

两个中心城市饮用水中消毒副产物的调查

李爽, 张晓健
清华大学环境科学与工程系

摘要: 我国大多数水厂日常监测指标中无卤乙酸类消毒副产物, 只对三氯甲烷进行一些分析。因此, 我国饮用水中有关消毒副产物的信息较少。对两个水质相当好的中心城市饮用水中消毒副产物展开分析调查的结果表明, 消毒副产物浓度满足国际上最先进的饮用水水质标准。建议对更多地区进行水质调查, 争取早日将卤乙酸类消毒副产物列入国家水质标准。

关键词: 饮用水; 消毒副产物; 三卤甲烷; 卤乙酸

饮用水消毒的主要目的是控制水中致病菌, 使其满足人类的健康要求。但由此产生了许多副产物, 如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等。流行病学研究表明, 饮用氯化水使患膀胱癌和结肠癌的危险增加。早期消毒副产物的研究偏重于三卤甲烷类, 因为三氯甲烷已被证实为动物致癌物质。近年来研究发现, 尽管饮用水中卤乙酸的含量可能低于三卤甲烷, 但是某些种类卤乙酸的致癌风险却高于三卤甲烷。由于人们对消毒副产物危害健康的关注加强, 促进了美国和欧洲相关研究的发展。这也导致了这些地区对饮用水工艺的规定日趋严格。1979年美国环保局首次在“安全饮用水法”中提出 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的三卤甲烷标准, 随后在 1994 年 7 月正式提出的“消毒剂与消毒副产物法(D/DBP 法)”中, 规定了第一阶段和第二阶段消毒副产物在饮用水中的最大污染水平[1](见表 1)。第一阶段原定于 1996 年 12 月实施, 但直至 1998 年 12 月才正式实施; 第二阶段实施时间原定为 2000 年 6 月, 实际实施时间则要向后推迟。

表 1D/DBP 法对消毒副产物的限定值 $\mu\text{g/L}$

消毒副产物	第一阶段	第二阶段
三卤甲烷	80	
卤乙酸	60	40
溴酸盐	10	30
亚氯酸盐	1000	

许多国家都已经在其饮用水标准中加入消毒副产物的分析项目, 现行的欧盟标准和世界卫生组织标准中规定氯仿提取物不得超过 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。一些国家虽然没有设定标准, 但都提出了相应的建议值: 加拿大的三卤甲烷建议值为 $350\text{ }\mu\text{g/L}$, 目前正考虑改为 $50\sim 100\text{ }\mu\text{g/L}$; 德国的三卤甲烷建议值为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$; 澳大利亚的建议值中三卤甲烷为 $250\text{ }\mu\text{g/L}$, 一氯乙酸为 $150\text{ }\mu\text{g/L}$, 二氯乙酸为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$, 三氯乙酸为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$; 在日本, 二氯乙酸和三氯乙酸分别为 $30\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $40\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

我国的饮用水标准(GB 5749—85)只规定三氯甲烷不得超过 $60\text{ }\mu\text{g/L}$, 对其他消毒副产物未提出控制标准。在 2000 年城市供水规划中, 将我国城市自来水公司划分为四类, 虽然对水质的要求有明显提高, 但是对消毒副产物却没有更多的规定, 除已有的三氯甲烷规定外, 只在第一类水司中把溴仿作为有机氯的一种列入规定。

随着人们对饮用水水质要求的提高, 国内对消毒副产物的关注逐步增强。但由于缺少国内饮水中消毒副产物水平的资料, 尚不能对我国饮用水中消毒副产物含量提出建议值。饮用水中消毒副产物主要是三卤甲烷和卤乙酸, 这二者不但浓度远超过其余消毒副产物, 而且其致癌风险也不断得到证实。因此, 调查主要针对三卤甲烷和卤乙酸。

1 调查的方法

三卤甲烷的测定采用顶空进样气相色谱法。卤乙酸则用微量萃取气相色谱毛细柱法分析测定。

对 A 市和 B 市的 21 个不同点进行采样并分析测定消毒副产物，其中每个水厂管网中至少选择了 3 个采样点。A 市水样采集时间在 1998 年 4 月，B 市水样采集时间在 1999 年 10 月。表 2 为 6 个水厂的处理工艺和水源水情况，21 个饮用水水样全是经过氯消毒的。

