

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẠN CHẾ SỰ TẠO THÀNH TRIHALOGENMETAN TRONG NƯỚC CẤP ĐÃ CLO HOÁ BẰNG HYDROPEOXIT

DƯƠNG HỒNG ANH, NGUYỄN TRỌNG BỘI,
PHẠM HÙNG VIỆT

*Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ
Môi trường và Phát triển Bền vững,
Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN*

SUMMARY

STUDY ON ELIMINATION OF TRIHALOMETHANE FORMATION
IN CHLORINATED SUPPLY WATER BY HYDROGEN PEROXIDE

Trihalogenmethanes (THMs) formed during chlorination of water have been concerned due to their health effect risks. This study focuses on the effects of THM formation produced by a secondary disinfectant comprised of silver and hydrogen peroxide (H_2O_2/Ag^+). Three types of source water including synthetic and groundwater which provides for Hanoi water plants were tested over a range of conditions such as chlorine doses, temperature, pH, bromine, ammonium and dissolved organic carbon concentrations. The results showed the reduction of THMs in water supply reached the average $63 \pm 12\%$ by H_2O_2/Ag^+ . The study shows that a potential benefit of using mixed disinfectants will be applied for eliminating the formation of disinfection by products whereas maintaining the effective disinfection.

1. Mở đầu

Trihalogenmetan (viết tắt là THM - bao gồm 4 hợp chất $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ và $CHBr_3$) sinh ra do phản ứng giữa các chất hữu

cơ có mặt tự nhiên trong nước nguồn và clo sử dụng cho quá trình khử trùng nước. Các nghiên cứu thống kê về dịch tễ học hiện nay cho thấy hàm lượng THM cao trong nước máy có quan hệ với sự tăng các chứng bệnh ung thư bàng quang, gan, hiện tượng trẻ sơ sinh nhẹ cân trong cộng đồng dân cư. Do vậy khuyến cáo của Hội bảo vệ môi trường Mỹ cho phép tổng nồng độ của 4 hợp chất THM trong nước uống là 80 $\mu\text{g/L}$. Còn tiêu chuẩn của bộ Y tế Việt Nam năm 2002 quy định cho 4 hợp chất tương ứng là 200, 60, 100 và 100 $\mu\text{g/L}$.

Các nghiên cứu thực hiện tại 8 nhà máy nước Hà Nội từ năm 1998 - 2003 [1] cho thấy tổng nồng độ THM tạo thành trong nước cấp của Hà Nội tương đối thấp, dưới 60 $\mu\text{g/L}$. Tuy nhiên thí nghiệm clo hoá mẫu nước ngầm của các nhà máy đã cho thấy so với các loại nước ngầm, nước hồ dùng cho sản xuất nước cấp trên thế giới, tiềm năng tối đa tạo thành THM của các nguồn nước ngầm Hà Nội ở mức cao (khoảng 200 - 400 $\mu\text{g/L}$ với các nhà máy nước phía Nam Hà Nội). Kết quả thực tế không phản ánh đúng nguy cơ hình thành THM trong nước cấp do một số yếu tố có ảnh hưởng đặc biệt như nồng độ amoni có trong nước ngầm cao, liều lượng clo hoá thấp. Khi xử lý để giảm được nồng độ amoni xuống đến tiêu chuẩn cho phép của nước cấp và thực hiện quá trình clo hoá với liều lượng đảm bảo hiệu quả khử trùng thì nồng độ THM trong nước cấp lại tăng cao.

Để nồng độ THM trong nước cấp không vượt quá các tiêu chuẩn quy định, người ta có thể lựa chọn nhiều giải pháp tùy thuộc vào đặc điểm nước nguồn, tiêu chuẩn đòi hỏi và khả năng đầu tư công nghệ [3]. Sử dụng các chất gây đông tụ thích hợp, tăng cường oxi hoá, hấp phụ, phân huỷ sinh học, hay hạ thấp pH có thể loại bớt các chất humic - tiền chất của THM trong nước nguồn. Sau quá trình clo hoá, có thể dùng các biện pháp hấp phụ, sục khí, hoặc oxi hoá để loại bỏ các sản phẩm phụ của quá trình khử trùng. Trong một số trường hợp, ở quy mô nhỏ, để phân huỷ các hợp chất cơ clo độc hại sinh ra do clo hoá, người ta dùng ozon kết hợp với tia tử ngoại.

