

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2018.04.003

太湖水源中二氯乙腈前体物特性及其去除

董 坚¹,蒋福春¹,周东菊²,林 涛²,陈 卫²

(1. 苏州市自来水有限公司,江苏 苏州 215002; 2. 河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要:从有机物性质角度对二氯乙腈前体物进行分析,探究太湖流域某深度处理水厂各工艺单元对二氯乙腈生成势的去除。试验结果表明,水厂原水中亲水性有机物、分子量小于1 kDa 或大于10 kDa 的有机物是二氯乙腈的主要前体物。深度处理工艺水厂对二氯乙腈前体物的去除率高达79.3%,其中O₃/BAC工艺的贡献率远高于常规工艺。

关键词:含氮消毒副产物;二氯乙腈;生成势;前体物;深度处理;太湖贡湖湾水源地水样

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-1980(2018)04-0296-05

Study on the dichloroacetonitrile precursors and its removal in the source water of Taihu Lake

DONG Jian¹, JIANG Fuchun¹, ZHOU Dongju², LIN Tao², CHEN Wei²

(1. Suzhou Water Supply Co. Ltd., Suzhou 215002, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The properties of organic matter in raw water were explored to identify the precursors of dichloroacetonitrile (DCAN). In addition, the removal efficiency of DCAN formation potential in the drinking water treating process of an advanced waterworks around Taihu Lake was also investigated. Results show that hydrophilic organic matter and organic matter with molecular weight <1 kDa or >10 kDa were main precursors of DCAN. The removal efficiency of DCAN precursors by the advanced water treating plant was as high as 79.3% and the contribution rates of O₃/BAC was much higher than the conventional process.

Key words: nitrogenous disinfection by-product; dichloroacetonitrile; formation potential; precursor; advanced treatment process; water source at the Gonghu Bay of Taihu Lake

自20世纪70年代Rook等^[1]首次在氯化后饮用水中发现具有致癌性的三卤甲烷后,饮用水消毒副产物开始引起人们的广泛关注^[2-4]。2007年,我国开始执行新的GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。新标准对出厂水中三卤甲烷和卤乙酸等含碳消毒副产物的质量浓度提出更加严格的要求。为了满足这一标准,给水厂相继采用氯胺消毒来取代以氯为主的消毒方式。氯胺消毒虽然降低了含碳消毒副产物的生成势,但却导致新的消毒副产物——含氮消毒副产物的生成^[5],其中以卤代乙腈为典型代表。在卤代乙腈中,二氯乙腈(DCAN)在饮用水中检出的频率和浓度最高。二氯乙腈作为一种典型的含氮消毒副产物,其慢性细胞毒性和急性遗传毒性都高于传统的含碳消毒副产物^[6]。在加拿大的一项调查研究中,97%的饮用水水样检测出二氯乙腈^[7]。从2009年开始,韩国某些水厂的出厂水中被频繁检测出质量浓度高于40 μg/L的二氯乙腈^[8],根据世界卫生组织的相关指导意见,二氯乙腈在出厂水中的临时限值只有20 μg/L^[9]。因此,二氯乙腈的前体物及其在水厂中的去除研究显得尤为重要。目前对二氯乙腈前体物的种类已有诸多研究^[10],但研

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51438006); 苏州市科技计划项目(SS201530)

作者简介: 董坚(1973—),男,高级工程师,主要从事供水项目管理研究。E-mail: suzhouwater@163.com

通信作者: 林涛,教授。E-mail: hit_lintao@163.com

引用本文: 董坚,蒋福春,周东菊,等. 太湖水源中二氯乙腈前体物特性及其去除[J]. 河海大学学报(自然科学版),2018,46(4):296-300.
DONG Jian, JIANG Fuchun, ZHOU Dongju, et al. Study on the dichloroacetonitrile precursors and its removal in the source water of Taihu Lake[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2018, 46(4): 296-300.

