布,用有机物替代参数 TOC 和 UV_{254} 表征不同分子量有机物所占的比例,如图 5 所示。

从图 5 可知,水样中以 TOC 表征分子量 $<1\text{ ku}$ 区段的有机物占 92.79%,而分子量为 $>30\text{ ku}$ 区段的有机物所占比例几乎为 0;以 UV_{254} 表征分子量 $<1\text{ ku}$ 区段的有机物占 88.35%,分子量为 $>30\text{ ku}$ 区段的有机物也仅占 1.94%. 因此黄浦江原水经深度处理(预臭氧,常规处理,活性炭过滤)后基本上为分子量 $<1\text{ ku}$ 区段的有机物,这是预臭氧氧化的结果。

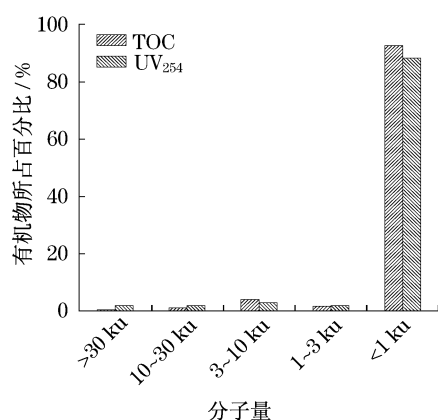


图 5 深度处理出水中有机物分子量分布

Fig.5 Molecular weight distribution of organics in the samples of outlet from advanced treatment

2.2.2 氯胺消毒的影响效果

进行氯胺对各分子量区间有机物控制生成 DBPs 的研究.分别投加氯或氯胺 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分析反应 24 h 后的 DBPs 产量,结果见图 6 和 7。

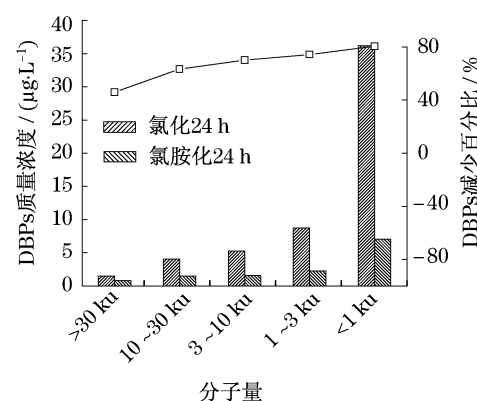


图 6 氯胺对不同分子量有机物生成 DBPs 的控制

Fig.6 Control of the formation of DBPs from organics with different molecular weights by chloramine

Guanghui^[9]的研究表明,有机物分子量的分布与其生成 THMs 和 HAAs 的量没有明显规律,但由图 6 可知,氯胺对不同分子量有机物的 DBPs 生成控制程度不同,且规律明显.对于分子量为 $>30\text{ ku}$, $10\sim30\text{ ku}$, $3\sim10\text{ ku}$, $1\sim3\text{ ku}$ 和 $<1\text{ ku}$ 各区段的有机物生成 DBPs 的量分别减少了 45.89%, 63.46%, 70.10%, 174.37% 和 80.55%,即随着有机物分子量的减小,氯胺的控制效果不断增大.对于黄浦江原水经深度处理出水中基本上为分子量 $<1\text{ ku}$ 的有机物的特点,从本试验可知,采用氯胺消毒可以较好地控制 DBPs 生成。

图 7 表示了氯胺对 6 种消毒副产物生成的控制效果.由图可知,同一分子量区间有机物的氯胺减少不同类消毒副产物的程度也不尽相同.对于分子量 $<1\text{ ku}$ 的有机物,氯胺对 CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , DCAA, TCAA 和 DBAA 的生成控制效果分别达 50.29%, 89.56%, 90.37%, 72.76%, 56.06% 和 100%,即对溴代副产物的控制效果明显优于氯代副产物.这也说明了该中试工艺出水中分子量 $<1\text{ ku}$ 的有机物可能以亲水性有机物为主。

氯胺控制分子量为 $1\sim3\text{ ku}$ 的有机物生成各 DBP 的效果分别为 40.48%, 84.52%, 83.15%, 45.83%, 20.51% 和 100%,其中对 DCAA 和 TCAA 的控制程度要明显低于对分子量 $<1\text{ ku}$ 有机物的控制。

