

臭氧对饮用水管网中溶解性有机物的影响

张锁娜 王海波 李肖肖 朱莹 胡春*

(中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要 利用生物膜环状反应器模拟配水管网系统, 将水厂砂滤池出水经过臭氧氧化后投加氯然后进入该模拟管网, 另外把水厂砂滤池出水加氯后通入另一模拟管网作为对照实验。通过对两管网出水余氯、总铁、浊度、溶解性有机物(DOC)、以及消毒副产物三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)生成情况的测定, 研究了饮用水臭氧处理对管网出水水质的影响。单因素方差分析结果表明, 两管网出水的余氯、总铁、浊度以及THMs、HAAs含量相差不大, 但DOC在臭氧氯管网中消耗较多。同时通过高效凝胶色谱(HPSEC), 红外光谱(FTIR)和三维荧光光谱(EEM)表征了不同管网进出水DOC变化, 结果表明, 臭氧氧化后的管网出水中溶解性有机物荧光光谱中三区富里酸和五区腐植酸荧光峰值($\Phi_{III+V,n}$)减小较多, 管网出水消毒副产物稍有增加。

关键词 臭氧 管网 水质 溶解性有机物 消毒副产物

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)03-004-05

Effect of ozonation on dissolved organic matter in drinking water distribution systems

Zhang Suona Wang Haibo Li Xiaoxiao Zhu Ying Hu Chun

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Effluents from sand filter after chlorination both with and without ozonation were introduced into biofilm annular reactors, which were used as simulated distribution systems. Effects of ozonation on water quality of distribution system were studied through determination of chlorine residual, total iron, turbidity, trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) and dissolved organic carbon (DOC) of the effluents of the two distribution systems. No significant differences were observed in chlorine residual, total iron, turbidity, THMs and HAAs of effluents between the two distribution systems ($p > 0.05$). More DOC consumption was observed in the distribution system with ozonation. Results of characterization of DOC in influents and effluents of the two distribution systems by high performance size exclusion chromatography (HPSEC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and (excitation-emission matrix) EEM indicated a comparable decrease in $\Phi_{III+V,n}$ in the distribution system with ozonation.

Key words ozone; distribution system; water quality; dissolved organic matter; disinfection by products

臭氧以其较强的氧化能力已被广泛应用于废水和饮用水处理领域, 如脱色、消毒以及有机污染物的去除^[1]。臭氧可以和水中有有机物发生反应^[2], 改变有机物的性质和结构, 改变有机物与氯反应活性, 对氯消耗及消毒副产物的生成有一定的影响^[3]; 还可以对溶解性有机物中大分子结构进行破坏, 生成小分子有机物, 增加生物可利用有机碳量^[4]; 另外有文献证明, 臭氧可以改变管网进水的化学稳定性和生物稳定性, 进而对管网出水水质产生影响^[5], 然而现在臭氧对饮用水管网出水中溶解性有机物的影响研究还较少, 对经过臭氧氧化后的溶解性有机物

在管网中迁移转化规律也很少有较系统的研究。

本文将水厂砂滤池出水经臭氧作用后, 与未经臭氧处理的砂滤池出水投加相同的氯消毒剂后, 进入生物膜环状反应器模拟配水管网系统。通过对两模拟管网出水基本水质指标的连续监测, 研究臭氧

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308529, 51290281); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404002)

收稿日期: 2014-01-21; 修订日期: 2014-02-14

作者简介: 张锁娜(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事水处理控制技术方面的研究。E-mail: snzhang_st@cees.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: huchun@cees.ac.cn

作用对管网出水水质的影响的影响,同时利用各种表征手段对两管网进出水溶解性有机物进行表征,研究臭氧作用对饮用水管网出水中溶解性有机物的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置及条件

利用生物膜环状反应器(biofilm annular reactor, BAR, 型号为1320LJ)模拟配水管网系统,将水厂砂滤池出水经过臭氧氧化后投加氯然后进入该模拟管网(臭氧加氯管网),气相臭氧浓度为42~46 mg/L,臭氧曝气时间为12 min;另外把水厂砂滤池出水加氯后通入另一模拟管网(加氯管网)作为对照实验。BAR由鼓状圆筒组成,该圆筒由电机驱动旋转。圆筒上安装有20片铸铁片模拟管材,生物膜在膜片上生长。BAR有效容积为1 L,转速为50 r/min,实验用水流速为2.8 mL/min,连续进出水,加氯后流入一反应器进行混合,停留时间为4 h,然后进入BAR,在其中停留时间为6 h。取BAR进出水进行水质分析。

