

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.03.014

饮用水常规处理工艺对多环芳烃去除的影响

张录龙, 孙 敏

(河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要:采用固相萃取(SPE)前处理技术和气-质联用(GC-MS)分析方法,定性定量分析南京某水厂常规处理工艺各单元中多环芳烃(PAHs)的种类和浓度。结果表明:过程水和排泥水中均检出 10 种 PAHs(除出厂水中蒽未检出),其总质量浓度分别为 97.05 ~ 216.85 ng/L 和 98.60 ~ 188.89 ng/L;混凝沉淀池和滤池对 PAHs 的去除率分别为 39.28% 和 12.25%,加氯使芘、菲、苯并(a)蒽和苯并(b)荧蒽的浓度增加;出厂水经管网到达用水点后,各单体芳烃的浓度比例发生显著改变。

关键词:饮用水;多环芳烃;常规处理;定性定量分析;去除效果

中图分类号:TU991

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2013)03-0066-04

Removal effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water conventional treatment process

ZHANG Lulong, SUN Min

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The types and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the conventional treatment process of a water supply plant in Nanjing were qualitatively and quantitatively analyzed using solid-phase extraction (SPE) and a gas chromatograph-mass spectrometer (GC/MS). The results show the following: (1) ten types of PAHs were detected in both process water and sludge water samples (except for chrysene in the finished water of the plant), and the total mass concentrations were, respectively, 97.05 ng/L to 216.85 ng/L and 98.60 ng/L to 188.89 ng/L; (2) 39.28% and 12.25% of PAHs were removed through coagulation-precipitation and filtration, respectively, while the concentrations of fluorene, phenanthrene, benz(a)anthracene, and benzo(b)fluoranthene increased with chlorination; and (3) the concentration of each PAHs monomer for water users changed significantly compared with that of the finished water, which was transported through pipelines.

Key words: drinking water; PAHs; conventional treatment; qualitative and quantitative analysis; removal efficiency

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由 2 个或 2 个以上稠合苯环组成的持久性有机污染物,具有致癌、致畸、致突变性和亲脂性,易在人体和其他生物体内富集,且广泛存在于各种环境介质中^[1]。近年来,国内外对天然水体中 PAHs 的种类和含量、来源解析、致癌性、生态风险评估等作了大量研究^[2-6],但关于净水厂饮用水处理工艺对 PAHs 的处理效果和排泥水中 PAHs 的分布情况的研究却鲜有报道,因此研究饮用水处理工艺中过程水和排泥水的 PAHs 分布特征和去除规律具

有重要意义。笔者以长江南京段为原水,对南京某水厂常规处理工艺各单元中过程水和排泥水的 PAHs 进行定性和定量检测,考察各处理单元中 PAHs 的分布规律和去除机理,初步探讨原水中 PAHs 的来源,以为饮用水中 PAHs 的控制提供数据参考。

1 试验材料和方法

1.1 主要仪器和试剂

固相萃取装置(Visiprep™, SUPELCO), C18 固相萃取柱(SUPELCO),氮吹仪(HSC-12B),超声波

清洗器 (KQ-100E), GC-MS 联用仪 (Thermo Ultra Trace GC 和 DSQ II MS), 旋转蒸发仪 (RE-52), 50 μ L 微量进样器, 数显鼓风干燥箱 (GZX-9246MBE), 循环水多用真空泵 (SHZ-III)。二氯甲烷、甲醇、正己烷均为 HPLC 级, 购于 AccuStandard 公司的 PAHs 标准样品 (16PAH Solution Mix, 200 mg/L), 包括 EPA 列出的 16 种优先控制 PAHs。

1.2 水样的采集和前处理

水厂采用“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规处理工艺。采样点分布情况见图 1, 分别为原水-1, 各处理单元的出水 (沉淀池出水-2、滤池出水-3、清水池出水-4 (即出厂水)), 用水点水-5, 排泥水 (沉淀池排泥水-6、滤池反冲洗中气水冲阶段排水-7、水冲阶段排水-8、气水冲与水冲阶段的混合排水-9)。每个水样采集 2.5L, 出厂水和用水点水中均加入 80 mg/L 硫代硫酸钠^[2], 消除水中的余氯。

