

常规净水工艺中三氯硝基甲烷质量浓度分布调查

高乃云, 方 诚, 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: 对采用预氯化工艺的上海某水厂常规净水工艺出水中的典型含氮消毒副产物(N-DBPs)三氯硝基甲烷(TCNM)进行了取样调查,研究了不同季节各工艺单元出水中 TCNM 的质量浓度分布,以及过滤工艺对 TCNM 的去除效果;同时也初步探讨了 TCNM 与溶解性有机氮(DON)和溶解性有机碳(DOC)之间的关系.研究表明,在该水厂的常规净水工艺中,普遍检测到 TCNM 的存在,其质量浓度随季节变化并不明显,与水中 DON 的质量浓度存在较密切的联系;此外,传统净水工艺中,过滤对三氯硝基甲烷有着良好的去除效果.

关键词: 三氯硝基甲烷;含氮消毒副产物;溶解性有机氮;生成模型

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

Concentration of Trichloronitromethane in Conventional Water Treatment Process

GAO Naiyun, FANG Cheng, CHU Wenhai

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A sampling survey investigated the formation of a nitrogenous disinfection by-product trichloronitromethane (TCNM) from pre-chlorination, and the reduction of TCNM concentrations by subsequent conventional water treatment processes, i. e. coagulation, sedimentation, and filtration, with different seasons. The level of the measured TCNM had little change with the seasons, and were closely correlated with the dissolved organic nitrogen (DON), suggesting that DON plays an essential role in the formation of TCNM. The conventional treatment-filtration had a certain effect on the reduction of TCNM.

Key words: trichloronitromethane; nitrogenous disinfection by-product; dissolved organic nitrogen; formation model

三氯硝基甲烷(trichloronitromethane, TCNM)是一种高毒性卤代含氮消毒副产物(N-DBPs),可对动物和人体胆固醇细胞中的 DNA 造成严重的破坏,具有强烈的致突变性,已被美国环保局(USEPA)列入优先控制消毒副产物的最高等级^[1-2]. 新近研究发现,经氯化、氯胺或臭氧(O₃)等常用消毒方式消毒后,每升饮用水中普遍含有微克级水平的 TCNM^[3],且与原水中的溶解性有机氮(DON)存在一定的相关性^[4-5]. 然而,有关 TCNM 在采用预氯化的水厂各工艺单元出水中的质量浓度分布以及随季节变化情况尚未见报道,同时,除 DON 之外,明确是否还有其他水质指标对 TCNM 的形成产生重要影响,是对 TCNM 开展源头控制的前提.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

上海国药集团化学试剂有限公司生产的冰乙酸(500 mL)和抗坏血酸(100 g).

含有 TCNM 的 EPA551B 卤代挥发性有机物混标(Supelco47904, 2000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),为美国 Sigma-Aldrich 公司产品. TCNM 分子式为 CCl₃NO,相对分子质量 164.39,沸点为 112 °C.

1.2 取样方法

本实验分别于春夏秋冬 4 个季节对采用预氯化的上海市某水厂的原水、沉淀出水、过滤出水和出厂水进行取样,具体时间分布如表 1 所示. 其中,原水取自加氨和加氯前的原水输送管道;沉淀出水取自沉淀池末端;过滤出水取自后氯化前进入清水池的输送管道;出厂水取自清水池出水. 将需要带回实验室分析的水样放置于 5 L 的棕色细口瓶和 40 mL 带

收稿日期: 2011-05-25

基金项目: 住房和城乡建设部科技计划项目(2009-K7-4);国家自然科学基金(51108327);上海市博士后基金(11R21415800)

第一作者: 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@126.com

通讯作者: 楚文海(1983—),男,讲师,工学博士,主要研究方向为饮用水消毒副产物生成机理与控制方法.

E-mail: lworld1water@tongji.edu.cn

有聚四氟乙烯衬垫的安培瓶中,向部分用于测定 TCNM 的水样中投加适量抗坏血酸以消去余氯来终止氯化反应,并投加适量冰醋酸以将水样调至弱酸性(pH=5 左右)^[6].

表 1 取样时间

Tab. 1 Time-series of samples

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
年份	2008						2009						2010		
季节	夏			秋			冬			春			夏	秋	冬
月份	6	7	8	9	11	12	2	3	4	5	7	11	1	2	

1.3 分析方法

TCNM 的分析方法采用吹扫捕集 (purge & trap, P&T) 仪进行富集,并通过气相色谱质谱联用仪 (gas chromatography mass spectrometry, GC/MS) 进行测定,具体测定参数详见文献^[7]. DOC 和总溶解性有机氮 (TDN) 由日本岛津 TOC-VCPH (TNM-1) 测定仪测定;总无机氮 (TIN),包括 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$,由美国哈希便携式分光光度计 (DR2800) 测定. DON 为 TDN 与 TIN 之差,即 $\rho(\text{DON}) = \rho(\text{TDN}) - \rho(\text{TIN})$.