1.2 原水水质指标

本实验所用实验原水为水厂砂滤池出水。pH 8.35,溶解性有机物(DOC)1.92 mg/L,碱度(以CaCO₃计)117 mg/L,水中阴离子SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻浓度分别为49.19、3.8 mg/L。

1.3 实验方法

pH测定采用Hach公司HQ30D pH计,DOC采用TOC分析仪(SHIMADZU TOC-VCPH),阴离子SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻浓度采用离子色谱仪(DIONEX ICS-4000),碱度、余氯、总铁及浊度的测定采用国家规定的标准方法^[6]。采用高效凝胶色谱(HPSEC)(Agilent Technologies 1200 Series)、三维荧光光谱(EEM)(Agilent Technologies Cary Eclipse)、红外光谱(FTIR)(Nicolet 8700)对NOM进行表征。THMs和HAAs采用气相色谱仪(Agilent Technologies 6890N)进行分析。两模拟管网进出水水质指标通过Originlab origin 8.1软件进行单因素方差分析比较。

2 结果与讨论

2.1 不同管网出水水质

由表1可知,在相同氯投加量2.64 mg/L的情况下,臭氧氯管网出水与单独氯管网出水余氯平均

表1 不同管网出水水质

Table 1 Water quality of different distribution systems

出水指标	单独氯管网	臭氧氯管网
余氯(mg/L)	0.05~0.10	0.06~0.11
总铁(mg/L)	0.10~0.77	0.07~0.60
浊度(NTU)	0.08~0.13	0.07~0.13
DOC(mg/L)	1.60~2.0	1.48~1.86

值分别为(0.057±0.014) mg/L和(0.083±0.018) mg/L,两模拟管网出水余氯差别不明显($p=0.3$, 大于0.05),说明经过臭氧氧化作用后管网出水耗氯量相比于单独氯管网并没有明显增加。同时对两管网出水浊度和总铁浓度分别进行单因素方差分析(p 值分别为0.7和0.3),结果表明,两管网出水浊度和总铁浓度差别都不明显。说明臭氧氯管网出水与单独氯管网出水相比没有明显变化,臭氧作用对管网水质改变影响不大,管网出水水质稳定性较好。出水有机物浓度平均值分别为(1.76±0.12) mg/L和(1.63±0.014) mg/L,而臭氧作用后实验原水有机物浓度升高,由原来的(1.86±0.07) mg/L上升至(2.15±0.34) mg/L,因此单独氯管网出水溶解性有机物浓度相比于进水减少了0.1 mg/L,而臭氧氯管网出水减少了0.5 mg/L,说明臭氧氯管网对有机物的消耗较多。

2.2 不同管网内有机物变化

2.2.1 不同管网进出水有机物分子量变化

为了进一步分析臭氧氯管网出水溶解性有机物消耗较多的原因,首先对两模拟管网进出水有机物分子量变化用高效凝胶色谱(HPSEC)进行了表征,结果如图1所示。由图可知,两管网进出水NOM分子量分布及强度基本无变化。同时对各水样重均分子量(M_w)进行计算,实验原水 M_w 为577 Da,加氯后停留4 h即单独氯消毒管网进水 M_w 降为289 Da,而管网出水为273 Da,说明加氯后氯可以把大分子有机物氧化为小分子有机物,而经过管网后分子量变化不明显。另外,实验原水经臭氧作用后 M_w 下降到527 Da,说明臭氧对水中NOM产生影响,臭氧氧化把原水中大分子有机物氧化为小分子有机物,故较容易被微生物利用,与溶解性有机物减少情况一致。臭氧作用后投加氯反应4 h后进臭氧氯管网进水有机物的 M_w 为266 Da,而管网出水为267 Da,管网进出水有机物的分子量变化不大。以上结果说明臭氧和氯都可以氧化大分子有机物为小分子有机物,但是两种条件下管网进出水分子量变化不明显。

