

热处理对自来水中三卤甲烷浓度的影响

鲁金凤, 张伟, 刘艳芳, 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 THMs 及亚硝酸根浓度变化的影响。结果表明: 随着加热温度的升高, 自来水中检出的 3 种 THMs 和 THMs 总量都呈下降趋势, 不同加热温度都对自来水中的亚硝酸盐浓度没有影响; 在煮沸持续时间 0~20 min 过程中, THMs 都随持续时间的延长不断降低。这主要是 THMs 的沸点普遍较低, 在加热或煮沸过程中挥发的原因。而不同的煮沸持续时间则对亚硝酸根浓度有不同影响, 煮沸持续时间为 0~5 min 时, 水中的亚硝酸根浓度没有明显变化, 而煮沸持续时间延长到 10min 后, 水中的亚硝酸根浓度增大了一倍。结合热处理降低 THMs 的效果和对亚硝酸根浓度的影响, 本研究得出饮用水最佳加热温度为 95℃, 最佳沸腾持续时间为 5min。

关键词: 三卤甲烷; 加热温度; 沸腾持续时间; 亚硝酸根

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2010)04-0034-04

Effect of thermal treatment on the concentration of THMs in drinking water

LU Jin-feng, ZHANG Wei, LIU Yan-fang, 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 THMs and nitrite ion in tap water were investigated after different thermal treatment. The results indicated that both the three detected THMs species and the total volume of THMs decreased dramatically, but no significant change for the concentration of nitrite ion as the heating temperature increasing from 75℃ to 95℃. The concentration of THMs of the tap water was also reduced after boiling as the boiling duration increasing from 0 to 20 minutes. Since the boiling points of THMs are lower and they are easy to be volatilized during heating or boiling. There are different effects of boiling duration on nitrite ion of the tap water. Little or no change for nitrite concentration as the boiling duration increasing from 0 to 5 minutes, but double concentrations of nitrite were detected as the boiling duration further extended. Combined the effect of thermal treatment on THMs removal and the concentration of nitrite ion, the optimum heating temperature is 95℃ and boiling duration is 5min.

Key words: trihalomethanes; heating temperature; boiling duration; nitrite ion

目前,我国大多数自来水厂仍然采用氯消毒。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)等氯化消毒副产物,许多研究证实三卤甲烷具有“三致”作用。为了保障饮用水的安全可靠性,许多国家的饮用水水质标准都对出厂水中THMs的含量进行了限定。2008年7月1日起我国实施的新的《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006中对THMs的浓度也作出了而我国大部分自来水厂采用的都是传统的水处理工艺,传统水处理工艺对氯化消毒副产物前驱物的去除效能低下,因此,居民饮用的自来水中不可避免的还有一定量

的THMs等消毒副产物,而长期饮用含THMs和HAAs的自来水对人体健康有很大的危害^[2-4]。在日常生活中,我国居民饮水的传统做法一般是:将水加热至沸腾(100℃)后饮用。加热能杀灭病原菌,研究发现热处理也对饮用水中THMs的浓度有一定的影响。但目前,现有研究对加热温度及沸腾持续时间对THMs影响的研究结论不尽相同,对最佳持续沸腾时间也没有定论^[5-8],此外,现有研究也没有综合考察煮沸过程中自来水中的THMs以及其他水质如亚硝酸根的变化规律。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以及

收稿日期:2010-04-22

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: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。

不同煮沸持续时间对饮用水中 THMs 及亚硝酸根浓度变化的影响,确定出饮用水的最佳加热温度或最佳煮沸持续时间。为人们树立健康的饮水观念提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 实验装置

热处理的实验装置如图 1 所示。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℃、80℃、85℃、90℃、95℃,而煮沸实验则主要考察了 0,1,3,5,10,20 min 的煮沸持续时间对自来水中 THMs 和亚硝酸盐的影响。