2 结果与讨论

2.1 过滤工艺的影响

图 1 为黄浦江原水经某水厂预氯化 and 常规工艺处理后的沉淀出水、过滤出水和出厂水中 TCNM 质量浓度随季节的分布.从图 1 中可见,沉淀出水、过滤出水和出厂水中的 TCNM 质量浓度并不随季节发生明显改变;出厂水 TCNM 质量浓度范围为

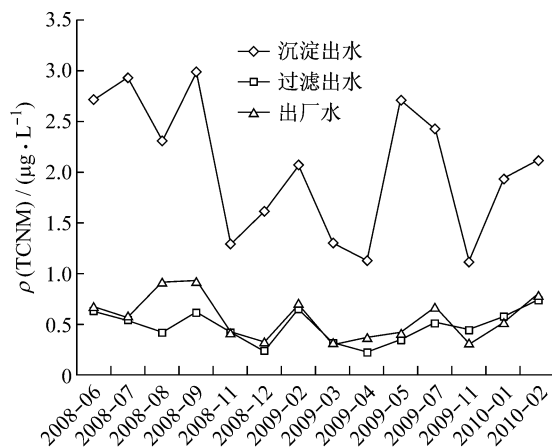


图 1 沉淀和过滤出水以及出厂水中 TCNM 质量浓度随季节的分布

Fig. 1 Concentration distribution of TCNM in water after sedimentation, filtration and finished water with the seasons

$0.3 \sim 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (中值为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),而美国环保局等研究机构在美国地区水厂中测得 TCNM 质量浓度范围为 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (中值为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[3];另外可以发现,沉淀出水中 TCNM 的质量浓度最高,而过滤出水和出厂水中 TCNM 的质量浓度较低,由于 TCNM 较稳定,不易水解^[8],且由于余氯的存在,微生物的降解作用可以忽略,从而说明过滤对 TCNM 有一定的去除效果.

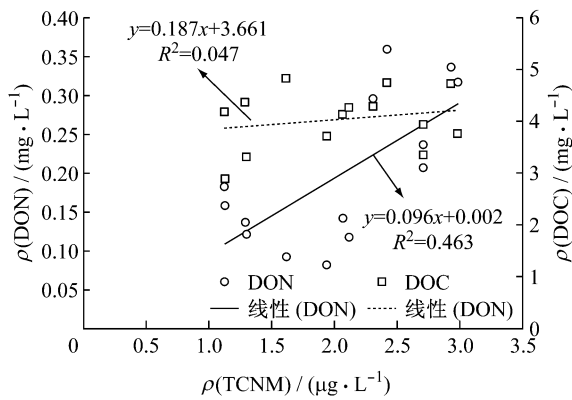
2.2 TCNM 与 DON 和 DOC 关系

图 2 所示分别为 2008 年 6 月至 2010 年 2 月期间 14 个月份沉淀出水、过滤出水和出厂水中 TCNM 质量浓度与原水 DON 和 DOC 值之间的线性关系.与图 1 所示结果相似,沉淀出水中的 TCNM 质量浓度与黄浦江原水 DON 线性相关性优于过滤出水和出厂水 (沉淀出水, $R^2 = 0.463$; 过滤出水, $R^2 = 0.043$; 出厂水, $R^2 = 0.288$),并且与黄浦江原水 DOC 线性相关性也较差 (沉淀出水, $R^2 = 0.047$; 过滤出水, $R^2 = 0.017$; 出厂水, $R^2 = 0.018$).这说明,除了 N-DBPs 的主要前体物质 DON 化合物之外,可能还有其他影响 TCNM 生成的重要因素存在.由于消毒剂有效氯中未含有 N 原子,因而在生成 TCNM 的过程中,除了 DON 之外,溶解性无机氮也可能贡献 N 原子.

