二氧化氯与氯联合消毒对饮用水中消毒副产物的影响*

叶必雄[1] 王五一[1]** 杨林生[1] 王小龙[1] 魏建荣[2]

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京, 100101; 2. 北京市疾病预防控制中心, 北京, 100013)

摘 要 为了研究二氧化氯与氯联合消毒工艺过程中消毒副产物的形成规律以及特点,探讨二氧化氯对氯化消毒副产物的控制效果,对我国北方某市使用同一水源的 4 家水厂消毒工艺进行全面的采样与检测,并对各项消毒副产物检测结果进行了全面的分析. 结果表明,二氧化氯与氯联合消毒比单纯液氯消毒形成的三卤甲烷平均降低 74.39%,卤乙酸平均降低 40.65%. 在控制氯酸盐及亚氯酸盐生成方面,使用纯二氧化氯发生器生成的氯酸盐要显著低于化学法复合二氧化氯发生器.

关键词 饮用水, 氯, 二氧化氯, 消毒副产物.

由于氯的高氧化、低成本以及容易操作等优点,往饮用水中添加氯是目前最常用的一种消毒方法. 但氯消毒会产生诸如三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物,这些副产物具有"三致"作用,严重影响着人体的健康. 因此替代消毒剂的研究一直是研究热点. 许多研究表明[1-6],二氧化氯预氧化会抑制三卤甲烷的形成,能有效控制氯化消毒副产物的产生,并且消毒效果优于液氯消毒. 国内外采用二氧化氯消毒的水厂日益增多. 然而由于二氧化氯化学性质不稳定,单独作为消毒剂使用时在短时间内极易分解而影响消毒效果,并且其消毒过程中由于自身被还原会产生亚氯酸盐、氯酸盐等有害物质; 另外,二氧化氯制造成本较高,大量推广使用受到限制,因此采用二氧化氯与氯联合消毒工艺将会实现二者优势互补,取得很好的消毒效果.

本文为了进一步了解和研究液氯以及二氧化氯与氯联合消毒工艺过程中消毒副产物的形成规律以及特点,选取位于我国北方某市的 4 个水厂,对此 4 个水厂的消毒工艺各个环节进行了全面的采样与检测,系统分析了不同消毒方式及消毒剂形成的主要消毒副产物的总体特征以及变化规律.

1 实验部分

1.1 样品采集

选取位于我国北方某市使用同一水源的 4 个水厂进行水样采集,每次采样的采样点分别为: 水源水、沉淀池出水、清水池出水、出厂水、近末梢水(离水厂约 200 m)和远末梢水(离水厂约 3000 m). 采样次数为 2 次,两次采样时间间隔约 2 个月. 4 个水厂分别为北一水厂、北二水厂、北三水厂、北四水厂,其中北一水厂和北二水厂消毒工艺为传统的液氯消毒,而北三水厂及北四水厂则采用二氧化氯与液氯的联合消毒工艺. 4 个水厂液氯的投加设备都是使用由美国 W&T 公司生产的加氯系统. 北三水厂二氧化氯发生器使用的是高纯二氧化氯发生器,发生器生产的二氧化氯纯度达 99.9%,无 Cl_2、氯酸盐及亚氯酸盐形成; 而北四水厂二氧化氯发生器用的是化学法复合二氧化氯发生器其原料用的是亚氯酸钠与盐酸,发生器除了生产二氧化氯外还形成了一定量的氯酸盐,当其中二氧化氯形成量为 2.0 $kg \cdot h^{-1}$,同时生成的氯酸盐为 0.32 $kg \cdot h^{-1}$. 四个水厂的其它基本信息见表 1.

1.2 分析方法

检测项目为游离余氯、二氧化氯、总有机炭(TOC)、三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、氯酸盐与亚氯酸盐. 余氯及二氧化氯为现场检测,采用美国哈希公司的余氯测定仪及二氧化氯测定仪进行检测; TOC 则在实验室中应用 TOC 仪测定; 三卤甲烷的分析方法采用 Standard Method 6232D 的吹扫/捕集气

2010 年 8 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金(40771015); 国家科技支撑计划资助(2006BAD01B06-02); 科技部国际科技合作与交流专项(2007DFC20180)资助.