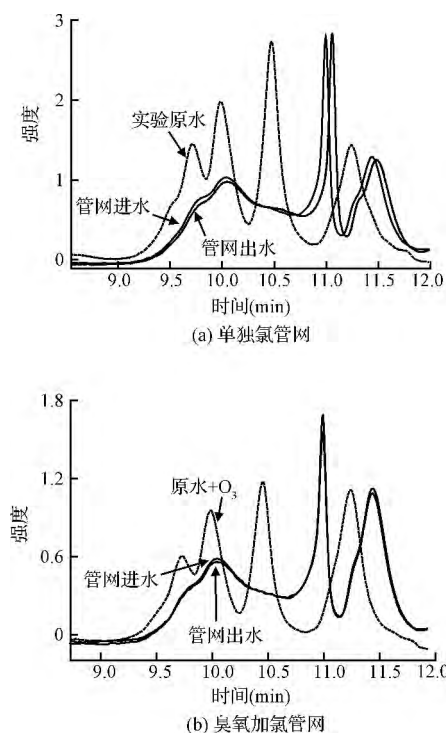


图1 不同管网进出水有机物分子量变化

Fig. 1 NOM with different molecular weight in influents and effluents of different distribution pipes

这主要是由于 HPSEC 的检测器为 UV_{254} , 针对含有苯环或双键的有机物, 而这类有机物与氯反应速度较快^[7,8], 反应 4 h 后, 即进入管网时已经反应完毕并进入稳定状态, 所以 10 h 后, 即管网出水与管网进水相比不会发生变化。

2.2.2 不同管网进出水红外光谱

通过上面的研究证实 2 种条件下管网进出水溶解性有机物分子量变化不明显, 因此我们又对两管网进出水溶解性有机物的结构和组成用红外光谱进行了表征, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 实验原水有机物的官能团组成分别为羟基 ($-OH$, 3400 cm^{-1})、碳碳双键、碳氮双键及其共轭体系 ($-C=C$, $-C=N$, 1640 cm^{-1} , 1380 cm^{-1}) 和碳氧单键 ($-CO$, 1090 cm^{-1})^[9-11]。单独氯管网加氯后实验原水中各官能团峰值发生了明显变化, 羟基、碳碳双键、碳氮双键及其共轭体系等峰值明显下降, 而碳氧单键峰值增加, 但是单独氯管网出水相比于进水其有机物的官能团并没有发生明显变化。经臭氧作用后在红外光谱图出峰位置并未发生变化, 而且没有新峰的出现, 如图 2(b) 所示。这主要是由于 NOM 是以苯环为结构中心, 由羟基、羧基、甲基、甲

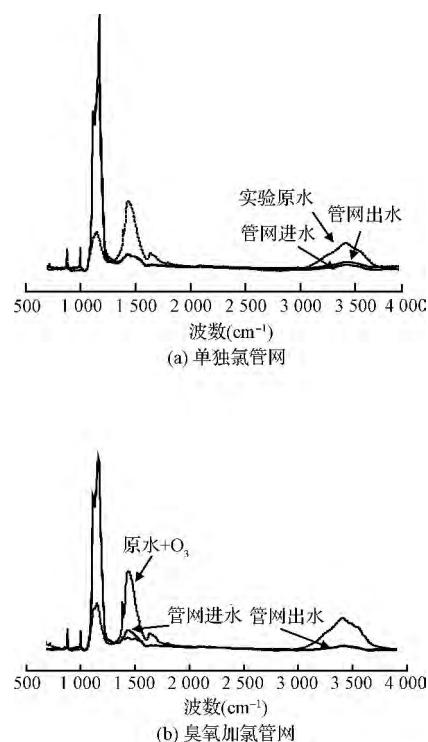


图2 不同管网进出水红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of influents and effluents of different distribution pipes

氧基和氨基等共同组成的复杂化合物, 与不同量臭氧作用后, 所表现出的性质上的差异如分子量下降等, 主要是由于组成 NOM 官能团的比例发生了变化^[11]。臭氧作用后再加氯其有机物官能团变化与单独加氯相似, 而经过管网后出水与进水相比也没有发生明显变化。该实验结果说明, 臭氧投加后对有机物官能团的改变不明显, 而加氯对其影响较大。这主要是由于氯与一些官能团如 $-OH$ 、 $-C=C$, $-C=N$, $-COO^-$ 与氯反应速度较快, 加氯后即可迅速反应, 含有苯环或双键有机物发生键的断裂, 生成含 $-CO$, $-CN$ 的有机物, 故 1090 cm^{-1} 处峰强度增加^[12]。而这一反应过程较快, 进入管网前已经反应完毕, 故管网进出水谱图变化不大。