1.2 实验用水水质

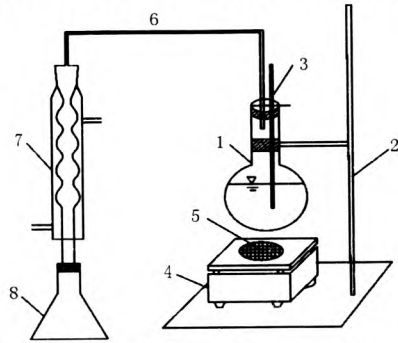
实验用水为实验室自来水。该自来水的处理工艺为:氯化铁混凝、斜板沉淀和石英砂过滤。实验所用自来水水质指标如表 1 所示。

1.3 分析测定方法

THMs 的测定方法按照 USEPA Method 551.1,

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-VC PH 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。



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

表 1 实验用滤后水水质

项目	余氯 /(mg · L ⁻¹)	TOC /(mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	SUVA /[L · (m · mg) ⁻¹]	pH	Br ⁻ /(mg · L ⁻¹)	水温 /℃
范围	0.14 ~ 0.18	3.26 ~ 3.93	0.048 ~ 0.078	1.47 ~ 1.98	7.9 ~ 8.4	<0.05	17 ~ 20
平均值	0.16	3.60	0.063	1.73	8.20	<0.05	18.50

2 结果与讨论

2.1 加热温度对 THMs 的影响

本实验以学校自来水为研究对象,考察了不同加热温度(75℃、80℃、85℃、90℃、95℃)对自来水中三卤甲烷浓度的影响。所有试验测定中,CHBr₃ 均未检出,自来水中只有氯仿(CHCl₃)、一溴二氯甲烷(CHCl₂Br)、二溴一氯甲烷(CHClBr₂) 3 种 THMs 物种,且氯仿是该自来水中 THMs 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^[9]。Br⁻ 浓度较高的含溴水其溴代 THMs 的生成势较高。本研究中自来水在不同加热温度下其三卤甲烷的浓度变化如图 2 所示。

由图 2 可知,随着加热温度的升高,自来水中的 CHCl₃ 的浓度快速降低,而 CHCl₂Br 的浓度在加热温度为 75℃ ~ 85℃ 阶段缓慢降低,加热温度升高到 90℃ 时水中的 CHCl₂Br 浓度迅速降至 1 μg/L 以下,

之后基本保持恒定。本研究中,自来水中的 CHClBr₂ 则在加热温度升高到 90℃ 时被全部去除,而当加热温度超过 75℃ 后,CHClBr₂ 实际已经很微量了。总体而言,随着加热温度的升高,THMs 总量持续降低,且在加热温度从 80℃ 升高到 90℃ 阶段,THMs 递减速率最快,其浓度大约减小了 3 倍,而之后再升高加热温度,THMs 的递减趋势减弱;这主要是因为三卤甲烷的沸点较低,都具有挥发性的,在加热过程中,会不断的减小。Batterman^[7] 等人的研究也发现随着加热温度的升高,THMs 由于挥发作用使水中相应的浓度不断降低,Batterman^[7] 等人考察了 4 种 THMs 在不同加热温度(0℃ ~ 100℃) 下的挥发速率,发现随着加热温度的升高 4 种 THMs 的挥发速率不断增大,这也就表明随着加热温度的升高水中 THMs 的浓度不断降低;但这与徐海宇等人^[10] 的研究结论相反,他们认为在沸腾前随着温度升高氯仿的浓度增加,加热会促进残留消毒副产物前驱物与余氯反应进一步生成三卤甲烷。而本研究也是采用含有余氯和残留 NOM 的自来水进行实验的,随着加热温度的升高,THMs 在挥发去除的过程中,

势必也伴随着新的 THMs 生成,最终水中 THMs 仍表现出降低趋势,THMs 挥发的速率比生成速率快的多。

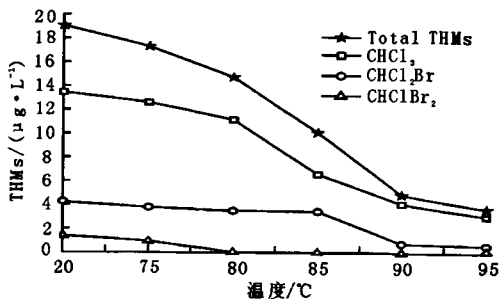


图2 加热温度对自来水中 THMs 浓度的影响

2.2 沸腾持续时间对 THMs 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 对自来水中三卤甲烷浓度的影响。所有试验测定中,CHBr₃ 均未检出。自来水在不同煮沸持续时间下其三卤甲烷的浓度变化如图 3 所示。