** 通讯联系人, Tel: 01064889286; E-mail: wangwy@igsnrr.ac.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

相色谱法[7]; 卤乙酸的分析方法应用改进的 USEPA 552 法的液液萃取气相色谱法[8]; 氯酸盐及亚氯酸盐的检测方法则采用 USEPA 300.0 的离子色谱法[9].

表 1　4 个水厂的基本信息

Table 1　Basic information of four water treatment plants

	北一水厂	北二水厂	北三水厂	北四水厂
水源	某水库	某水库	某水库	某水库
预处理	无	加液氯(2 mg·L^{-1})	加二氧化氯(0.5 mg·L^{-1})	加二氧化氯(0.9 mg·L^{-1})
沉淀方法	混凝沉淀	混凝沉淀	混凝沉淀	混凝沉淀
过滤方法	砂滤	砂滤	砂滤	砂滤
滤后消毒	加液氯(3 mg·L^{-1})	加液氯(1 mg·L^{-1})	加液氯(0.5 mg·L^{-1})	加液氯(0.45 mg·L^{-1})

2　结果与讨论

2.1　消毒副产物总体特征

表 2 列出了 4 个水厂主要指标检测结果. 由表 2 可知,由于 4 个水厂采用同种水源,因此 4 个水厂水源中 TOC 含量大致相当. 北一水厂与北二水厂均未检出氯酸盐与亚氯酸盐. 而北三水厂与北四水厂的水中既检测出了三卤甲烷、卤乙酸,同时也检测到了二氧化氯、氯酸盐、亚氯酸盐. 4 个水厂各个水样中检出的各项指标都在国家《生活饮用水卫生标准》[10] 限定值范围以内.

表 2　主要项目检测结果

Table 2　Summary of test results of the four water treatment plants

项目	北一水厂	北二水厂	北三水厂	北四水厂
游离余氯/(mg·L^{-1})	0.56	0.63	0.37	0.31
TOC/(mg·L^{-1})	3.82	3.71	3.78	3.76
HAAs/(μg·L^{-1})	23.24	26.34	14.31	15.71
THMs/(μg·L^{-1})	24.67	28.21	6.28	7.26
ClO_2/(mg·L^{-1})	未检出	未检出	0.13	0.17
氯酸盐/(mg·L^{-1})	未检出	未检出	0.111	0.471
亚氯酸盐/(mg·L^{-1})	未检出	未检出	0.092	0.115

注: TOC 为水源水的均值,其余各项为出厂水的均值.

在氯化消毒副产物方面,北一及北二水厂生成的三卤甲烷浓度都略高于卤乙酸的生成量,北三及北四水厂卤乙酸的含量则高于三卤甲烷含量. 各个水厂三卤甲烷浓度大小是北二水厂 > 北一水厂 > 北四水厂 > 北三水厂,卤乙酸生成量也为北二水厂 > 北一水厂 > 北四水厂 > 北三水厂. 北一水厂与北二水厂消毒剂投加总量都为 3 mg·L^{-1},但北二水厂进行了前加氯处理,因此其形成的氯化消毒副产物浓度有一定的增加. 北三水厂及北四水厂采用二氧化氯与液氯联合消毒,由于二氧化氯对三卤甲烷及卤乙酸的形成都具有抑制作用,因此形成的三卤甲烷及卤乙酸含量均低于北一及北二水厂.