究对象主要集中于实验室自配单标物,还有待进一步依托实际水源和水厂工艺进行深化研究。

本研究以太湖流域某深度处理水厂为对象,从亲疏水性、分子量分布角度对原水中二氯乙腈前体物进行分析,同时探究各工艺单元对二氯乙腈生成势的去除作用,以此为水厂工程实践中二氯乙腈控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验水样来源于以太湖贡湖湾为水源地的某深度处理水厂,其原水水质特性指标如下:有机物吸光度(UV_{254})为 0.085 cm^{-1} ,溶解性有机碳(DOC)质量浓度为 3.77 mg/L ,溶解性有机氮(DON)质量浓度为 0.57 mg/L ,单位有机物吸光度(SUVA)为 $2.25\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$,DOC/DON 为 6.61。试验水样取自该水厂各工艺单元出水,水样均用 1L 容量的棕色瓶取得,取样后立即用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微滤膜过滤去除不溶性杂质,滤后水保存在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中备用,直到加氯后测其最大生成势。

试验中使用的二氯乙腈分析纯(99.8%),亲疏水性分级时使用的 DAX-8 和 XAD-4 树脂以及分子量分布试验时使用的超滤膜及超滤杯,均购自美国 Sigma 公司。其他试剂均为分析纯,购于南京化学试剂有限公司。

1.2 二氯乙腈的最大生成势

水样氯化后的二氯乙腈生成潜能通常用其最大生成势来表示。获得二氯乙腈最大生成势的氯化条件参照 Dotson 等^[11]使用的方法,即充分氯化。

1.3 二氯乙腈的萃取和测量

采用液液萃取法富集二氯乙腈并检测其浓度,萃取剂为甲基叔丁基醚(MTBE)。水样的 pH 调节到 4~6 之间,采用 50 mL 的洁净试管量取 20 mL 待测水样,投加 4 g 的无水硫酸钠充分混合溶解,便于萃取剂和水样分层。随后向 20 mL 待测样品中投加 2 mL MTBE 萃取剂,手动摇晃 1 min 并放出气体,后通过摇床充分晃动 15 min,从摇床上取下后静置 10 min 待其分层完全,提取上层萃取剂用于二氯乙腈检测。

二氯乙腈浓度采用 Varian CP3800 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行检测。二氯乙腈通过 HP-5 ($30\text{ m}\times0.32\text{ mm}\times0.5\text{ }\mu\text{m}$)毛细管分离柱分离。气相色谱仪进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,每次进样 $1\text{ }\mu\text{L}$,分流比为 2:1。ECD 检测器温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。炉内最初温度设置为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min,后以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$,并保持 4 min。二氯乙腈的出峰时间出现在 6.32 min,二氯乙腈的回收率高达 98%。

1.4 有机物亲疏水性研究

有机物亲疏水性分析时采用固相萃取法进行有机物分级。水样首先通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜,后用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 $\text{pH}=2$,依次经过树脂 DAX-8 和 XAD-4,2 种树脂分别吸附水样中的强疏水性有机物和弱疏水性有机物,不被这 2 种树脂吸附的为亲水性有机物。

1.5 有机物分子量分布研究

将水样通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜,然后采用超滤杯系统,使用氮气供压,压力为 0.1 MPa ,使水样依次通过 10 kDa、5 kDa、3 kDa 和 1 kDa 的超滤膜。分别检测每次过膜后水样的 DOC 质量浓度,通过差减法得到 5 个分子量区间($<1\text{ kDa}$, $1\sim3\text{ kDa}$, $3\sim5\text{ kDa}$, $5\sim10\text{ kDa}$ 和 $>10\text{ kDa}$)有机物的质量浓度。

所有试验均采用 3 个平行样同时进行,试验结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 二氯乙腈前体物特性分析

2.1.1 亲疏水性分析

采用树脂吸附法对太湖贡湖湾水源地的水样进行有

有机物亲疏水性分级,试验结果如表 1 所示。

由表 1 可知,太湖贡湖湾水源地水样的有机物中亲水性组分所占的比例最大(约为 60%),强疏水性组分所占比例次之(约为 25%),弱疏水性组分所占比例最小(约为 15%)。充分氯化后,亲水性有机物的二氯乙腈生成势约占总二氯乙腈生成势的 79%,远远高于强疏水性有

表 1 二氯乙腈生成势及其亲疏水性
Table 1 Dichloroacetonitrile formation potential and hydrophobicity

亲疏水性	$\rho(\text{DOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	DCAN 生成势/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	(DCAN/DOC)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)
亲水性	2.26	7.16	3.17
强疏水性	0.93	1.07	1.15
弱疏水性	0.58	0.82	1.41

注:水源水的 $\rho(\text{DOC})$ 、DCAN 生成势和 DCAN/DOC 分别为 3.77 mg/L 、 $9.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $2.40\text{ }\mu\text{g/mg}$ 。