表 2A 市和 B 市 6 个水厂的基本情况				
水厂	采样个数	源水	原水中 TOC (mg/L)	处理工艺
A 市 1 厂	3	地下水	3.02~7.15	消毒 消毒 常规处理加活性炭 常规处理加活性炭 常规处理加活性炭常规处理
A 市 2 厂	3	地下水	1.35~4.60	
A 市 3 厂	3	地表水	2.32~5.35	
A 市 4 厂	3	地表水	3.63~7.90	
A 市 5 厂	3	地表水	2.54~7.03	
B 市 6 厂	6	地表水	1.25 左右	

2 调查结果

每个水厂水样中消毒副产物浓度范围见表 3。由于 A 市和 B 市均在内陆，水中溴离子浓度很低，未检出溴代的消毒副产物，所以检测到的卤甲烷主要是三氯甲烷，检测到的卤乙酸主要是二氯乙酸和三氯乙酸（一氯乙酸未检出）。

表 3 6 个水厂水样中消毒副产物的浓度范围 μg/L				
水厂	三卤甲烷	二氯乙酸	三氯乙酸	卤乙酸
1	14.0~15.4	2.21~2.58	2.98~3.15	5.18~5.73
2	0.6~10.7	0~0.64	0.72~2.49	0.72~3.13
3	29.0~34.2	2.27~3.68	4.44~7.19	7.52~10.87
4	28.6~38.0	9.61~10.54	13.68~17.45	23.29~27.99
5	18.1~34.1	5.82~9.32	9.54~14.56	15.36~23.88
6	11.0~20.0	2.39~8.67	3.40~12.71	9.27~19.61

3 结果分析

3.1 消毒副产物情况

A 市和 B 市饮用水中三卤甲烷的浓度一般高于卤乙酸的浓度，这种情况与国外饮用水中消毒副产物的信息一致。Nieminiski, E.C.^[2]等对美国犹他州 35 个水厂的饮用水进行调查时，发现三卤甲烷平均值为 31.3 μg/L，卤乙酸平均值为 17.3 μg/L。Label, G.L.^[3]等对加拿大 3 个水厂的饮用水调查时得到：三卤甲烷平均为 34.0 μg/L，卤乙酸平均为 20.1 μg/L 左右。比较而言，A 市和 B 市的饮用水中消毒副产物含量较低，而且全部满足美国 D/DBP 法第二阶段的规定。

A 市和 B 市饮用水中卤乙酸主要由二氯乙酸和三氯乙酸组成，二者所占比例约为 40% 和 60% 左右。由调查结果可清楚地看到，卤乙酸浓度与水源水状况有密切关系。以地下水为水源的饮用水中，卤乙酸浓度明显低于以地表水为水源的饮用水中卤乙酸浓度。在以地表水为水源的饮用水中，卤乙酸含量与原水中 TOC 浓度成正比，同样的规律也存在于以地下水为水源的饮用水中。

A 市和 B 市饮用水中三卤甲烷主要由三氯甲烷组成，三卤甲烷浓度也与水源的水质状况有密切关系，变化趋势与卤乙酸基本相同。



这种现象产生的原因在于饮用水中消毒副产物的浓度与原水中消毒副产物先质含量密切相关，原水中存在的腐殖酸和富里酸是消毒副产物的先质，它们与氯反应生成消毒副产物。6个水厂的加氯量均在1~1.5 mg/L左右，因此消毒副产物的浓度主要受其先质浓度影响。地下水中腐殖质较少，因此产生的消毒副产物明显低于地表水。地表水之间比较而言，TOC浓度越高，暗示消毒副产物先质越多，因此产生的消毒副产物也较多。

3.2 水处理工艺对消毒副产物的控制

调查中还对各种水处理工艺的进水和出水进行了消毒副产物的测定。结果显示：常规处理工艺对卤乙酸去除效果较差，去除率在20%左右。混凝沉淀和煤砂滤池去除效果不好的原因可能是因为卤乙酸是亲水性低分子质量有机物。活性炭对卤乙酸去除效果很好，新炭的去除率在85%以上，运行将近3年(已基本达到吸附饱和)的活性炭去除率仍在50%左右，表明物理吸附和微生物降解均能去除卤乙酸。