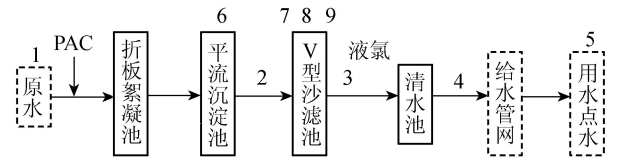


图 1 采样点分布情况

将所采集的水样用玻璃纤维滤膜 (孔径 0.45 μ m、直径 50 mm) 过滤后, 加入 8% 的甲醇。参考相关研究^[4,6], 并经过多次调整相关参数和对 PAHs 标准样品回收率的测定, 最终确定水样前处理 (回收率大于 88%) 的步骤: ①水样过 C18 小柱前, 小柱依次用 10 mL 二氯甲烷、5mL 甲醇、10mL 蒸馏水进行活化平衡; ②加载水样后, 调节 SPE 的真空度, 使水样的过柱流量恒定在 5 mL/min; ③水样抽干后, 用 10 mL 的 5% 甲醇进行淋洗, 以去除 C18 小柱吸附的无机杂质; ④淋洗完后, 继续真空抽 C18 小柱 5 min, 并用氮吹仪吹 C18 小柱 3 min, 去除 C18 小柱中的残留水分; ⑤将处理后的 C18 小柱用 10 mL 二氯甲烷、正己烷 ($v:v=7:3$) 分 3 次 (4 mL、3 mL、3 mL) 进行洗脱; ⑥洗脱液用柔和高纯氮气吹脱浓缩至 1 mL, 将浓缩液转移到 2 mL 的棕色瓶中待 GC-MS 联用仪分析。

1.3 测试条件和质量控制

GC 条件: 进样口温度 280 $^{\circ}$ C, 不分流, 进样体积 1 μ L。升温程序: 柱温恒流型 50 $^{\circ}$ C, 保持 0.5 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C。MS 条件: 传输线温度 280 $^{\circ}$ C, EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 250 $^{\circ}$ C, SIM 方式, 溶剂延迟时间 8.5 min, 载气为氦气 (He, 99.999%), 流量 1.2 mL/min。在此测试条件下, 采用外标法对 GC-MS 进行校准, 建立校正曲线, 校正曲线的回归系数均大于 0.99;

作加标回收试验 ($n=6$), 测得回收率在 68.36% ~ 102.58% 之间, 满足分析要求。测定时采用保留时间进行定性, 并采用外标峰面积法进行定量。

2 结果与讨论

2.1 原水中 PAHs 的分布特征及来源分析

2.1.1 分布特征

原水中 PAHs 的检测结果如表 1 所示。由表 1 可见, 原水中共检出萘 (Nap)、蒽烯 (Any)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒎 (Ant)、芘 (Pyr)、苯并 (a) 蒎 (BaA)、蒎 (Chr)、苯并 (b) 蒎 (BbF)、苯并 (a) 芘 (BaP) 10 种 PAHs, 其总质量浓度为 216.85 ng/L, 除 Chr 的检出率为 33.3% 外, 其余 9 种的检出率均为 100%。原水中主要以 2,3 环芳烃为主, 占总浓度的 94.24%, 其他各环浓度均在 5% 以内, 其中 Nap 的质量浓度最高为 170.15 ng/L, 7 种致癌性 PAHs (Flu、Phe、Ant、Pyr、Chr、BbF 和 BaP) 占总浓度的 14.21%, BaP 的质量浓度为 4.39 ng/L, 已超过 GB3838—2002《地表水环境质量标准》中 BaP 的质量浓度小于 2.8 ng/L 的限值。

