

饮用水消毒副产物的危害及控制工艺

沈小星, 方 士, 王 薇

(浙江大学环境工程系, 浙江 杭州 310029)

摘要 :分析饮用水中消毒副产物及其危害,从替换消毒剂 and 消毒方法、去除消毒副产物前驱物质、已生成的消毒副产物 3 个方面对国内外控制饮用水消毒副产物的研究进展进行综述。

关键词 :饮用水 ;消毒副产物 ;三卤甲烷 (THMs) ;控制工艺

中图分类号 :TU991.25 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2005)04-0030-04

Harmfulness and treatment of disinfection by-products in drinking water

SHEN Xiao-xing, FANG Shi, WANG Wei

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract :The disinfection by-products (DBPs) in drinking water and their harmfulness were analyzed. Research progress on treatment of DBPs at home and abroad was reviewed from three aspects: replacement of disinfectant, change of disinfection method, removal of the disinfection by-product precursors and existing by-products.

Key words :drinking water ;disinfection by-products (DBPs) ;THMs ;control techniques

自来水的的核心安全问题越来越引起人们的重视,主要原因在于两个方面:①随着工农业和化工技术的发展,越来越多种类的化学物质尤其是有机化合物投入市场并用于生产,增加了自来水的水源被污染的机会;②随着分析技术的进步,过去不能被检测出来的化学物质尤其是微量污染物质,现在已经能定量检测。因此,各国制定的饮用水标准日益严格,饮用水处理技术应同时满足三个要求:①有效地杀菌消毒和去除微污染物质;②在使用过程中不产生二次污染和对人体健康有影响的有害物质;③经济上可行。

1 饮用水中的消毒副产物

1.1 饮用水中的消毒副产物的危害

氯消毒是一种比较安全、简便而又廉价的方法,但自 20 世纪 70 年代以后,氯消毒产生的副产物引起了人们的广泛关注。1972 年,鲁克博士在鹿特丹自来水厂首先发现处理后的饮用水中有三卤甲烷 (Trihalomethanes, THMs)。70 年代中期美国环境保护署选定 80 个城市,对原水和处理水中的卤化物进行检测,结果在处理过的饮用水中检出了三卤甲烷,从

而证实了饮用水中含有三卤甲烷是普遍存在的现象。随着检测技术的进步,在自来水中还发现了其他消毒副产物。目前已确定的主要消毒副产物有:三卤甲烷、卤代乙酸、卤代氯、卤代酮、卤代醛、卤代酚等。另外,还有强致突变物 3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基- α (5H)-咪喃酮 (MX) 等^[1]。

1976 年,美国国家癌症协会研究发现,氯仿对动物具有致癌作用。20 世纪 90 年代,流行病学家发现膀胱癌、直肠癌及结肠癌等的发病率和饮用水氯消毒的量之间有潜在的相关性^[2]。饮用水源水经过常规处理,仍然含有多种有机污染物,其中有致癌、致毒、致畸和致突变物质,人们长期饮用会出现眩晕、疲劳、脱发等症状,癌症发病率明显上升。为了控制饮水消毒副产物,各国都制定了严格的标准。1975 年美国确定三卤甲烷浓度的上限值为 100 $\mu\text{g/L}$ 。目前,美国准备分两阶段降低饮水中三卤甲烷和卤代乙酸最高允许质量浓度标准:第一阶段三卤甲烷从 100 $\mu\text{g/L}$ 降为 80 $\mu\text{g/L}$,卤代乙酸降为 60 $\mu\text{g/L}$;第二阶段进一步分别降到 40 $\mu\text{g/L}$ 和 30 $\mu\text{g/L}$ 。我国 2001 年在新的生活饮用水标准中规定三氯甲烷的最高质