北三水厂及北四水厂都检出了氯酸盐及亚氯酸盐,其中氯酸盐的含量占主导,但二者的值都低于《生活饮用水卫生标准》限定的 0.7 mg·L^{-1}. 北三水厂两种副产物中氯酸盐含量略高于亚氯酸盐,而北四水厂氯酸盐则约为亚氯酸盐含量的 4.24 倍. 其主要原因是由于北三水厂使用纯二氧化氯预氧化,而北四水厂使用的是化学法复合二氧化氯发生器,在发生器的化学反应中,北四水厂在生成二氧化氯的同时还形成了少量氯酸盐,因此增加了水中氯酸盐的含量.

单个三卤甲烷及卤乙酸的含量如表 3 所示. 在 4 种三卤甲烷中三氯甲烷的含量最高,而三溴甲烷未检出; 单个三卤甲烷浓度总体分布为 TCM(三氯甲烷) > DCBM(二氯一溴甲烷) > DBCM(一氯二溴甲烷); 在 5 种 USEPA 规定的卤乙酸中,一氯乙酸、一溴乙酸及二溴乙酸都未检出,检出的两种卤乙酸中,三氯乙酸浓度明显高于二氯乙酸,约占总卤乙酸的 73%.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 三卤甲烷与卤乙酸构成($\mu g \cdot L^{-1}$)

Table 3 Composition of THMs and HAAs

项 目		北一水厂	北二水厂	北三水厂	北四水厂
三卤甲烷	三氯甲烷	18.88	21.63	3.59	4.36
	二氯一溴甲烷	5.04	5.97	2.17	2.36
	一氯二溴甲烷	0.75	0.63	0.19	0.15
	三溴甲烷	未检出	未检出	未检出	未检出
卤乙酸	二氯乙酸	6.64	9.68	3.32	3.99
	三氯乙酸	17.6	16.66	10.94	10.94

注: 表中数值为每厂出厂水的均值.

2.2 三卤甲烷与卤乙酸的变化

各厂三卤甲烷与卤乙酸生成量在整个工艺流程中的变化情况如图 1 所示.

在整个工艺流程中,三卤甲烷及卤乙酸基本上是随着液氯的滞留时间增加而增加. 从水源水到出厂水之间消毒副产物增加速率较大,说明消毒副产物在加氯后的前一段时间内大量形成; 在出厂水取样点到近末梢取样点之间消毒副产物浓度在管网中仍有一定上升趋势,说明在近距离的输水过程中,水中的残余氯仍在发挥作用; 而从近末梢到远末梢之间消毒副产物有一定的降低,其主要原因是在远距离输水过程中,形成的消毒副产物由于挥发或降解而导致浓度降低.

北一及北二水厂所耗液氯量约为 2.4 $mg \cdot L^{-1}$左右,生成了较大浓度的三卤甲烷及卤乙酸. 北二水厂三卤甲烷及卤乙酸含量在各个采样点中都略高于北一水厂,这也再次说明了对水源水进行预氯化会在一定程度上增加氯化消毒副产物的形成. 北三水厂与北四水厂由于使用二氧化氯与氯联合消毒,所耗液氯量仅为 0.14 $mg \cdot L^{-1}$左右,两个水厂生成的三卤甲烷及卤乙酸远低于北一及北二两水厂,其中三卤甲烷平均降低 74.39%,而卤乙酸平均降低 40.65%. 北四水厂与北三水厂相比较,虽然北四水厂所加二氧化氯量明显高于北三水厂,且二氧化氯对三卤甲烷及卤乙酸的形成具有抵制作用[4-6],但北四水厂形成的三卤甲烷及卤乙酸仍略高于北三水厂,可能是因为北四水厂使用化学法复合二氧化氯发生器,反应过程中有 Cl_2等物质形成所导致.