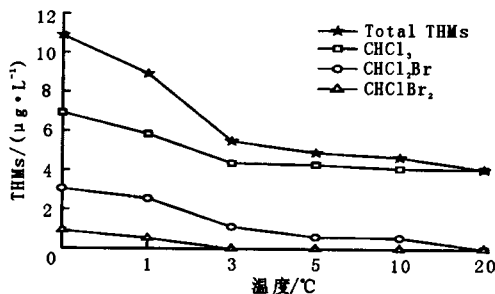


图3 沸腾持续时间对自来水中 THMs 浓度的影响

结果表明,随着煮沸持续时间的延长,自来水中的 CHCl₃、CHCl₂Br 都不断下降,煮沸持续时间为 0~3 min 时水中 CHCl₃ 的浓度快速降低,之后继续延长煮沸持续时间,CHCl₃ 的浓度基本不变;而 CHCl₂Br 在煮沸持续时间为 0~5 min 时,其降低的速率较快,煮沸时间持续到 20 min 时,水中的 CHCl₂Br 全部被去除;与 CHCl₃ 和 CHCl₂Br 相比,由于水中的 CHClBr₂ 浓度相对最低,因此,在煮沸时间为 3 min 时水中的 CHClBr₂ 就为 0 了。总体而言,随着煮沸持续时间的延长,水中的 THMs 总量不断减小,且在煮沸持续时间为 0~3 min 阶段,THMs 降低速率最快,之后,继续延长煮沸时间,THMs 总量缓慢降低。本研究结果表明煮沸法能有效去除挥发性的 THMs,延长煮沸持续时间甚至可以完全去除水中某些挥发性的 THMs。这与 Howard^[11] 等人的研究结论一致,Howard^[11] 研究发现煮沸对水中 THMs 的去除率可达到 98% 以上。本研究由于是采

用含有余氯和残余 NOM 的自来水,在加热或煮沸过程中还涉及 THMs 的生成,这可能是本研究中 THMs 去除率相对较低的原因。叶必雄^[12] 研究证明 THMs 于煮沸后 1 min 内的去除率最高,煮沸后的 1~5 min 内,变化趋势并不十分显著,这与本研究的结论不同,本研究中随着煮沸持续时间的延长,THMs 总量不断降低,持续煮沸 20 min 时,水中的 THMs 浓度最低。朱学林^[13] 也认为饮用水中如含有氯仿为主的三卤甲烷时,煮沸时间以超过 15 分钟为宜。

2.3 热处理对亚硝酸根的影响

考虑到在热处理过程中,水中的硝酸根可能会转化成亚硝酸根离子,研究表明,亚硝酸盐被吸收进入血液后,可将低铁血红蛋白氧化成为高铁血红蛋白,使其失去运载氧气的的能力,会导致各脏器缺氧,引起呼吸急速,头痛头昏,倦怠乏力,反应迟钝等一系列症状^[14]。同时亚硝酸盐又是“三致”物的前体物质,在人体的骨骼中,亚硝酸盐会与仲胺作用形成亚硝胺,而亚硝胺是“三致”物^[15]。此外,饮用水中亚硝酸氮过高,还会在婴儿体内产生变性血色蛋白症^[16]。因此,在考察加热、煮沸去除自来水中 THMs 效能的同时,本研究同步考察了亚硝酸根的浓度变化,如表 2 所示。

表2 热处理过程中亚硝酸根的变化情况

加热温度 /°C	NO ₂ ⁻ / (mg·L ⁻¹)	沸腾持续 时间/min	NO ₂ ⁻ / (mg·L ⁻¹)
20	0.01	0	0.01
75	0.01	1	0.01
80	0.01	3	0.01
85	0.01	5	0.01
90	0.01	10	0.02
95	0.01	20	0.02

