

热处理对自来水中卤乙酸浓度的影响

张伟, 鲁金凤, 曾有文, 阿依加玛丽, 伊力夏提, 王启山
(南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 考察了自来水在热处理过程中, 不同加热温度、不同煮沸持续时间对饮用水中 HAA 浓度变化的影响。结果表明: 随着加热温度的升高, 自来水中检出的 4 种 HAA, MCAA, DCAA 均持续升高, 而 TCAA 和 MBAA 则不断降低。在煮沸持续时间 0~20 min 过程中, 4 种 HAA 的变化规律与升高加热温度的一致, 但不论哪种热处理方式, 都不能有效降低卤乙酸总量。结合不同热处理条件下自来水中 THMs 和 HAA 总量的变化情况以及对亚硝酸根浓度的影响, 本研究建议最佳的热处理方式方式为加热至煮沸并持续煮沸 5 min, 且煮沸持续时间不能超过 5 min。

关键词: 卤乙酸; 加热温度; 沸腾持续时间; 最佳热处理方式

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-643X(2010)05-0109-04

Effect of thermal treatment on the concentration of HAAs in tap water

ZHANG Wei, LU Jin-feng, ZENG You-wen, AYIJIA Ma-li, YILI Xia-ti, WANG Qi-shan
(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The effect of heating temperature and boiling duration on the concentration of HAAs in tap water was investigated in the process of different thermal treatment. The results indicated that MCAA and DCAA kept rising while TCAA and MBAA decreased dramatically. The variation of these four HAAs in tap water showed the same trend after boiling as the boiling duration increasing from 0 to 20 minutes. However, the total amount of HAAs could not be effectively reduced by the heating or boiling thermal treatment. Combined the effect of thermal treatment on total of THMs and HAAs removal and the concentration of nitriteion, the optimal thermal treatment way is to heat water to boiling and the boiling duration is 5min.

Key words: haloacetic acids; heating temperature; boiling duration; optimum thermal treatment

目前, 氯消毒仍是我国大多数自来水厂主要的消毒技术。研究表明, 氯和水中的天然有机物 (NOM) 反应会生成三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等氯化消毒副产物, THMs 和 HAAs 也是自来水中两种最主要的氯化消毒副产物^[1-3]。许多研究证实三卤甲烷具有“三致”作用, 而 HAAs 的致癌风险性比 THMs 更高^[4-5]。为了保障饮用水的安全可靠性, 我国新的《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006 中对 HAAs 主要物种的浓度都作了限定: 要求饮用水中的二氯乙酸浓度不高于 50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 三氯乙酸浓度不高于 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。但美国 EPA 第二阶段的规定要求饮用水中 5 种 HAAs 浓度不超过 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于我国大部分自来水厂采用的传统水处理工艺, 对 THMs、HAAs 前驱物的去除效能低下, 因此, 自来水中不可避免的还有一定量的 THMs、HAAs 等消毒

副产物, 长期饮用含 THMs 和 HAAs 的自来水对人体健康有很大的危害^[6-8]。

将水加热至沸腾 (100 $^{\circ}\text{C}$) 后饮用是我国居民饮水的传统习惯。课题组前期已经报到了热处理对自来水中 THMs 浓度的影响^[9], 并粗略给出了最佳煮沸持续时间。对于致癌风险性更高的 HAAs 而言, 更应该明确其在加热过程中浓度的变化情况。但目前, 对加热及煮沸对自来水中 HAAs 浓度影响的研究较少, 且现有的研究结论不尽相同, 也没有综合给出最佳的热处理方式^[10-12]。本研究以天津市某管段的自来水为研究对象, 通过研究不同加热温度、不同沸腾持续时间对自来水中 HAAs 浓度变化的影响, 并综合 THMs 和 HAAs 总量及 NO_2^- 浓度的变化, 最终给出了饮用水的最佳热处理方式。为人们树立健康的饮水观念提供理论依据。

收稿日期: 2010-06-23; 修回日期: 2010-07-04

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划 (10JCYBJC03500); 南开大学“百项工程”资助项目 (Bx7-289)