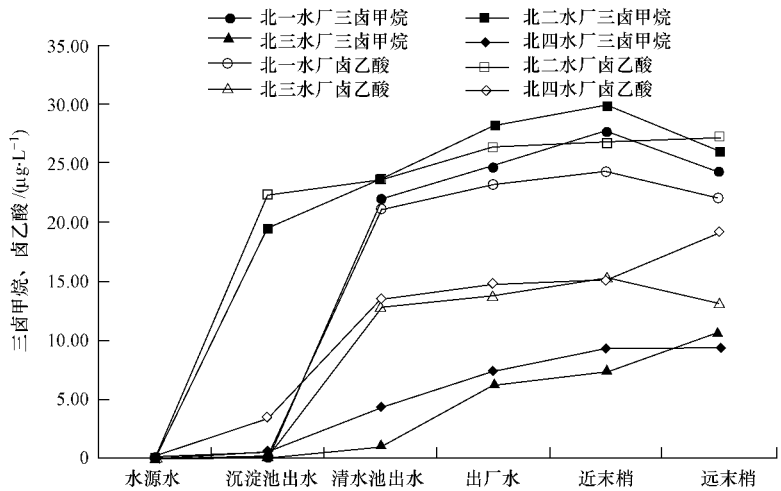

图 1 三卤甲烷及卤乙酸的变化规律

Fig. 1 The variation of THMs and HAAs during the treatment

2.3 氯酸盐与亚氯酸盐变化

图 2 列出了北三及北四 2 个水厂利用二氧化氯与氯联合消毒的水厂工艺各个流程所产生氯酸盐与亚氯酸盐的变化情况.

从图 2 中可以看出当添加了二氧化氯后,氯酸盐与亚氯酸盐的含量快速增加,到出厂水后二者的增加趋势变缓,而从近末梢到远末梢,随着路程的增加,氯酸盐、亚氯酸盐浓度反而降低. 一方面是由于二氧化氯比较容易分解,其消毒效果主要集中在加药后的一小段时间,这同时也反映了二氧化氯作为消毒

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂在水中持续消毒时间不能持久; 另一方面则是由于投加了液氯进行后期消毒,而加入的液氯能降低氯酸盐及亚氯酸盐的形成量.

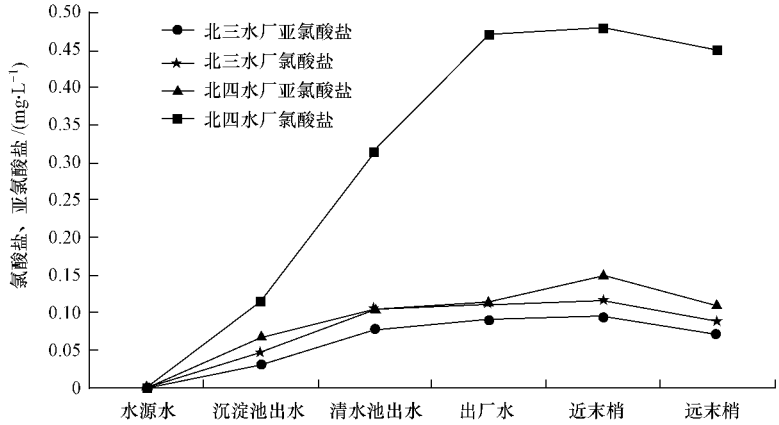

图 2　氯酸盐及亚氯酸盐变化

Fig. 2　The variation of ClO_3^- and ClO_2^- during the treatment

两个水厂中的氯酸盐与亚氯酸盐浓度的变化具有显著的相关性,这同时也表明两种副产物应该是二氧化氯作用于水体时同时生成的. 北四水厂中氯酸盐的含量显著高于该水厂亚氯酸盐的含量,同时也显著高于北三水厂氯酸盐及亚氯酸盐含量,其原因是由于北四水厂所使用的二氧化氯是由化学法复合二氯化氯发生器制取的,在制取过程中生成了一定量的氯酸盐,导致北四水厂的水中氯酸盐含量显著高于亚氯酸盐及北三水厂的氯酸盐及亚氯酸盐. 这也同时反映了使用高纯二氧化氯消毒发生器在氯酸盐与亚氯酸盐副产物控制方面要优于化学法复合二氧化氯发生器.