2.2.3 不同管网进出水三维荧光光谱

实验过程中还对 2 种条件下管网进出水有机物进行了荧光光谱分析, 结果如图 3 所示。通常将三维荧光光谱分为 5 个区域: 区域 I 和 II (芳香蛋白类, $\lambda_{ex} < 250\text{ nm}$, $\lambda_{em} < 380\text{ nm}$)、区域 III (富里酸类, $\lambda_{ex} < 250\text{ nm}$, $\lambda_{em} > 380\text{ nm}$)、区域 IV (溶解性微生物代谢产物类, $250\text{ nm} < \lambda_{ex} < 280\text{ nm}$, $\lambda_{em} < 380\text{ nm}$) 及区域 V (腐殖酸类, $\lambda_{ex} > 250\text{ nm}$, $\lambda_{em} > 380\text{ nm}$)^[13]。

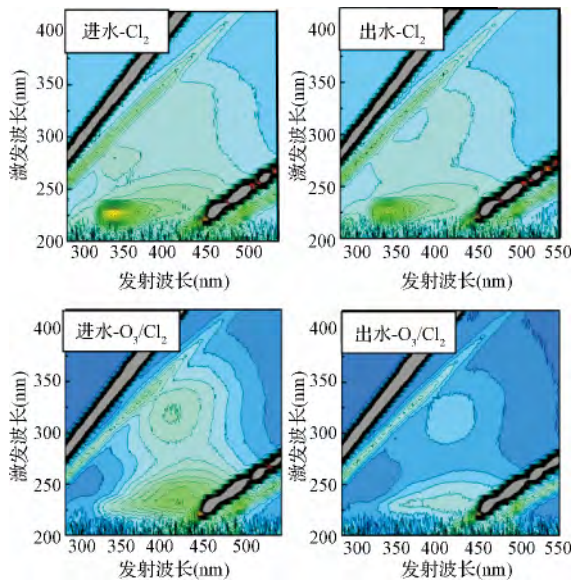


图 3 不同管网进出水三维荧光光谱图
Fig. 3 EEM of influents and effluents of different distribution pipes

从图 3 可以看出,单独氯管网出水相比于进水有机物各区的峰值均有所下降,而经过臭氧后再加氯其有机物各峰的荧光活性相比于直接加氯也有所下降,而经过管网后下降更明显。另外,通过荧光区域整合(FRI)对荧光光谱图进行定量分析。由于三区 and 五区之和与消毒副产物的生成具有很好的线性关系^[14,15],因此对三区和五区的荧光峰值($\Phi_{III+V,n}$)进行计算。单独氯消毒管网 $\Phi_{III+V,n}$ 值由进水的 $8.7 \times 10^5 \text{ AU} \cdot \text{nm}^2$ 下降至 $8.0 \times 10^5 \text{ AU} \cdot \text{nm}^2$,臭氧氯管网 $\Phi_{III+V,n}$ 值由进水 $6.6 \times 10^5 \text{ AU} \cdot \text{nm}^2$ 下降到 $5.7 \times 10^5 \text{ AU} \cdot \text{nm}^2$,分别减少了 8% 和 14%。发现臭氧氯消毒管网中 $\Phi_{III+V,n}$ 值变化相对较大,说明在该管网中可能有较多的消毒副产物生成。

3 不同管网进出水消毒副产物变化

选择 4 种三卤甲烷(THM_4),分别为三氯甲烷(TCM),一溴二氯甲烷(BDCM),二溴一氯甲烷(DBCM)和三溴甲烷(TBM);9 种卤乙酸(HAA_9),分别为一氯乙酸(MCAA),一溴乙酸(MBAA),二氯乙酸(DCAA),三氯乙酸(TCAA),一氯一溴乙酸(BCAA),一溴二氯乙酸(BDCAA),二溴乙酸(DBA),二溴一氯乙酸(CDBAA),三溴乙酸(TBAA)进行研究。由图 4 可知,单独氯管网进出水 THMs 的量分别为 $(67.80 \pm 15.35) \mu\text{g/L}$ 和

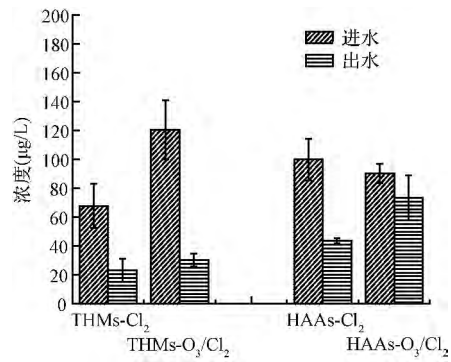


图 4 不同管网进出水 THMs、HAAs 浓度
Fig. 4 Concentrations of THMs, HAAs in influents and effluents of different distribution pipes