作者简介: 张伟 (1989-), 男, 江苏人, 本科生, 研究方向为水处理技术。

通讯作者: 鲁金凤 (1980-), 女, 山西朔州人, 博士, 讲师, 研究方向为水的深度处理技术、水污染控制工程。

1 试验材料与方 法

1.1 实验用水水质

实验用水为实验室自来水。该自来水的处理工

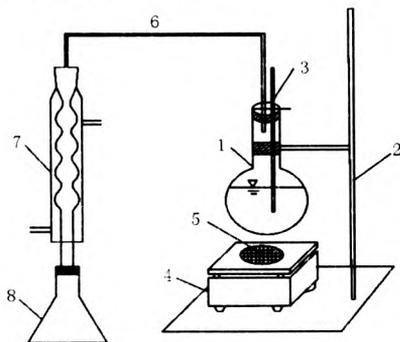
艺为:氯化铁混凝、斜板沉淀和石英砂过滤。实验所用自来水水质指标如表 1 所示。

表 1 实验用滤后水水质

项目	卤乙酸 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	TOC /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	SUVA /[$\text{L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$]	pH	Br ⁻ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	水温 /°C
范围	18.51~39.87	2.99~3.49	0.041~0.062	1.37~1.78	7.8~8.2	<0.05	19~20
平均值	29.19	3.24	0.052	1.58	8.0	<0.05	20

1.2 实验装置

图 1 所示为热处理的实验装置。本研究的热处理实验包括加热试验和煮沸实验两部分,加热温度分别为:75°C、80°C、85°C、90°C、95°C,而煮沸实验则主要考察了 0、1、3、5、10、20 min 的沸腾持续时间对自来水中 HAAs 的影响。



1. 圆底烧瓶 2. 铁架台(带铁夹) 3. 温度计 4. 加热炉
5. 石棉网 6. 蒸汽导流管 7. 冷凝管 8. 锥形瓶

图 1 实验装置示意图

1.3 分析测定方法

HAAs 的测定方法按照 USEPA Method 552.3。测定所用气相色谱为 Agilent 6890 (ECD 检测器, DB-5 30 m×0.25 mm 硅胶柱)。

TOC 测定采用岛津 TOC-VCPH 测定仪, Br⁻ 测定用 DIONEX ICS-1500 型离子色谱 (IONPAC AS4-SC 阴离子柱, 淋洗液: NaHCO₃/NaCO₃ = 1.7/1.8 mmol/L, v = 1.0 mL/min)。余氯、UV₂₅₄ 及 NO₂⁻ 的测定使用 HACH DR4000 型紫外/可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 加热温度对 HAAs 的影响

本实验以学校自来水为研究对象,考察了 75、80、85、90、95°C 等不同加热温度对自来水中卤乙酸浓度的影响。由于现阶段国内外对卤乙酸的限定都只针对一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯

乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA) 和二溴乙酸 (DBAA) 这 5 种,本研究也主要考察了不同温度下的加热处理对 HAAs 的影响,所有试验测定中, DBAA 均未检出,只检出 MCAA、DCAA、TCAA 及 MBAA 四种卤乙酸。且 DCAA 和 TCAA 是该自来水中 HAAs 的主导物种。这主要是由于原水中的 Br⁻ 浓度较低所致。本实验用自来水中 Br⁻ 浓度低于所用离子色谱的检出限 0.05 mg/L,由此也可推断原水中 Br⁻ 浓度很低,水中 Br⁻ 的浓度会影响氯化消毒副产物的种类分布^[13]。Br⁻ 浓度较低的水体其溴代 HAAs 的生成势较低。本研究中自来水在不同加热温度下其 HAAs 的浓度变化如图 2 所示。

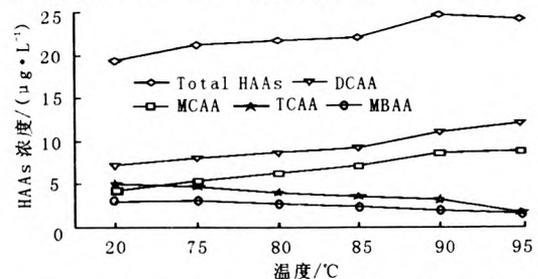


图 2 加热温度对自来水中 HAAs 浓度的影响

由图 2 可知,随着加热温度的升高,加热后自来水中的 MCAA、DCAA 均持续升高;而 TCAA 和 MBAA 则随着加热温度的升高不断降低,且 TCAA 降低的幅度要比 MBAA 的高。这与 Wu^[11] 的研究结论一致。出现这一实验现象的主要原因可能是:自来水中的一些天然有机物与余氯反应,形成新的 MCAA、DCAA,导致 MCAA、DCAA 浓度的升高,另一方面,加热过程中 TCAA 等三卤乙酸会分解生成 MCAA 和 DCAA,而研究表明 DCAA 在加热过程中很难分解,从而出现了随着加热的进行,随着加热温度的升高, MCAA 和 DCAA 不断升高的现象;而 TCAA 和 MBAA 浓度的降低主要是由于高温下分解的原因,另外,三卤乙酸的前驱物比二卤乙酸的更容易在混凝沉淀等常规水处理工艺中去除^[14],因此,