机物(12%)和弱疏水性有机物(9%)。同时,亲水性有机物单位 DOC 的二氯乙腈生成势(DCAN/DOC)最高,达到 3.17 $\mu\text{g}/\text{mg}$,而强疏水性有机物和弱疏水性有机物单位 DOC 的二氯乙腈生成势仅分别为 1.15 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 和 1.41 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。因此,在太湖贡湖湾水源地中,亲水性有机物所占比例最高,且其单位 DOC 的二氯乙腈生成潜能最大,即有机物中亲水性组分是二氯乙腈的主要前体物。Chu 等^[12-13]研究表明,水样中亲水性有机物含有芳香性蛋白质和微生物代谢产物 SMPs,这两类物质是含氮消毒副产物 HANs 和 HAcAms 的重要前体物。Lin 等^[14]研究了长江水样中有机物亲疏水性对含氮消毒副产物二氯乙酰胺(DCAcAm)生成势的影响,研究结果表明,亲水性组分是 DCAcAm 的主要前体物。其研究结果与本文研究结果相同。因此水厂在工程实践中应该加强对亲水性有机物的去除,从而对出厂水中二氯乙腈的质量浓度进行有效控制。

2.1.2 分子量分布分析

通过充分加氯反应,得到 5 个分子量区间有机物的二氯乙腈生成势。试验结果如表 2 所示。

由表 2 可知,太湖贡湖湾水源地中有机物以小分子量有机物为主。其中,分子量小于 1 kDa 的有机物占有有机物总量的 48.0%。其次是分子量大于 10 kDa 的有机物,约占有有机物总量的 25.2%。分子量 1~3 kDa、3~5 kDa 和 5~10 kDa 组分的有机物分别占有有机物总量的 14.3%、7.7% 和 4.8%。充分氯化后,小于 1 kDa 分子量区间的有机物二氯乙腈生成势最高,高达 4.69 $\mu\text{g}/\text{L}$,约占二氯乙腈总生成势的 51.8%。其次是分子量大于 10 kDa 的有机物,该分子量区间的有机物二氯乙腈生成势为 2.54 $\mu\text{g}/\text{L}$,约占总生成势的 28.1%。其他 3 个区间组分(1~3 kDa、3~5 kDa 和 5~10 kDa)的二氯乙腈生成势分别为 0.97 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.57 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$,分别占二氯乙腈总生成势的 10.7%、6.3% 和 3.1%。因此,分子量小于 1 kDa 和大于 10 kDa 区间的有机物二氯乙腈生成势远高于其他 3 个组分。此外,分子量小于 1 kDa 和分子量大于 10 kDa 区间的有机物单位 DOC 的二氯乙腈生成势(DCAN/DOC)也明显高于其他 3 个组分。其中,分子量大于 10 kDa 的有机物单位 DOC 的二氯乙腈生成势最高,为 2.67 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。小于 1 kDa 的有机物次之,为 2.59 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。这表明分子量小于 1 kDa 和分子量大于 10 kDa 的有机物氯化时生成二氯乙腈的活性最强,潜能最大。分子量小于 1 kDa 的有机物含有一些芳香性氨基酸,分子量大于 10 kDa 的有机物中含有蛋白质、多糖等物质,这些含氮有机物氯化后易于生成含氮消毒副产物^[15-16]。

因此,在太湖贡湖湾水源地中,分子量小于 1 kDa 和分子量大于 10 kDa 有机物所占比例最高,且其单位 DOC 的二氯乙腈生成潜能最大,因此这 2 个分子量区间有机物是二氯乙腈的主要前体物。水厂在氯化消毒前应该加强对它们的去除,从而对出厂水中的二氯乙腈进行更好的控制。