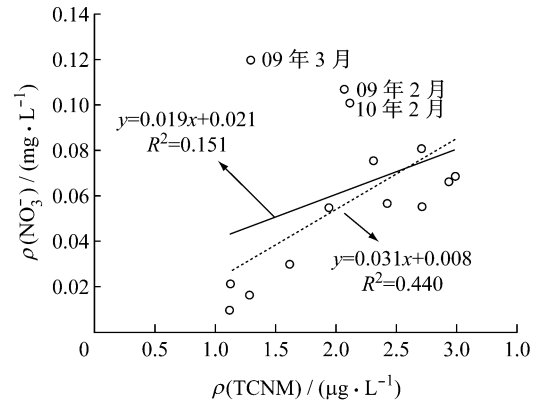
Joo 等^[9]提出 NO_2^- 与 Cl_2 反应生成 ClNO_2 , ClNO_2 与水中的酚类物质或 HA 反应生成 NM 等硝基化的小分子有机物,这种带有硝基的小分子有机物在碱性条件下被 Cl_2 取代生成 TCNM,即 NO_2^- 为 TCNM 提供了 N 源.

2.3 TCNM 与 NO_3^- 关系

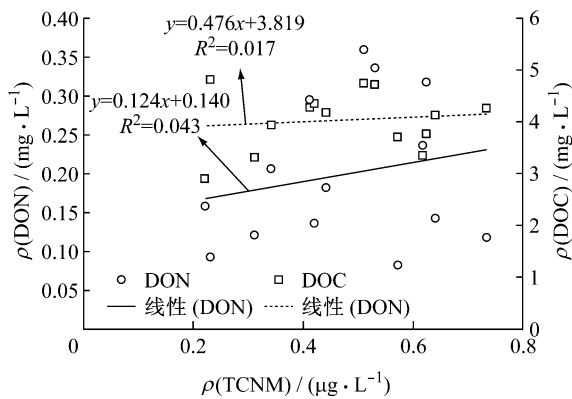
由于原水中 NO_2^- 质量浓度较低,且水厂采用的预加氨工艺保持原水中 NH_3 质量浓度基本恒定,本研究主要考察了沉淀出水、过滤出水和出厂水中 TCNM 与质量浓度相对较高的 NO_3^- 的相关性,如图 3 所示.由图 3a 可以看出,通过对 14 个数据点 (14 个月份) 的线性拟合发现,沉淀出水中 TCNM 与 NO_3^- 质量浓度之间的线性关系并不明显 ($R^2 = 0.151$),然而,当去掉 2009 年 2,3 月和 2010 年 2 月 3 个数据点后,对剩余的 11 个数据点进行拟合发现,沉淀出水中 TCNM 与 NO_3^- 质量浓度之间存在非常明显的线性关系 ($R^2 = 0.818$).同样,图 3b 和图 3c 所示的过滤出水和出厂水中 TCNM 与 NO_3^- 质量浓度之间的线性关系也体现了相似的规律,去掉 2009 年 3 月的数据点可得到较好的线性关系.这说明,黄浦江原水中的 NO_3^- 质量浓度可能对该水厂



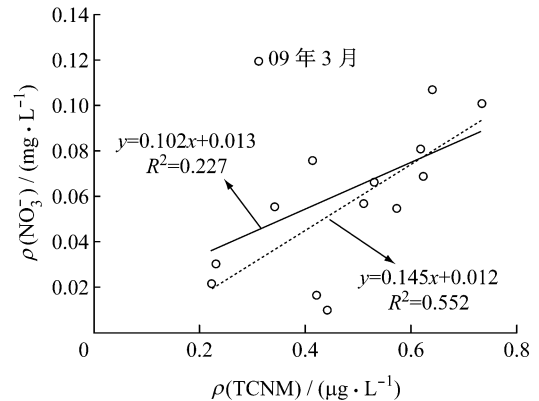
a 沉淀出水



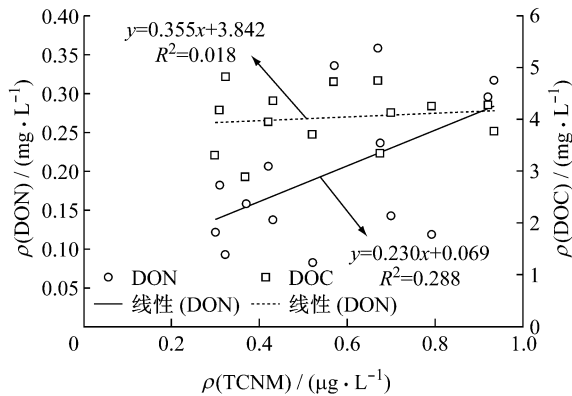
a 沉淀出水



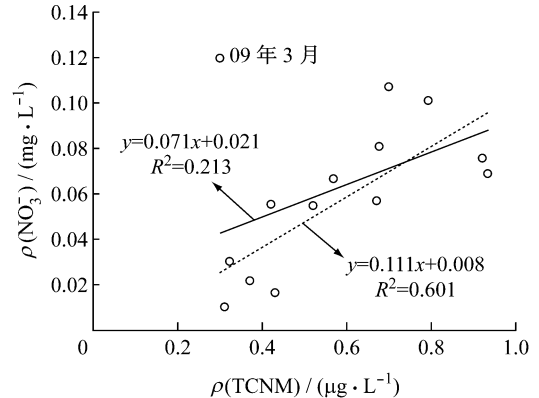
b 过滤出水



b 过滤出水



c 出厂水



c 出厂水

图 2 沉淀和过滤出水以及出厂水中 TCNM 质量浓度与原水 DON 和 DOC 值之间的线性关系

Fig.2 Linear relationship between TCNM concentrations after different conventional processes and raw water DON, and raw water DOC, respectively