常规处理对三卤甲烷的去除率有限，在20%左右；新活性炭对三卤甲烷的去除率在20%左右，使用时间较长的活性炭对三卤甲烷无明显去除作用，因三卤甲烷属于微生物不能降解的有机物。水处理工艺对消毒副产物的去除效果见图1(以A市3厂为例)。

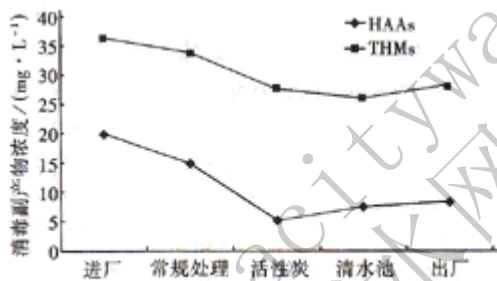


图1 A市3厂水处理工艺对消毒副产物的去除

4 讨论

如何控制饮用水中消毒副产物已经成为供水业面临的挑战之一。控制消毒副产物的方法包括：优化氯消毒方式或使用其他消毒剂以减少消毒副产物的生成；在与消毒剂接触前去除先质及去除已形成的消毒副产物^[4]。

氯作为消毒剂，消毒效果好，使用成本低，在今后很长一段时期内，用氯做消毒剂的局面不会根本改变。目前有一些水厂正在研究把现有自由氯消毒方式改为氯氨化合氯消毒方式的可能性，但氯氨的杀菌效果不如自由氯，能否对管网中微生物的重新生长进行有效控制，尚需进一步研究确认。

从文中对处理工艺去除消毒副产物效果的分析可以看到，去除已形成的消毒副产物难度较大，而且也是费用最多的一种方法。对于大型水厂，可以考虑采用活性炭去除消毒副产物，提高饮用水水质；对于小型水厂，则可以采用臭氧等方法。

最好的选择似乎是在投入消毒剂前去除消毒副产物的先质。本文得到的认为消毒副产物浓度与水源的水质状况密切相关的结论，也证明了去除先质的重要性。如果在这方面有新的突破，可能会使控制消毒副产物的任务变得轻松一些。

从这次研究的分析结果来看，我国水质较好城市的消毒副产物浓度可以满足国际上最先进的饮用水水质标准，但决不能由此对消毒副产物的问题掉以轻心。建议在国内其他城市，尤其是水质较差的地区，也进行测定和分析，并争取早日将卤乙酸类消毒副产物列入国家饮用水水质标准之中。

5 结论



①A 市和 B 市饮用水的水质较好，消毒副产物浓度全部满足美国 D/DBP 法第二阶段的规定。

②饮用水中消毒副产物的浓度与水源的水质状况密切相关。以地下水为水源的饮用水中消毒副产物含量低于以地表水为水源的饮用水。在地下水和地表水两类水源中，均存在同一规律：卤乙酸浓度与原水 TOC 浓度成正比。

③常规处理工艺对卤乙酸和三卤甲烷去除效果有限，去除率均在 20%左右。活性炭对卤乙酸去除效果较好，去除率在 50%~85%之间(随炭床运行时间而定)。新活性炭对三卤甲烷去除率在 20%左右，使用时间较长的活性炭对三卤甲烷无明显去除作用。

参考文献：

- [1]Frederick W Pontinus.D-DBP Rule to Set Tight Standards[J].JAWWA, 1993,85(11):22-30.
- [2]Nieminski E C,Chaudhuri S,Lamoreaux T.The Occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters[J].JAWWA,1993,85(9):98-105.
- [3]Label G L,Benoit F M,Williams D T.A One-Year Survey of Halogenated Disinfection by-Products in the Distribution System of Treatment Plants Using 3 Different Disinfection Processes[J].Chemosphere,1997,34(11):2301-2317.
- [4]Norton C D,Lechevallier M W.Chloramination-Its Effect on Distribution System Water Quality[J].JAWWA,1997,89(7):66-77.