(23.27 ± 7.98) $\mu\text{g/L}$,而臭氧加氯管网进出水 THMs 的量分别为 $(120.50 \pm 20.27) \mu\text{g/L}$ 和 $(30.48 \pm 4.42) \mu\text{g/L}$ 。单独氯管网进出水 HAAs 的量分别为 $(99.91 \pm 14.46) \mu\text{g/L}$ 和 $(43.69 \pm 1.88) \mu\text{g/L}$,而臭氧加氯管网进出水 HAAs 的量分别为 $(90.24 \pm 6.64) \mu\text{g/L}$ 和 $(73.53 \pm 15.61) \mu\text{g/L}$ 。两管网出水中 THMs 和 HAAs 的含量均比管网进水中的含量要低,说明在管网中存在 THMs 和 HAAs 去除的现象。但是臭氧加氯管网出水中 THMs 和 HAAs 的量要高于单独氯管网出水。这主要是由于投加氯后氯与有机物的快速反应阶段在起初的 4 h 内基本完成,因此表现出有机物分子量及官能团进出水变化较小,但是进入管网后其荧光活性继续下降,特别是荧光光谱图中三区富里酸和五区腐植酸类物质还继续与氯发生反应生成消毒副产物。

尽管臭氧作用后管网出水消毒副产物的量相比于单独氯管网稍有增加,但是经过臭氧作用后管网出水余氯、浊度及总铁等相比于单独氯管网并没有发生明显变化,因此经过臭氧作用后可以考虑增加活性炭吸附去除有机物从而更好地控制管网中消毒副产物的生成。

4 结论

(1) 经过臭氧作用后管网出水余氯、浊度及总铁等相比于单独氯管网并没有发生明显变化,且水质稳定性均较好。

(2) 臭氧作用对水中 NOM 有一定的影响,导致其分子量下降,官能团比例发生变化,特别是荧光活性下降,管网中 DOC 消耗较大,出水消毒副产物总量稍有增加,可以考虑用活性炭进行有机物去除。

参考文献

- [1] Broséus R. , Vincent S. , Aboufadel K. , et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals , endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research* , **2009** , 43(18) : 4707-4717
- [2] Hua Guanghui , Reckhow D. A. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs. *Water Research* , **2013** , 47(13) : 4322-4330
- [3] Yang Xin , Peng Jinfeng , Chen Baiyang , et al. Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection by-product formation during subsequent chlorination and chloramination. *Journal of Hazardous Material* , **2012** , 239-240: 348-354
- [4] Hammes F. , Meylan S. , Salhi E. , et al. Formation of assimilable organic carbon (AOC) and specific natural organic matter (NOM) fractions during ozonation of phytoplankton. *Water Research* , **2007** , 41(7) : 1447-1454
- [5] 曲久辉. 饮用水安全保障技术原理. 北京: 科学出版社 , **2007**: 557-558
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版) . 北京: 中国环境科学出版社 , **2002**
- [7] Westerhoff P. , Chao P. , Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research* , **2004** , 38(6) : 1502-1513
- [8] Kim H. C. , Yu M. J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* , **2005** , 39(19) : 4779-4789
- [9] Kwon B. , Lee S. , Cho J. , et al. Biodegradability , DBP formation , and membrane fouling potential of natural organic matter: Characterization and controllability. *Environmental Science & Technology* , **2005** , 39(3) : 732-739
- [10] 郭瑾, 马军. 天然有机物提取及表征技术近期发展动态. *现代化工* , **2002** , 27(2) : 12-16
Guo Jin. Ma Jun. Advances in isolation and characterization technology for natural organic matters in water. *Modern Chemical Industry* , **2002** , 27(2) : 12-16 (in Chinese)
- [11] Matilainen A. , Gjessing E. T. , Lahtinen T. , et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* , **2011** , 83(11) : 1431-1442
- [12] Wenk J. , Aeschbacher M. , Salhi E. , et al. Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide , chlorine , and ozone: Effects on its optical and antioxidant properties. *Environmental Science & Technology* , **2013** , 47(19) : 11147-11156
- [13] Chen Wen , Westerhoff P. , Leenheer J. A. , et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* , **2003** , 37(24) : 5701-5710
- [14] Yang Xin , Shang Chili , Lee W. , et al. Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination. *Water Research* , **2008** , 42 (8-9) : 2329-2339
- [15] Johnstone D. W. , Miller C. M. Fluorescence excitation-emission matrix regional transformation and chlorine consumption to predict trihalomethane and haloacetic acid formation. *Environmental Engineering Science* , **2009** , 26 (7) : 1163-1170