量浓度为 $60 \mu\text{g/L}$,四氯化碳为 $2 \mu\text{g/L}$ 。

为了达到水质标准的要求,各国科学家对饮用水消毒副产物及其控制方法进行了多方面研究。

1.2 饮用水中消毒副产物的形成

饮用水消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)是指采用消毒剂对饮用水进行消毒时,由于饮用水中含有的一些天然有机物(natural organic matter, NOM),两者反应生成的化合物,即消毒剂+母体化合物(NOM)→DBPs。水中总有机物(TOC)越高,氯投加量越大,接触时间越长,则越容易产生THMs及其他有毒有机物。一般认为腐殖酸(HA)和黄腐酸(FA)是形成卤化物的主要前驱物质。DBPs总的来说,可分为4类:三卤甲烷(trihalomethanes, THMs),卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs),卤代乙腈(haloacetonitriles, HANs)和致诱变化合物(mutagen X, MX)。其中,三卤甲烷是最主要的氯化消毒副产物。三卤甲烷包括4种:CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂和CHBr₃,它们的分子量、沸点和致癌风险见表1^[3]。

表1 三卤甲烷分子量、沸点及致癌风险

三卤甲烷(THMs)	分子量	沸点/°C	致癌风险($\times 10^{-6}$)
CHCl ₃	19.36	61.2	0.056
CHCl ₂ Br	163.82	90.1	0.350
CHClBr ₂	208.28	120.0	
CHBr ₃	252.74	151.2	0.100

2 饮用水消毒副产物的控制工艺

目前控制消毒副产物的途径可分为三大类:①采用替代消毒剂和消毒方法;②去除消毒副产物的前驱物质;③去除消毒过程中已产生的消毒副产物。

2.1 替换消毒剂和消毒方法

目前,替代消毒剂和消毒方法研究较多的是臭氧、二氧化氯、氯胺、高锰酸钾和紫外光。

2.1.1 臭氧

臭氧是一种强氧化剂,与氯相比具有更强的消毒能力,可有效地去除色、嗅、味,杀病毒、灭菌、杀孢子的作用比氯快,消毒后的水无氯韵味,而且不产生THMs。但臭氧极不稳定,易分解,无持久杀毒力,不能作为终消毒剂^[4]。

2.1.2 二氧化氯

二氧化氯(ClO₂)是一种较好的饮用水消毒剂,在许多方面具有优势,如:具广谱杀菌效力,消毒性持久,副产物较少,可去除水中色度、臭味、铁、锰等,而且适应很宽的pH值范围,已受到国外环境工作者的普遍关注。在pH值为8.5的水中,ClO₂的杀菌速度比Cl₂快20多倍,质量浓度为2mg/L的ClO₂在30s内便可杀灭100%大肠杆菌,而用质量浓度为

5mg/L的Cl₂经过300s仅能杀灭90%大肠杆菌。采用ClO₂消毒水可有效地减少氯化过程中形成的致突变物质,这已被许多水厂的实践所证实。用ClO₂代替Cl₂消毒,使水中三卤甲烷生成量减少90%,用Cl₂和ClO₂的混合物(1:1)处理含腐殖酸的水,发现其氯仿生成量比单独用Cl₂处理时减少了2/3~3/4^[5~7]。

ClO₂在我国的应用时间不长,关于它的消毒机理与反应性质等方面的问题有待于进一步在实践和理论上探讨。有关这方面的文献资料不多,但它在水处理方面初步显示出的卓越性能以及国内外工程实践证明,它是一种充满希望的新型消毒剂和废水处理剂。

2.1.3 氯胺

有研究表明,卤代消毒副产物的生成量直接与游离氯有关。如果投加化合态氯,可以使卤代消毒副产物的生成量明显减少,同时还可以增加配水管网中剩余消毒剂的稳定性。但是,氯胺消毒的杀菌效果不如氯,所以它不能用作单一的消毒剂^[8]。

2.1.4 高锰酸钾

高锰酸钾(KMnO₄)也是一种强氧化剂,具有较强杀菌能力。康涅狄格水公司的米阿纳纳斯河水厂(Q=1.57万m³/d)以高锰酸钾代替氯作消毒剂,即用质量浓度0.4mg/L的KMnO₄代替1.0mg/L的Cl₂,降低THMs产生量75%。高锰酸钾杀菌的问题,一是成本较高,二是可能产生二氧化锰沉淀,影响后续操作^[9]。