加热过程中基本没有新形成的 TCAA。尽管加热会使 TCAA 和 MBAA 的浓度降低,但总体而言,加热会导致卤乙酸总量的升高,随着加热温度的升高,卤乙酸的总量都不断升高,这主要是由于加热过程中 TCAA 和 MBAA 降低的速率低于 MCAA 和 DCAA 升高的速率所致。这与笔者前期研究发现的三卤甲烷总量随加热温度升高而降低的趋势不同,因此,在实际生活中,加热在降低三卤甲烷等消毒副产物的同时,会增加水中致癌风险性更高的卤乙酸的浓度,加热到 95℃ 时,卤乙酸的浓度会比自来水中本身的浓度增加 24.96%。

2.2 沸腾持续时间对 HAAs 的影响

本实验以学校自来水为研究对象,考察了持续煮沸 0~20 min 对自来水中卤乙酸浓度的影响。所有试验测定中, DBAA 均未检出。自来水在不同煮沸持续时间下其卤乙酸的浓度变化如图 3 所示。

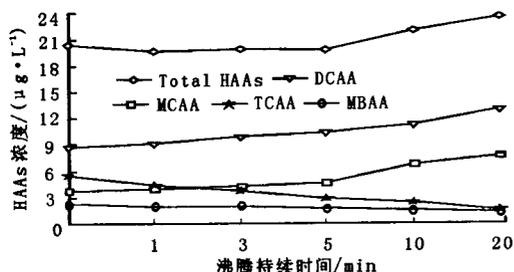


图3 沸腾持续时间对自来水中 HAAs 浓度的影响

由图 3 可知,随着沸腾持续时间的延长,卤乙酸总量先略有降低,随后,在沸腾持续时间 1~5 min 内,卤乙酸总量基本保持恒定,继续延长沸腾时间,则卤乙酸总量迅速升高。总体而言,加热沸腾后持续沸腾一段时间并不能有效降低卤乙酸总量。

对每种 HAAs 组分而言,随着沸腾持续时间的延长,自来水中的 MCAA、DCAA 的浓度也都是不断增大的;而 TCAA 和 MBAA 的浓度随着沸腾持续时间的延长不断降低,其中, TCAA 降低的速率比 MBAA 的高。沸腾持续时间为 0 的点代表的是加热到 100℃ 后,沸腾现象出现后并不保持沸腾持续,直接停止加热的瞬间点。国内外研究中对煮沸对水中 TCAA 浓度影响的结论基本一致,但对 DCAA 和一卤乙酸(MXAA)的影响却有不同结论。许多研究者都发现 TCAA 比 DCAA 和 MCAA 更容易被煮沸去除,煮沸后 TCAA 的浓度可以降低 30%~70%;对于 DCAA 而言, Wu 等人发现煮沸 1 min 或 5 min, DCAA 的浓度会增加 1 倍^[11],而 Kim 等^[12]人对管网中的水持续煮沸 5 min 却发现 DCAA 的浓度没有变化,本研究 DCAA 的结论与 Wu 等人的一致;对于

MXAA 来说,研究认为没有统一的规律,煮沸后 MXAA 会降低 28% 左右或升高 46% 左右^[10,11,15],这可能主要与 MCAA、MBAA 两种 MXAA 在持续煮沸过程中不同的变化规律有关。

2.3 最佳热处理条件的推荐

本研究的实验结果表明,无论是加热还是煮沸,热处理并不能有效抑制自来水中的 HAAs 总量,反而在一定程度上会增加 HAAs 的浓度,但出于杀灭一些病原菌的考虑,人们一般习惯将水加热甚至煮沸。本研究在 HAAs 热处理结果的基础上,结合前期研究的热处理过程中 THMs、NO₂⁻ 浓度的变化规律^[9],最终推荐出自来水的最佳热处理条件。