表 1 原水中 PAHs 的检测结果 ng/L

分析物	质量浓度	
	范围	均值
萘	155.23 ~ 180.06	170.15
蒽烯	9.56 ~ 12.96	13.65
芴	2.18 ~ 8.43	4.76
菲	8.27 ~ 13.01	11.19
蒎	2.40 ~ 7.02	4.60
芘	1.34 ~ 2.46	1.88
苯并 (a) 蒎	1.39 ~ 3.12	2.23
蒎	0.00 ~ 3.68	1.23
苯并 (b) 蒎	2.38 ~ 3.22	2.76
苯并 (a) 芘	2.67 ~ 6.28	4.39
总 PAHs	204.77 ~ 232.41	216.85

2.1.2 来源分析

研究^[7]表明, 地表水体中 PAHs 污染主要源于石油化工、航运船舶燃油泄漏、生物质燃料的不完全燃烧、各种使用焦油的工业过程和城市污水的排放等, 最终通过降水、干沉降和雨水冲刷进入地表水体。通常利用低环芳烃 (2,3 环) 与中高环芳烃 (4 环以上) 的相对比例和 PAHs 的同分异构体即分子量为 178 (Ant、Phe)、202 (Flu、Pyr) 和 228 (BaA、Chr) 的浓度比值, 初步判断 PAHs 来源^[8-9]。笔者运用 PAHs 相对环数丰度法和同分异构浓度比值法 (表 2), 并结合长江南京段的航运量和沿岸的石油化工及钢铁产业的分布, 初步判断原水中 Nap 主要来源于沿岸工业生活污水排放和航运船舶燃油泄漏, 而 4 环和 5 环芳烃则来源于燃烧源。

表 2 原水中 PAHs 来源初步分析

判定方法	判定项目	判定标准				数值	判定结果
		数值范围	类别	数值范围	类别		
PAHs 相对环数丰度法	2、3 环芳烃所占比例(%)	≥50	石油源 ^①	<50	燃烧源 ^②	94.24	石油源
	大于 4 环芳烃所占比例(%)	≤50	石油源	>50	燃烧源	5.76	
PAHs 同分异构浓度比值法	$\rho(\text{Ant})/[\rho(\text{Ant})+\rho(\text{Phe})]$	≤0.1	石油源	>0.1	燃烧源	0.29	燃烧源
	$\rho(\text{BaA})/[\rho(\text{BaA})+\rho(\text{Chr})]$	<0.2	燃烧源	>0.35	燃烧源	0.64	
	$\rho(\text{Phe})/\rho(\text{Ant})$	≥10	石油源	<10	燃烧源	2.43	

注:①石油源是指石油及其产品在开采、加工、运输与使用过程中的泄露排放污染;②燃烧源是指化石燃料(煤、天然气、汽油等)及生物质燃料(秸秆、薪柴等)的燃烧污染。

2.2 净水工艺过程水中 PAHs 的分布特征及去除规律

各单元对 PAHs 的去除效果见图 2。由图 2 可以看出,原水在混凝-沉淀-过滤工艺过程中,沉后水、滤后水中 PAHs 总质量浓度分别降为 131.67 ng/L、105.07 ng/L,种类依然为 10 种,检出率均为 100%,其各单体芳烃的浓度比例与原水相比没有发生明显改变;滤后水经过液氯消毒工艺后,出厂水中 PAHs 总质量浓度降至 97.05 ng/L,且 Chr 未检出,其他 9 种的浓度比例与原水和消毒工艺前各工艺相比已明显不同,其中 Flu、Phe、BaA 和 BaF 浓度不降反增,且增幅较大,Flu 和 BaA 甚至超过原水浓度 3~4 倍,出厂水中 BaP 的质量浓度为 0.89 ng/L,远低于 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》中 BaP 的质量浓度小于 10 ng/L 的限值;从 10 种 PAHs 的组成来看,过程水中均以 2、3 环芳烃为主,占 86.97%~95.39%。