2.1.5 紫外光

紫外光(UV)对细菌具有较大的杀伤力,因而早已被用做消毒物质。用紫外光进行饮水消毒的效果与紫外线在水中透射能力有关,水中的悬浮物质、溶解性有机物和水分子对紫外线都有吸收作用。因此,当水中悬浮物浓度较高时,消毒效果不是很理想。另外,紫外光灯管的功率和寿命是影响处理成本的重要因素。

2.2 去除消毒副产物的前驱物质

在饮用水的消毒过程中,原水中的有机物对副产物的产生起着及其重要的作用。消毒副产物的前驱物质主要是水体中的腐殖酸(HA)、富里酸(FA)及其他天然有机物。目前去除这些前驱物质的方法有强化混凝法、化学氧化法、生物预处理、活性炭吸附及组合工艺等。

2.2.1 强化混凝法

所谓强化混凝法,是指在常规处理工艺流程中加入超量的混凝剂,并确定混凝的最佳效果,提高对原水中天然有机物的去除率。Lind等^[10]对强化混凝法去除水中有机物进行了比较系统的研究,提出

在所试验的混凝剂中,效果最好的是硫酸铝。对于铝盐类混凝剂,最佳的 pH 值在 5.5 至 6.0 之间,因此,对于碱度较高的水,需投入大量混凝剂。同时,各种混凝剂的去除效果还取决于水中憎水性有机物与亲水性有机物的含量之比,混凝去除的主要是憎水有机物^[11]。

2.2.2 化学氧化法

常用的氧化剂有高锰酸钾、臭氧和紫外光(加 TiO₂ 催化)。高锰酸钾对水中有机物起到了破坏、分解作用,对水中胶体颗粒具有助凝作用。研究表明,高锰酸钾既可杀菌消毒,明显去除有机物,还可减少滤后水的三氯甲烷生成量^[9]。臭氧是一种强氧化剂,可直接氧化水中的天然有机物,去除水的异臭味。但在臭氧对 THMs 前驱物的直接处理效果上往往说法不一。近年来,以臭氧为基础的深度氧化法相继提出,有 O₃ + 超声波(Sonozone 工艺)、O₃ + TiO₂ (Cat ozone 工艺)以及 O₃ + UV。其中,臭氧化与紫外光催化氧化结合是近年研究较多的方法。由于目前的紫外光光源输出功率较低,增加光照强度会进一步增加成本。用粉末二氧化钛需解决粉末的分离问题。

2.2.3 生物预处理法

生物预处理方法是在常规物理化学处理工艺前增设生物处理装置,借助装置中富集的微生物群体的新陈代谢,减少水中 THMs 前驱物的量,从而限制 THMs 的生成。生物预处理法对有机物(以 TOC 计)的去除率不高,仅 30% ~ 40%,但当该法与传统处理相结合时,对进出水的致突活性比较研究表明:生物预处理与传统处理相组合的处理工艺可以有效降低氯化水中 THMs 的含量^[12]。该法对 THMs 前驱物控制机理可能是由于生物预处理对水中有机物化学结构的改变导致后续传统工艺提高对 THMs 前驱物的去除效果。

1994 年贺北平等人在蚌埠市二水厂(以淮河水为水源)在国内首次进行生产规模的生物预处理试验。研究结果表明,生物预处理对水源中的氨氮去除率可达 90% 以上,对 COD 的去除率为 10% ~ 30%。Ames 试验表明,生物预处理能降低水源水的致突变活性,说明生物预处理对水中致突变物有一定的去除作用^[13,14]。生物预处理法的局限性主要是受到诸多因素影响,如水温、水量、水质,不易操作管理。

2.2.4 活性炭吸附

活性炭是一种良好的水处理剂,能有效地去除水中有机物,因此在国内外都得到了广泛应用。活性炭去除的主要是水中非极性或憎水性有机物,西欧许多水厂用活性炭去除水中 COD 的平均值仅 20% ~ 30%^[15]。活性炭对 THMFp 的去除效果有较大的差

异,从路易斯安那州新奥尔良的一项实验室研究中得知,在常规处理中,当活性炭质量浓度为 500 mg/L 时,THMFp 的去除率达 90%,而 1980 年 Hentz 采用活性炭的质量浓度从 75 mg/L 到 125 mg/L,其结果对约 425 μg/L 的 THMFp 只有 7.5% ~ 20% 的少量去除^[16]。