各工艺出水中 TCNM 质量浓度有一定影响。

由上述研究结果可知,原水的 DON 和 NO_3^- 值皆是影响 TCNM 生成的重要因素,因此,为更好地预测出厂水中 TCNM 的质量浓度,本研究结合黄浦江原水 DON 和 NO_3^- 两个指标,以幂函数形式进行拟合.需要说明的是,影响 TCNM 生成的因素有

图 3 沉淀和过滤出水以及出厂水中 TCNM 质量浓度与原水 NO_3^- 质量浓度之间的线性关系

Fig.3 Linear relationship between TCNM concentrations after different conventional processes and NO_3^- concentrations of raw water

很多,除了 DON 和 NO_3^- 等重要的前体物外,还包括加氯量、加氨量和反应时间等,由于水厂中的加氯量、加氨量(预加氨工艺所致)和反应时间等因素基本不随季节变化,因此在这里不将其作为变量考虑,取常数 a 代替,见下式:

$$\rho(\text{TCNM}) = a[\text{NO}_3^-]^b[\text{DON}]^c$$

式中: a, b, c 为反应常数; $[\text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{DON}]$ 为量纲

一化的质量浓度。

根据上述模型,使用 Matlab7.0 软件利用已有 TCNM 质量浓度、黄浦江原水 DON 和 NO_3^- 质量浓度 3 组数据求解置信度在 95% 以上各模型的参数值,可以得出某水厂出厂水 TCNM 生成模型方程,见下式:

$$\rho(\text{TCNM}) = 0.2512 \times [\text{NO}_3^-]^{0.2573} \times [\text{DON}]^{0.5523}$$

3 结论

沉淀出水、过滤出水和出厂水中的 TCNM 质量浓度并不随季节发生明显改变,通过对比沉淀和过滤出水中的 TCNM 质量浓度,初步判断砂滤对沉淀出水中的 TCNM 有一定的去除效果。

除含氮有机物以外,离子态的无机氮对 TCNM 的形成也有较显著的影响。因此,可通过测定原水中有机氮和无机氮的含量尝试预测水厂各工艺出水中 TCNM 的质量浓度,建立 TCNM 的生成模型,从而为更好地控制高毒性含氮消毒副产物 TCNM 奠定基础。

参考文献:

- [1] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 62.
- [2] 楚文海,高乃云. 饮用水消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展[J]. 给水排水,2008,34(7):34.
- [3] CHU Wenhai, GAO Naiyun. Progress on research of nitrogenous disinfection by-products (Halonitromethanes) in drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, 34(7):34.
- [4] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23):7175.
- [5] Lee W, Westerhoff P, Croue J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(15):5485.
- [6] Chen B Y, Westerhoff P. Predicting disinfection by-product formation potential in water[J]. Water Research, 2010, 44(13):3755.
- [7] CHU Wenhai, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination[J]. Environmental Science & Technology 2010, 44(10):3908.
- [8] CHU Wenhai, GAO Naiyun, Templeton M R, et al. Comparison of inclined plate sedimentation and dissolved air flotation for the minimisation of subsequent nitrogenous disinfection by-product formation[J]. Chemosphere, 2011, 83(5):647.
- [9] YANG Xin, SHANG Chii. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(19): 4995.
- [10] Joo S H, Mitch W A. Nitrile aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(4):1288.

• 下期文章摘要预报 •

鞍形垫板加强 T 形相贯节点极限承载力分析

隋伟宁,陈以一,王占飞

利用有限元分析方法对鞍形垫板加强 T 形相贯节点在支管轴向拉力和压力作用下的极限承载能力进行了研究,并在现行钢结构设计规范中关于直接焊接相贯节点的极限承载力设计公式的基础上,引入极限承载力提高系数 φ ,建立垫板加强 T 形相贯节点极限承载力设计公式. 分析结果表明,支管轴向拉力作用下,影响 φ 的主要参数为垫板厚度 λ ;支管轴向压力作用下,影响 φ 的主要参数为主支管直径比 β 和垫板厚度 λ .