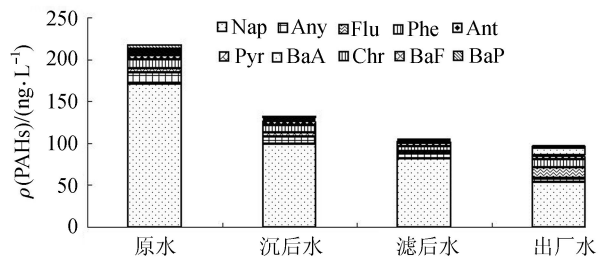


图 2 各单元对 PAHs 的去除效果

由图 2 还可以看出,各单元的处理效果存在很大差异。混凝沉淀单元通过絮凝体和浊质颗粒的吸附和沉降作用,对 PAHs 总的去除率为 39.28%,其中对 4 环芳烃中大分子量的 BaA、Chr 和 5 环芳烃中 BaF、BaP 的去除效果最为显著,去除率分别为 60.91% 和 56.19%,而对 3 环芳烃中大分子量和 4 环芳烃中小分子量 PAHs 的去除率只有 12.62%;过滤单元通过滤料的吸附和截留作用,对沉后水中 PAHs 总的去除率为 12.25%,BaP 是该单元中去除率最高的物质,占 42.21%,同时出现 BaA 浓度较沉后水提高 28.00% 的现象,其他物质的去除率在 3.83%~37.01% 之间;消毒后 Flu、Phe、BaA 和 BbF

的浓度较滤后水成倍增加,其原因可能是投加的液氯与 PAHs 生成以单取代和双取代为主的多种氯代 PAHs 的同分异构体或者是转化为其他中间产物^[10]。Nap、Any、Pyr、Ant、Chr 和 BaP 浓度在常规工艺的整个流程中逐渐降低,总去除率分别为 68.69%、64.91%、54.79%、15.22%、100% 和 79.73%。

2.3 用水点水中 PAHs 的分布特征

出厂水经管网到达用水点后,已去除的 Chr 又重新出现,但检出率仅有 33.33%,其余 9 种检出率均为 100%,PAHs 总质量浓度较出厂水中增加了 3.30 ng/L,但仍低于 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》中 PAHs 总质量浓度小于 2 μg/L 的限值;10 种单体芳烃的浓度比例与原水和出厂水相比也发生显著改变,用水点水中 Phe、Chr 浓度接近于原水浓度,Pyr 高于原水浓度的 2.1 倍,Nap、Phe、Pyr、Chr 和 BaP 浓度分别高于出厂水 19.59%、6.96%、78.37%、100% 和 56.59%。原因可能是在管网输送过程中,出厂水所含的余氯与腐殖酸、富里酸等有机物发生了相应的物化反应,也可能是管网输配系统中发生了二次污染^[2,11]。

2.4 净水工艺排泥水中 PAHs 的分布特征

水厂的排泥水主要来源于沉淀池的排泥水和滤池的反冲洗水。排泥水中 PAHs 各单体的比例如图 3 所示。由图 3 可见,混合排泥水中共检出 10 种 PAHs,总质量浓度为 288.98 ng/L,高于原水约 1.3 倍,其中沉淀池排泥水中 PAHs 总质量浓度为 188.89 ng/L。从 10 种 PAHs 的组成来看,沉淀池排泥水中 2~5 环芳烃的质量浓度分别为:119.78 ng/L、56.49 ng/L、7.86 ng/L 和 4.76 ng/L;滤池反冲洗水(气水冲和水冲阶段混合样)中 PAHs 总质量浓度为 100.08 ng/L(气水阶段 PAHs 总质量浓度为 131.01 ng/L,水冲阶段 PAHs 总质量浓度为 98.60 ng/L),BbF、BaA 和 BaP 的检出率为 66.67%,其余单体芳烃的检出率均为 100%;Flu、Phe、Ant、Pyr、Chr、BbF 和 BaP 7 种致癌性物质的总质量浓度为 74.66 ng/L,是原水的 2.43 倍。