结果表明,随着加热温度的升高,亚硝酸根始终保持在 0.01 左右,没有明显变化。即,在上述研究的五个加热温度过程中,随着加热温度的升高,不会引起硝酸根到亚硝酸根的转变。因此在考虑加热对 THMs 影响时,不必担心会产生对人体危害更大的亚硝酸根离子。

而随着煮沸持续时间的延长,亚硝酸根的浓度在 0~5 min 时保持恒定,继续延长持续沸腾时间到 10 min 后,水中的亚硝酸盐浓度增大了一倍。这表明,水的长时间煮沸会导致水中亚硝酸盐含量明显升高。因此,考虑到要避免去除 THMs 的同时产生危害更大的亚硝酸根离子,建议煮沸持续时间不能

超过5 min。

3 结 语

(1) 随着加热温度的升高,自来水中检出的3种 THMs 和 THMs 总量都呈下降趋势,这主要是 THMs 的沸点普遍较低,在加热过程中挥发的原因。

(2) 在煮沸过程中,THMs 总量都随着持续时间的延长不断降低,延长煮沸时间到3 min 时,水中的 CHClBr_2 就全部被去除,煮沸持续时间达到20 min 时, CHCl_2Br 也全部被去除。

(3) 加热对自来水中的亚硝酸盐浓度没有影响,而煮沸持续时间则对亚硝酸根浓度的影响不同,煮沸持续时间为0~5 min 时,水中的亚硝酸根浓度没有明显变化,而煮沸持续时间延长到10 min 后,水中的亚硝酸根浓度增大了一倍。

(4) 结合热处理降低 THMs 的效果和对亚硝酸根浓度的影响,本研究得出若加热不进行到煮沸阶段,则饮用水的最佳加热温度为95℃;加热煮沸后随着持续时间的延长三卤甲烷的浓度进一步降低,结合亚硝酸盐的问题,认定最佳沸腾持续时间为5 min。

参考文献:

- [1] 生活饮用水卫生标准[S]. 中华人民共和国卫生部, 2008, 7.
- [2] 商丹红. 饮用水中消毒副产物及其检测方法的研究[D]. 南京理工大学学位论文,2004.
- [3] 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.
- [4] Environmental health criteria 216: disinfectants and disinfectant by-products[S]. WHO, 2000, 1-12.
- [5] 吴克友,任力. 饮用水中的三卤甲烷及去除方法. 北方

环境,2004, 29(3): 45.

- [6] Krasner S W, Wright J M. The effect of boiling water on disinfection by-product exposure [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 855-864.
- [7] Batterman S, Huang A T, Wang S, et al. Reduction of ingestion exposure to trihalomethanes due to volatilization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4418-4424.
- [8] 席兆胜,孙井梅,李湘中. 煮沸对自来水中氯仿含量的影响[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 47-49.
- [9] Sun Y, Wu Q, Hu H, et al. Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2391-2398.
- [10] 徐海宇,仇荣亮,李适宇. 饮用水中三卤甲烷形成机理与处理技术现状[J]. *上海环境科学*, 1999, 18(12): 568-570.
- [11] Weinberg H S, Pereira V R P J, Singer P C, et al. Considerations for improving the accuracy of exposure to disinfection by-products by ingestion in epidemiologic studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 354(1): 35-42.
- [12] 叶必雄,王五一,魏建荣,等. 饮用水中消毒副产物的消减措施[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 539-540.
- [13] 朱学林. 饮用水中三卤甲烷的形成与去除[J]. *给水排水*, 1992, 8(3): 54-56.
- [14] Croen L A, Todoroff K, Shaw G M. Maternal exposure to nitrate from drinking water and diet and risk for neural tube defects [J]. *American Journal of Epidemiology*, 2001, 153(4): 325-331.
- [15] 皇甫超申,许靖华,秦明周,等. 亚硝酸盐与癌的关系[J]. *河南大学学报*, 2009, 39(1): 35-41.
- [16] Brender J D, Olive J M, Felkner M, et al. Dietary nitrites and nitrates, nitrosatable drugs and neural tube defects [J]. *Epidemiology*, 2004, 15(3): 330-336.