2.2.5 组合工艺

现已提出的组合工艺有:O₃/GAC、O₃/生物陶粒预处理、生物预处理/活性炭吸附、GAC-NF 组合工艺等。

吴红伟等^[17]对臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果进行了研究,结果表明:臭氧—生物陶粒的处理对各有机物的去除效果在 50% 左右,对 BDOC 的去除尤其好。臭氧—活性炭对有机物的去除效果较好,达到了 60% 左右。生物处理对这几种有机物的去除都比较有效,而活性炭则主要针对分子量较小的有机物。臭氧—生物陶粒—活性炭这 3 个处理单元的组合工艺对 UV₂₅₄, TOC, BDOC, AOC, THMFp 和 HAAFP 的去除率分别达到了 95.1%, 92.5%, 98.4%, 85.8%, 63.1% 和 89.1%。

李灵芝等^[18]对 GAC-NF 组合工艺处理微污染饮用水进行了研究,结果表明:GAC-NF 组合工艺对自来水中 TOC 的去除率为 90%,对致突变物的去除率较高,使出水 Ames 试验结果转为阴性,可以保证出水的安全性。NF 对阳离子的去除率与离子浓度大小一致,对阴离子 SO₄²⁻ 的去除率高于对一价离子 Cl⁻, F⁻ 和 NO₃⁻ 的去除率。

2.3 去除已生成的消毒副产物

根据已生成消毒副产物的特性,用物理化学方法将它们从饮用水中去除,也是控制消毒副产物的方法之一。

2.3.1 曝气法

根据 THMs 具有挥发性,采用曝气法吹脱。曝气法有跌水曝气法、摇动法、煮沸法等。该方法只适用于处理量较低的情况,且能耗较高。

2.3.2 活性炭吸附

活性炭(GAC)对水中致突变物的去除率较高。但 GAC 是一种多孔憎水性吸附剂,对水中有机物的去除受其本身特性和水中有机物性质的影响,也受运行时期的影响。研究表明,活性炭对 THMs 的去除率较低,使用两个月的新碳对 THMs 的去除率为 38%^[15],对 HAAs 的去除率较高,使用两个月的新碳对 HAAs 的去除率为 65%,可见,GAC 对 HAAs 的控制周期较长^[16]。

2.3.3 膜分离技术

近年来膜技术在给水界迅速发展,尤其反渗透(Reverse Osmosis, RO)超滤(Ultrafiltration, UF)和纳

滤(Nanofiltration, NF)在饮用水处理中呈现强劲的发展趋势^[17,18]。

新的 UF 膜可以通过物理吸附作用快速有效地去除水中的氯仿和四氯化碳,但吸附容量有限,被吸附的氯仿和四氯化碳能够快速脱附,有可能造成出水中氯仿和四氯化碳的浓度高于进水浓度。这一特性也说明 UF 膜可方便地再生。

RO 膜在去除水中氯仿和四氯化碳时存在截留和吸附-脱附两种机理,因此去除率不仅与膜材质有关,而且还受到原水浓度的影响。原水浓度高(氯仿质量浓度 > 100 μg/L)时去除率可达到 90%,浓度低时去除率也低甚至为负,如当氯仿质量浓度 < 5 μg/L 时,去除率为负^[19]。

NF 膜能使 Ames 试验呈阳性的水转为阴性,对 TOC 的去除率约为 90%,对可同化有机碳(Assimilate Organic Carbon, AOC)的去除率为 80%^[20,21]。

3 结 语

目前控制饮用水中 THMs 的方法中,使用替代消毒剂 and 消毒方法还存在着方方面面的问题,许多研究者也已证明消毒副产物增多的根源在于水源水有机污染的日益严重,导致消毒副产物前驱物含量的剧增,因此从源头着手来削减消毒副产物的生成量的新思路是可行的。从目前国外采用的各种方法看,有多种方法能比较有效地去除水中 THMs 前驱物,控制了 THMs 的生成。考虑技术经济及去除效果等问题,以臭氧-活性炭的组合工艺效果为佳。目前各种方法都有尚需完善之处,尤其是在使用这些方法时产生的一些副产物对饮用水的安全造成的影响,应用时的经济问题等,还需进行进一步研究。

参考文献:

[1] Philip C S. Control of disinfection by-product in drinking water [J]. Water Environment Research, 1998, 70(4): 727 ~ 734.