2.2 水厂各工艺单元对二氯乙腈生成势的去除情况

选取太湖贡湖湾为水源地的 A 水厂,探究水厂各工艺单元对二氯乙腈生成势的去除情况。A 水厂采用深度处理工艺,工艺流程及采样位置见图 1。

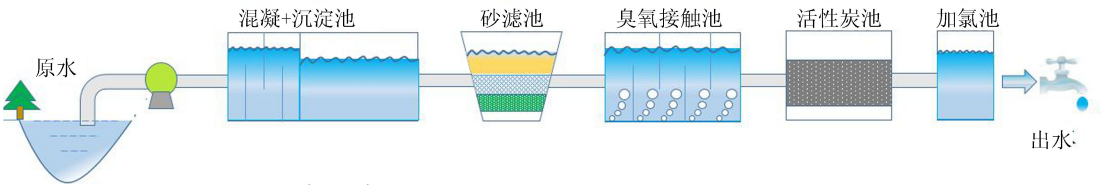


图1 水厂工艺流程及取样位置

Fig.1 Treating processes and sampling locations of waterwork

水厂各工艺单元对二氯乙腈生成势的去除能力如图 2 所示。原水中二氯乙腈生成势为 9.05 $\mu\text{g}/\text{L}$,活性炭池出水中二氯乙腈生成势为 1.87 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。因此,整个深度处理工艺对二氯乙腈前体物的去除率为 79.3%。在整个深度处理工艺中,原水、混凝+沉淀池出水、砂滤池出水、臭氧接触池出水以及活性炭池出水的二

氯乙腈生成势分别为 9.05 μg/L、7.37 μg/L、6.89 μg/L、6.28 μg/L 和 1.87 μg/L。各工艺单元对去除二氯乙腈前体物的贡献率如图 3 所示(总贡献率设为 100%)。其中,混凝沉淀贡献率为 23.40%,对二氯乙腈前体物的去除效果较好。由 2.1.2 节可知,分子量大于 10 kDa 的有机物是二氯乙腈的主要前体物,混凝沉淀由于对原水中颗粒态和大分子的二氯乙腈前体物具有良好的去除效果,因而可以有效地控制二氯乙腈生成势。砂滤对二氯乙腈前体物的去除贡献率仅为 6.68%,这是因为沉后水中二氯乙腈的前体物为 DON,DON 是分子量较小的一类有机物,砂滤池对其截留效果相对较差。臭氧氧化可以改变有机物的浓度和结构,它通过氧化破坏含氮有机物的不饱和双键^[17]和改变有机物的浓度。由图 3 可知,臭氧氧化对去除二氯乙腈前体物的贡献率只有 8.50%,但其更重要的贡献是与活性炭池的协同作用,通过臭氧氧化将大颗粒有机物氧化成小颗粒有机物,便于后续活性炭池中微生物新陈代谢时使用以及去除。活性炭池对去除二氯乙腈生成势的贡献率最高,达到 61.42%。说明活性炭池中微生物的新陈代谢作用以及活性炭颗粒的吸附作用对二氯乙腈前体物(亲水性和小分子)具有良好的去除效果。总体来看,常规工艺(混凝沉淀+砂滤)对去除二氯乙腈前体物的贡献率为 30.08%,深度处理工艺(O₃/BAC)对去除二氯乙腈前体物的贡献率为 69.92%。因此,深度处理工艺对含氮消毒副产物二氯乙腈的去除效果明显优于常规工艺,这与前人的研究结果相符,即深度处理工艺对含氮消毒副产物(如卤代乙腈、卤代硝基甲烷和卤代乙酰胺等)前体物的去除效果远强于常规处理工艺^[18-19]。

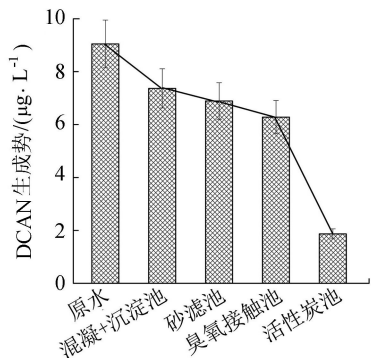


图 2 水厂各工艺单元出水的二氯乙腈生成势
Fig.2 Dichloroacetonitrile formation potential of effluents from each treatment process

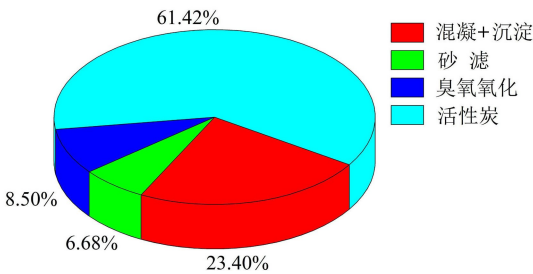


图 3 水厂各工艺单元对去除二氯乙腈前体物的贡献率
Fig.3 Contribution of each treatment process to the removal of dichloroacetonitrile formation potential

通过上述分析可知,强化混凝沉淀和引入深度处理工艺有助于水厂更加有效地去除二氯乙腈前体物,为出厂水中二氯乙腈的安全性提供保障。

3 结 论

- a. 水厂原水中,亲水性有机物、分子量小于 1 kDa 或分子量大于 10 kDa 的有机物是二氯乙腈的主要前体物。
- b. 深度处理工艺水厂对二氯乙腈前体物的去除率高达 79.3%,其中 O₃/BAC 工艺的贡献率远高于常规工艺。

参考文献:

[1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treatment Examination, 1974, 23: 234-243.