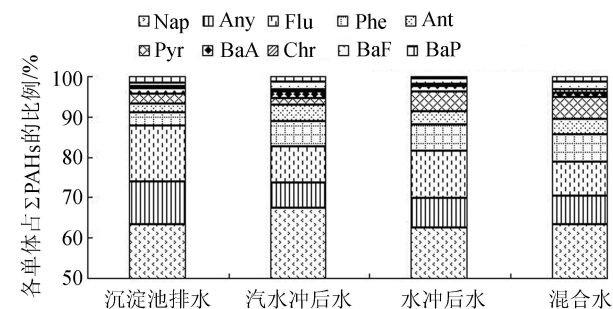


图3 排泥水中 PAHs 各单体的比例

3 结 论

a. 在 16 种 EPA 优先控制的 PAHs 中,原水中检出 10 种,检出率为 100%,总质量浓度为 216.85 ng/L,2、3 环芳烃占总浓度的 94.24%。其总质量浓度虽未超出中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划水质目标中小于 2 μg/L 的限值,但作为饮用水源, BaP 的质量浓度 (4.39 ng/L) 已超出 GB3838—2002《地表水环境质量标准》中生活饮用水地表水源地 BaP 的质量浓度小于 2.8 ng/L 的限值。原水经常规处理后,出厂水中总 PAHs 和 BaP 的质量浓度均符合 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》中的限值(PAHs 总质量浓度小于 2 μg/L, BaP 的质量浓度小于 10 ng/L)。

b. 常规处理工艺对 PAHs 的总去除率可达 51.54%,其中起主要作用的混凝沉淀单元对 PAHs 总的去除率为 39.28%,滤池单元为 12.25%,消毒单元仅为 3.71%,同时氯消毒和管网输配可使 3 环和部分 4、5 环芳烃的浓度增加。

c. 沉淀池排泥水和滤池排泥水中检出 10 种 PAHs,总质量浓度为 288.98 ng/L,高于原水约 1.3 倍,以 2 环芳烃为主。沉淀池排泥水中 PAHs 总质量浓度为 188.89 ng/L,其中 BaP 的质量浓度为 3.07 ng/L,低于原水中 BaP 的质量浓度。

参考文献:

[1] KING A J, READMAN J W, ZHOU J L. Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brightonmarina, UK[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(3/4): 229-239.

[2] 金晓辉,胡建英,万祎,等. 多环芳烃在饮用水处理中的行为研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(7): 14-16. (JIN Xiaohui, HU Jianying, WAN Yi, et al. Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water treatment process[J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(7): 14-16. (in Chinese))

[3] PAUL E S, JACOB G, EDWARD T F, et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in

removal of pharmaceuticals and other organic compounds [J]. Science of the Total Environment, 2007, 377(2): 255-272.

[4] MOHAMED I B, MOHAMED A E. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water in Egypt[J]. Desalination, 2010, 251: 34-40.

[5] 曹治国,刘静玲,栾芸,等. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2): 246-253. (CAO Zhiguo, LIU Jingling, LUAN Yun, et al. Pollution characteristics, risk assessment and sources apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and water of the Luan River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(2): 246-253. (in Chinese))

[6] 刘新,王东红,马梅,等. 中国饮用水中多环芳烃的分布和健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(2): 207-214. (LIU Xin, WANG Donghong, MA Mei, et al. Distribution and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water of China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(2): 207-214. (in Chinese))

[7] SHEN Qiong, WANG Kaiyan, ZHANG Wei, et al. Characterization and sources of PAHs in an urban river system in Beijing[J]. China Environ Geochem Health, 2009, 31(4): 453-462.

[8] WANG Lili, YANG Zhifeng, NIU Junfeng, et al. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world[J]. J Hazard Mater, 2009, 169: 460-465.

[9] CHEN Shejun, LUO Xiaojun, MAI Bixian, et al. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea[J]. Environ Sci & Technol, 2006, 40(3): 709-714.

[10] ULRICA L N, ANDERS L C. Formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in different chlorination reactions[J]. Chemosphere, 1990, 21(8): 939-951.

[11] 许宜平,张铁山,黄圣彪,等. 中国南方某城市自来水处理工艺对多环芳烃的去除效果的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(5): 21-24. (XU Yiping, ZHANG Tieshan, HUANG Shengbiao, et al. Research on removal efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by the treatment technique of a municipal waterworks in the south of China [J]. Techniques & Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(5): 21-24. (in Chinese))

(收稿日期: 2013-03-17 编辑: 徐 娟)