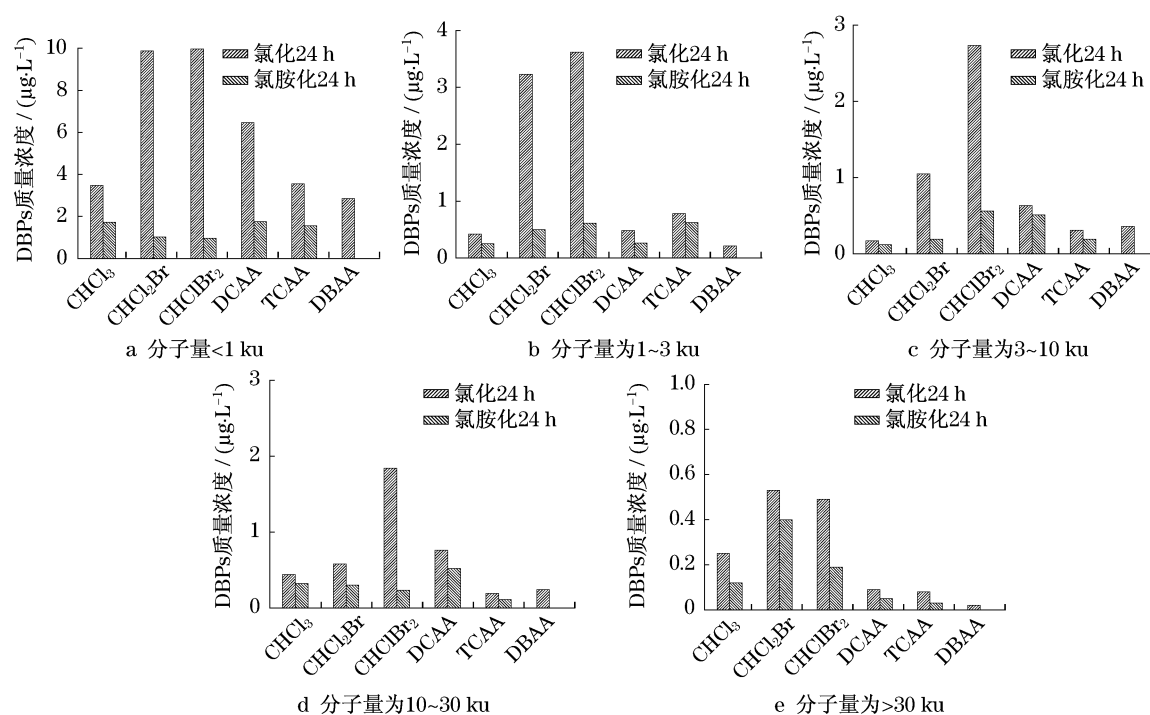


图 7 氯胺对不同分子量有机物生成 DBPs 的控制效果

Fig.7 Control effect on the formation of DBPs from organics with different molecular weights by chloramine

对于分子量 3~10 ku 的有机物,氯胺的控制效果要差于<3 ku 的有机物,对 CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , DCAA, TCAA 和 DBAA 的生成分别减少了 29.41%, 81.90%, 79.49%, 19.05%, 38.71% 和 100%,即氯胺对该分子量区间有机物生成 DBPs 的控制主要体现在对 CHCl_2Br 和 CHClBr_2 上(氯化生成 DBAA 的量很低,因此不考虑氯胺对它的控制程度)。

对于分子量 10~30 ku 的有机物,氯胺对各 DBP 的控制程度分别为 27.27%, 48.28%, 87.50%, 31.58%, 42.11% 和 100%,即仅对 CHClBr_2 的控制效果较好.而对于分子量>30 ku 的有机物,控制程度分别为 52.00%, 24.53%, 61.22%, 44.44%, 62.50% 和 100%,但由于该区间分子量有机物所占比例非常小,所以其效果存在一定的误差,有待进一步的研究。

总之,针对黄浦江原水经深度处理出水中各分子量区间有机物,氯胺消毒控制 DBPs 生成的研究发现,对 THMs 副产物的控制主要体现在分子量<10 ku 的有机物,而对 HAAs 副产物的控制主要体现在分子量<1 ku 的有机物.氯胺控制溴代副产物生成的效果很好, CHClBr_2 的生成均减少了 80% 以上, DBAA 的生成浓度均降到检测限以下。

3 结论

采用氯胺消毒能较有效地减少 DBPs 的生成,但对于不同类别的有机物,其控制效果不尽相同.对于亲水性有机物,氯胺消毒分别能减少氯消毒生成 THMs 和 HAAs 量的 90.8% 和 77.5%,其中主要控制溴代三卤甲烷(CHCl_2Br 和 CHClBr_2) 的生成;对于强疏水性有机物,氯胺消毒对 THMs 和 HAAs 生成量的控制效果分别达 67.8% 和 36.0%,主要也是控制溴代三卤甲烷的生成;对于弱疏水性有机物,氯胺消毒的控制效果分别为 44.1% 和 57.4%,主要控制 DBAA 和 CHCl_3 的生成.当有机物按不同分子量来分级时,氯胺消毒能使分子量<10 ku 的有机物生成 THMs 和 HAAs 的量明显减少(分别达 82.8% 和 68.7%);但随着有机物分子量的升高,氯胺消毒的控制效果有一定程度的减弱。

针对当前黄浦江水源的水质特点以及该套深度处理工艺,从生成氯消毒副产物的角度,采用氯胺消毒是一种比较有效的控制手段。

(下转第 1662 页)