Bài báo này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}^+$ là một tác nhân khử trùng bổ sung với mục đích hạn chế sự tạo thành THM sau khi đã clo hoá nước nguồn.

2. Thực nghiệm

Hoá chất, thiết bị

- Hỗn hợp chất chuẩn chứa 4 chất THM có nồng độ từng chất 1 mg/ml trong metanol và chất nội chuẩn p-bromoflobenzen có nồng độ 1 mg/ml trong dung môi metanol (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd, Nhật Bản).

- NaOCl 4% và ABTS (Aldrich, Steinheim, Đức). Các hoá chất khác như metanol, H₂O₂ 30%, NaNO₂, Na₂SO₃, KMnO₄, Na₂C₂O₄, Na₂HPO₄, KH₂PO₄, NaCl, KBr, AgNO₃ loại tinh khiết phân tích của các hãng Fluka (Buchs, Thụy Sĩ), Merck (Darmstadt, Đức)

- Các đồ thuỷ tinh, dụng cụ: lọ thuỷ tinh 20 ml, nắp nhôm, đệm cao su - teflon, dụng cụ dập và mở nắp nhôm, kim lấy mẫu khí, chai thuỷ tinh nâu 0,5 l, thiết bị điều nhiệt

- Thiết bị sắc ký khí khối phổ QP-5000 (Shimadzu). Thiết bị phân tích tổng cacbon TOC-2000 Shimadzu (Nhật Bản)

Thực nghiệm

3 loại nước nguồn khảo sát bao gồm:

- Các mẫu giả: mẫu nước nguồn giả được chuẩn bị bằng cách pha axit humic (đại diện cho nguồn tiền chất THM), KBr trong đệm photphat 0,01 M để đạt được mẫu có nồng độ Br⁻ 0,08 mg/L, có tổng cacbon hữu cơ hoà tan (DOC) 1 - 6 mg/L và pH theo yêu cầu

- Mẫu nước ngầm lấy tại máy nước Hạ Đình

- Mẫu nước ngầm lấy tại nhà máy nước Ngọc Hà

Thí nghiệm được tiến hành tuân tự theo các bước: trước tiên, mẫu nước nguồn được điều chỉnh tới pH thích hợp; quá trình clo hoá nước nguồn (sử dụng NaClO làm tác nhân clo hoá) sau đó được thực hiện trong chai thuỷ tinh nâu kín; sau thời gian nhất định, thêm H₂O₂/Ag⁺ và tiếp tục thực hiện phản ứng trong điều kiện điều nhiệt. Tại thời điểm xác định, thêm Na₂SO₃ để dừng phản ứng của H₂O₂ và lấy mẫu nước để phân tích nồng độ THM.

Nồng độ clo được xác định bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử ABTS, nồng độ THM được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ sử dụng kỹ thuật lấy mẫu trong không gian hơi, giá trị DOC được xác định bằng phương pháp phân huỷ và đo hồng ngoại dùng thiết bị đo tổng cacbon - TOC, nồng độ bromua và amoni được

phân tích bằng phương pháp sắc kí lỏng áp suất cao với detector độ dẫn [1]. Nồng độ H_2O_2 được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng $KMnO_4$.