结合前期研究数据,本研究汇总了不同热处理条件下自来水中 THMs 和 HAAs 两种消毒副产物总量的变化情况(见表 2)。结果表明,随着加热温度的升高,THMs 和 HAAs 总量不断降低,而随着煮沸持续时间的延长,THMs 和 HAAs 总量先降低后升高。综合比较两种热处理方式发现,煮沸持续时间为 5 min 时,THMs 和 HAAs 总量最低。并结合前期研究热处理过程中,水中 NO₂⁻ 浓度的变化: NO₂⁻ 浓度在 0~5 min 的沸腾持续时间内保持恒定,继续延长沸腾时间到 10 min 后,水中的 NO₂⁻ 浓度增大了一倍。因此,考虑到最大幅度的降低自来水中 THMs 和 HAAs 总量的同时,要尽可能避免产生危害更大的 NO₂⁻,建议最佳的热处理方式加热至煮沸并持续煮沸 5 min,且煮沸持续时间不能超过 5 min。

表 2 热处理过程中 THMs 和 HAAs 总量变化情况

加热温度/℃	THMs + HAAs / (μg·L ⁻¹)	沸腾持续时间/min	THMs + HAAs / (μg·L ⁻¹)
20	38.40	0	31.26
75	38.56	1	28.55
80	36.47	3	25.39
85	32.16	5	24.63
90	29.52	10	26.63
95	27.90	20	27.59

3 结 语

(1)自来水中检出的 4 种 HAAs,随着加热温度的升高,加热后自来水中的 MCAA、DCAA 均持续升高;而 TCAA 和 MBAA 则随着加热温度的升高不断降低,且 TCAA 降低的幅度要比 MBAA 的高。

(2)在煮沸过程中,自来水中的 MCAA、DCAA 的浓度也都是不断增大的;而 TCAA 和 MBAA 的浓

度随沸腾持续时间的延长不断降低;沸腾持续时间为1~5 min时,自来水中的HAAAs总量略有降低,但总体而言,加热沸腾后持续沸腾一段时间并不能有效降低HAAAs总量。

(3)结合不同热处理条件下自来水中THMs和HAAAs总量的变化情况以及对 NO_2^- 浓度的影响,本研究建议最佳的热处理方式加热至煮沸并持续煮沸5 min,且煮沸持续时间不能超过5 min。

参考文献:

- [1] Rodriguez M J, Serodes J B, Levallois P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system[J]. *Wat Res.*, 2004,38:4367-4382.
- [2] Bekbolet M, Uyguner C S, Selcuk H, et al. Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products[J]. *Desalination*, 2005, 176(1-3):155-166.
- [3] 李波,曲久辉,刘会娟,等.含溴离子水氯化过程中消毒副产物生成和分配研究[J]. *科学通报*, 2007, 52(17): 2071-2076.
- [4] Kargalioglu Y, McMillan B J, Minear R A, et al. Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in salmonella typhimurium[J]. *Teratog Carcinog Mutagen*, 2002,22(2):113-128.
- [5] 张晓健,李爽.消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸[J]. *给水排水*, 2000,26(8):1-6.
- [6] Cantor K P, Lynch C F, Hildesheim M E, et al. Drinking water source and chlorination by-products in Iowa. III. Risk of brain cancer[J]. *American Journal of Epidemiol*, 1999,15(6):552-560.
- [7] Cantor K P, Lynch C F, Hildesheim M E, et al. Drinking water source and chlorination by-products I. Risk of bladder cancer[J]. *Epidemiology*, 1998,9(1):21-28.
- [8] 魏建荣.饮用水中消毒副产物研究进展[J]. *卫生研究*, 33(1):115-118.
- [9] 鲁金凤,张伟,刘艳芳,等.热处理对自来水中三卤甲烷浓度的影响[J]. *水资源与水工程学报*, 2010,21(4):34-37.
- [10] Krasner S W, Wright J M. The effect of boiling water on disinfection by-product exposure[J]. *Water Research*, 2005,39(5):855-864.
- [11] Wu W W, Benjamin M M, Korshin G V. Effects of thermal treatment on halogenated disinfection by-products in drinking water[J]. *Water Research*, 2001,35(15):3545-3550.
- [12] Kim H. Seasonal variations in the household exposures of Korean housewives to volatile tap water disinfection by-products[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 403(1-3):59-67.
- [13] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996,30(1):16-24.
- [14] Gang D, Clevenger T E, Banerji S K. Effect of alum coagulation on speciation and distribution of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAAs)[J]. *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental and Engineering*. 2005,40(3):521-534.
- [15] Dojlido J, Zbiec E, Swietlik R. Formation of haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)[J]. *Water Research*, 1999, 33(14):3111-3118.