综合比较总体消毒副产物的形成,北三、北四两水厂虽形成了少量的氯酸盐及亚氯酸盐,但两水厂饮用水中的总的氯化消毒副产物含量比北一及北二两水厂有显著降低,这说明了先使用二氧化氯预氧化,然后再加入液氯的联合消毒方法对氯化消毒副产物控制具有明显的效果.

3　结论

(1) 4 个水厂各项主要指标检测结果均在国家《生活饮用水卫生标准》控制范围以内,水中的氯化消毒副产物以三卤甲烷及卤乙酸为主,二者总的含量相差不大; 三卤甲烷类副产物中以三氯甲烷含量最高,卤乙酸中则以三氯乙酸占主导; 水中的二氧化氯消毒副产物主要有亚氯酸盐及氯酸盐,其中氯酸盐的含量要高于亚氯酸盐.

(2) 使用二氧化氯作为替代消毒剂可有效防止氯化消毒副产物的产生,二氧化氯与液氯混合工艺对氯化消毒副产物的形成具有控制作用,本研究中组合工艺相比单纯液氯消毒,三卤甲烷平均降低 74.39%,卤乙酸平均降低 40.65%.

(3) 二氧化氯在水中残留时间较短,对于供水范围较广的水厂在控制氯化消毒副产物时应考虑采用组合工艺,或在自来水出厂前补加一定量的液氯或氯氨等在水中持续时间较长的消毒剂,有利于保证饮用水中残余氯等水质指标符合国家《生活饮用水卫生标准》.

参　考　文　献

[1]　黄君礼,王丽. 二氧化氯对水中细菌的灭菌效果[J]. 中国给水排水,1996,12(3):13-16

[2]　黄君礼,李海波,毛宁,等. 二氧化氯和液氯消毒饮用水致突变性的比较[J]. 环境化学,1998,17(4):381-387

[3]　Ruffell K M, Rennecker J L, Marinas B J. In activation of cryptosporidium parvum Ooeysts with chlorine dioxide[J]. Water Res,2000,34(3):868-876

[4]　王丽,黄君礼,李百祥. 二氧化氯、亚氯酸盐和氯酸盐水溶液的致突变性[J]. 环境化学,2003,21(4):412-414

[5]　唐非,谷康定,丁建东. 二氧化氯与氯联合消毒减少消毒副产物[J]. 中国给水排水,2003,19(11):55-58

[6]　张胜权,傅柳松,刘超,等. 自来水二氧化氯消毒控制三氯甲烷研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(1):47-50

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] American Public Health Association (APHA). the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF) //Eaton A D, Clesceri LS, Rice E W, et al. Editors, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed [M]. 2005

[8] USEPA Method 552. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection [R]. National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1995

[9] USEPA Method 300.0. Determination of inorganic anions by ion chromatography [R]. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnatti OHIO, 1993

[10] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准 [S]. GB5749-2006. 2006

EFFECT OF COMBINED DISINFECTION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE ON THE FORMATION OF DISINFECTION BY-PRODUCTS IN DRINKING WATER

YE Bixiong[1] *WANG Wuyi*[1] *YANG Linsheng*[1] *WANG Xiaolong*[1] *WEI Jianrong*[2]

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101, China;
2. Beijing Centers for Disease Control and Prevention, Beijing, 100013, China)

ABSTRACT

In an effect to explore the production mechanisms and characteristics of the by-products in different water disinfection processes, and to investigate the effect of chlorine dioxide on the formation of chlorine by-products, water samples from 4 water plants in a city in China were analyzed. Compared with the water disinfected with chlorine alone, the amount of THMs and HAAs decreased by 74.39% and 40.65%, respectively, in water samples disinfected with both chlorine dioxide and chlorine. Likewise, the amounts of chlorate and chlorite produced by the chlorine dioxide chemical generator was higher than that of the pure chlorine dioxide generator.

Keywords: drinking water, chlorine, chlorine-dioxide, disinfection by-products.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net