[2] Koivusalo M, Pukkala E, Vartiainen T, et al. Drinking water chlorination and cancer—a historical cohort study in Finland [J]. Cancer Causes Control, 1997, 8: 192 ~ 200.

[3] Daniel P A. A risk assessment approach to selecting a disinfection by-product control strategy [J]. AWWA, 18 ~ 22, 1992: 281 ~ 301.

[4] Trussell R R. Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks [M]. Washington: International Life Sciences Institute Press, 1993. 319 ~ 343.

[5] Jun Wenli. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide [J]. Water Res, 1996, 30(10): 2371 ~ 2376.

[6] 邵志良. 应用二氧化氯消毒饮水的评价 [J]. 环境科学研究, 1992, 5(1): 47 ~ 50.

[7] 乔勇, 张玉先. 给水处理中二氧化氯与臭氧的应用比较 [J]. 化工标准计量质量, 2001(8): 21 ~ 25.

[8] Lechevallier M W, Cawthon C D, Lee R G. Inactivation of biofilm bacteria [J]. Appl & Environ Microbiol, 1988, 54(10): 2492 ~ 2497.

[9] 顾平, 张凤娥. 应用高锰酸钾降低水中三氯甲烷的研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 104 ~ 107.

[10] Lind C. Reducing total and dissolved organic carbon: comparing coagulants [J]. Environ Technol, 1996, 17(3): 54 ~ 59.

[11] Narkis N, Rebhun M. Stometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants [J]. Water Technol, 1987, 69: 6 ~ 12.

[12] 周大佐. 饮用水中 THMs 的形成及国外常用控制方法简介 [J]. 净水技术, 1997(2): 33 ~ 35.

[13] Lechevallier M W, Becker W C, Schorr P, et al. Evaluating the performance of biologically active rapid filters [J]. JAWWA, 1992, 84(4): 136.

[14] 李永秋, 王占生. 生物预处理对饮用水致突变活性影响的研究 [J]. 中国给水排水, 1996, 12(2): 7 ~ 9.

[15] 蒋展鹏, 廖孟钧. 腐殖酸在活性炭上吸附平衡的研究 [J]. 水处理技术, 1988, 14(5): 306 ~ 313.

[16] 吴国权. 活性炭在给水处理中的应用 [J]. 净水技术, 1995, 13(4): 25 ~ 28.

[17] 吴红伟, 刘文君, 王占生. 臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果 [J]. 环境科学, 2000, 21(4): 29 ~ 33.

[18] 李灵芝, 王占生. GAC-NF 组台工艺处理微污染饮用水的研究 [J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 222 ~ 224.

[19] 范延臻, 孙治荣, 王宝贞. GAC, UF, RO 去除饮用水中氯仿、四氯化碳性能的试验研究 [J]. 中国给水排水, 1999(15): 9 ~ 12.

[20] 李灵芝. NF 和 RO 对致突变物和无机离子去除效果比较 [J]. 环境科学, 1997, 18(5): 65 ~ 67.

[21] 李灵芝. 纳滤(NF)在饮用水处理中的应用 [J]. 给水排水, 1997, 23(5): 16 ~ 18.

(收稿日期 2004-02-24 编辑:傅伟群)

(上接第 3 页)

[16] 丁杭军, 文湘华, 黄霞, 等. 一体式膜-生物反应器处理医院污水 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(9): 1 ~ 5.

[17] 何义亮, 吴志超, 李春杰, 等. 厌氧膜生物反应器处理高浓度食品废水的应用 [J]. 环境科学, 1999, 20(6): 53 ~ 55.

[18] 管运涛, 蒋展鹏, 祝万鹏, 等. 两相厌氧膜-生物系统处理造纸废水 [J]. 环境科学, 2000, 21(4): 52 ~ 56.

[19] 李春杰. 焦化废水的一体化膜-序批式生物反应器处理研究 [J]. 上海环境科学, 2001, 20(1): 24 ~ 27.

(收稿日期 2004-10-11 编辑:傅伟群)