Để khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng tới khả năng loại bỏ THM, 6 dãy thí nghiệm được bố trí như sau:

Bảng 1. Điều kiện cụ thể của các dãy thí nghiệm

Dãy	Điều kiện mẫu nước nguồn	Điều kiện clo hoá	Điều kiện bổ sung H_2O_2/Ag
1	Mẫu giả: Br: 0,08 mg/L DOC: 1, 2,3 và 6 mg/L pH: 7	Nhiệt độ: 25°C Liều clo: 2, 3 và 6 mg/L Thời gian: 1 ngày	Không bổ sung
2	Mẫu giả: Br: 0,08 mg/L DOC: 3 mg/L pH: 7	Nhiệt độ: 25°C Liều clo: 3 mg/L Thời gian: 1 giờ	H_2O_2 30 mg/L/ Ag^+ 30 μ g/L và H_2O_2 60 mg/L/ Ag^+ 60 μ g/L Thời gian: 1 giờ, 1 ngày và 7 ngày
3	Mẫu giả: Br: 0,08 mg/L DOC: 3 mg/L pH: 7	Nhiệt độ: 15, 25 và 35 °C Liều clo: 3 mg/L Thời gian: 1 giờ	H_2O_2 30 mg/L/ Ag^+ 30 μ g/L Thời gian: 1 ngày
4	Mẫu giả: Br: 0,08 mg/L DOC: 3 mg/L pH: 6, 7 và 8	Nhiệt độ: 25°C Liều clo: 3 mg/L Thời gian: 1 giờ	H_2O_2 30 mg/L/ Ag^+ 30 μ g/L Thời gian: 1 ngày
5	Mẫu nước ngầm Hạ Đình: Br: 0,11 mg/L DOC: 3,2 mg/L pH: 7	Nhiệt độ: 25°C Liều clo: 3, 6 và 10 mg/L Thời gian: 1 giờ	H_2O_2 30 mg/L/ Ag^+ 30 μ g/L Thời gian: 1 ngày
6	Mẫu nước ngầm Ngọc Hà: Br: 0,09 mg/L DOC: 0,9 mg/L pH: 7	Nhiệt độ: 25°C Liều clo: 3, 6 và 10 mg/L Thời gian: 1 giờ	H_2O_2 30 mg/L/ Ag^+ 30 μ g/L Thời gian: 1 ngày

3. Kết quả và thảo luận

Cơ sở lựa chọn các loại nước nguồn:

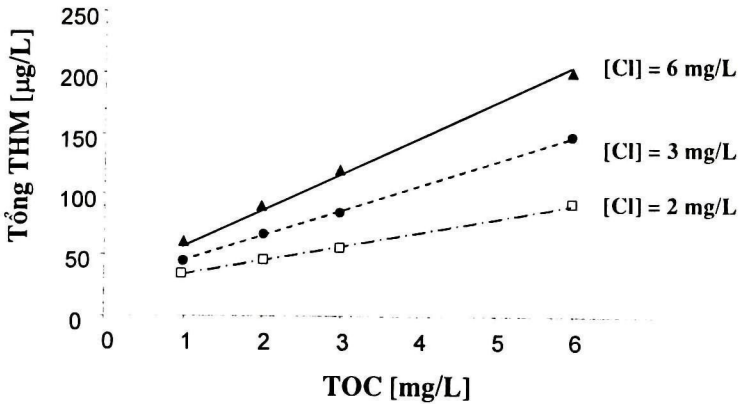
Trong nghiên cứu [1] dựa trên các yếu tố ảnh hưởng tới sự tạo thành THM khi clo hoá, chúng tôi đã rút ra kết luận: các nguồn nước ngầm của 8 nhà máy nước ở Hà Nội có thể chia thành 3 nhóm như trong bảng 2. Trong đó, nguồn nước nhóm I có đặc điểm: tiền chất THM (biểu thị qua giá trị DOC) thấp, nồng độ amoni thấp, nồng độ bromua cao; nguồn nước nhóm II có đặc điểm: DOC, amoni và bromua tương đối thấp; nguồn nước nhóm III có đặc điểm: DOC cao, nồng độ amoni rất cao và nồng độ bromua cao. Như bảng 2 ta có thể thấy các nguồn nước nhóm I và III có tiềm năng (hay khả năng tối đa) tạo thành THM đáng lo ngại, đặc biệt với nhóm III là các nhà máy nằm ở phía nam Hà Nội. Do vậy mẫu nước ngầm đại diện cho 2 nhóm này là mẫu lấy từ nhà máy Ngọc Hà và Hạ Đình được sử dụng cho các thí nghiệm trong bài báo này. Dựa trên tính chất của các mẫu nước ngầm Hà Nội, mẫu nước giả được chuẩn bị với điều kiện nồng độ Br⁻ 0,08 mg/L, DOC 1 - 6 mg/L