[2] 赵莉, 赵毅, 韩静, 等. 光催化氧化脱除高浓度氮氧化物的实验研究[J]. 化学学报, 2008, 66(17): 2001-2005. (ZHAO Li, ZHAO Yi, HAN Jing, et al. Removal of high concentration NO through photocatalytic oxidation[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(17): 2001-2005. (in Chinese))

[3] 胡晓勇,王盼盼. 超滤膜与常规饮用水净化工艺适配性研究进展[J]. 水资源保护,2016,32(5):67-73. (HU Xiaoyong, WANG Panpan. Advances in research on suitability of combination of ultrafiltration membrane and conventional drinking water treatment process[J]. Water Resources Protection, 2016,32(5):67-73. (in Chinese))

[4] 沈小星,方士,王薇. 饮用水消毒副产物的危害及控制工艺[J]. 水资源保护,2005,21(4):30-33. (SHEN Xiaoxing, FANG Shi, WANG Wei. Harmfulness and treatment of disinfection by-products in drinkingwater[J]. Water Resources Protection,

- 2005,21(4):30-33. (in Chinese))
- [5] 鲁金凤, 刘芳池, 张振峰, 等. 沉后水中典型含氮消毒副产物 TCNM 的生成势研究[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(1): 8-11. (LU Jinfeng, LIU Fangchi, ZHANG Zhenfeng, et al. Study on formation potential of typical nitrogenous disinfection byproducts TCNM in surface raw water[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2015, 26(1): 8-11. (in Chinese))
- [6] MUELLNER M G, WAGNER E D, MCCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environmental Science Technology, 2007, 41: 645-651.
- [7] WILLIAMS D T, LEBEL G L, BENOIT F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water[J]. Chemosphere, 1997, 34: 299-316.
- [8] SHIN D H, JANG M, CUI M C, et al. Enhanced removal of dichloroacetonitrile from drinking water by the combination of solar-photocatalysis and ozonation[J]. Chemosphere, 2013, 93: 2901-2908.
- [9] World Health Organization. World health organization guide-lines for drinking water quality[R]. Geneva: WHO, 2004.
- [10] UENO H, MOTO T, SAYATO Y, et al. Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogenous compounds: by-products from kyburenine[J]. Chemosphere, 1996, 33(8): 1425-1433.
- [11] DOTSON A, WESTERHOFF P, KRASNER S W. Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection by-products[J]. Water Science & Technology, 2009, 60: 135-143.
- [12] 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: 3908-3912.
- [13] CHU Wenhai, HU Jianglin, BOND T, et al. Water temperature significantly impacts the formation of iodinated haloacetamides during persulfate oxidation[J]. Water Research, 2016, 98: 47-55.
- [14] LIN Tao, ZHOU Dongju, YU Shilin, et al. The removal process of 2,2-dichloroacetamide (DCAcAm), a new disinfection by-product, in drinking water treatment process and its toxicity on zebrafish[J]. Chemosphere, 2016, 159: 403-411.
- [15] CHU Wenhai, LI Changjun, GAO Naiyun, et al. Terminating pre-ozonation prior to biological activated carbon filtration results in increased formation of nitrogenous disinfection by-products upon subsequent chlorination[J]. Chemosphere, 2015, 121: 33-38.
- [16] ZHAO Zhenye, GU Jidong, FAN Xiaojun, et al. Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134: 60-66.
- [17] GUNTEN U V. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37: 1443-1467.
- [18] CHU Wenhai, GAO Naiyun, YIN Daqiang, et al. Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products[J]. Chemosphere, 2012, 86: 1087-1091.
- [19] ROCCARO P, VAGLIASINDI F G A, KORSHIN G V. Relationships between trihalomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles formed by the chlorination of raw, treated, and fractionated surface waters[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2014, 50: 1-13.

(收稿日期:2017-04-06 编辑:高建群)