Bảng 2. Tiềm năng tạo thành THM (THMFP_ρ) của một loại nước ngầm cung cấp cho các nhà máy nước Hà Nội

Nhóm	Nhà máy nước	THMFP _ρ ($\mu\text{g L}^{-1}$ tính theo CHCl ₃)	Một số tính chất hoá lý của mẫu nước trước khi clo hoá			
			DOC (mg C l^{-1})	UV ²⁵⁴ (m^{-1})	Br ⁻ (μgL^{-1})	N/NH ₄ ⁺ (mgL^{-1})
<i>Nhóm I</i>	Mai Dịch	52	0,8 - 1,2	0,5 - 0,9	62 - 92	0,03 - 0,21
	Ngọc Hà	103				
	Ngô Sĩ Liên	143				
<i>Nhóm II</i>	Yên Phụ	59	0,8 - 1,1	0,9 - 1,0	15 - 24	0,10 - 0,13
	Lương Yên	51				
<i>Nhóm III</i>	Pháp Vân	406	2,0 - 6,4	4,8 - 15,0	60 - 160	7,20 - 18,50
	Tương Mai	172				
	Hạ Đình	240				

Kết quả thí nghiệm với các mẫu giả (dãy thí nghiệm 1, 2, 3 và 4):

Kết quả của dãy thí nghiệm 1 (hình 1) cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng chất hữu cơ hoà tan và liều clo tới sự tạo thành THM từ các mẫu giả. Khi nguồn tiền chất THM - chất hữu cơ hoà tan càng cao thì lượng THM tạo thành càng nhiều. Đặc biệt khi liều clo sử dụng cao, tổng hàm lượng THM tăng mạnh thể hiện qua tương quan độ dốc của các đường biểu diễn trong hình 1.

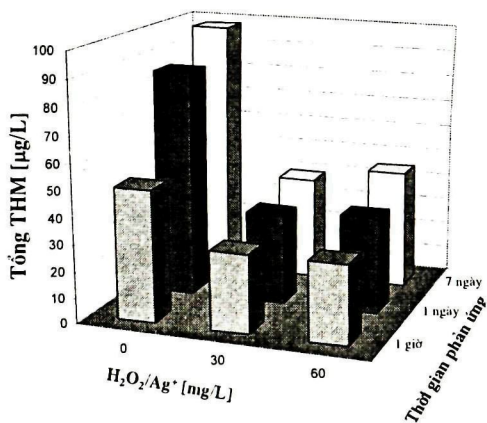


Hình 1. Tổng nồng độ THM tạo thành sau 1 ngày clo hoá các mẫu nước giả

Ghi chú: - điều kiện clo hoá: pH = 7, nhiệt độ 25⁰C, [Br⁻] = 0.08 mg/L

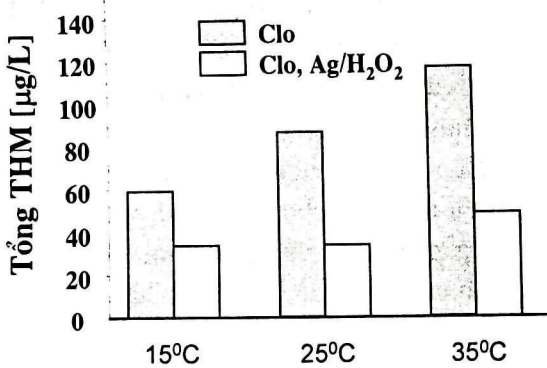
Trong dãy thí nghiệm 2, mẫu giả có hàm lượng DOC 3 mg/L được lấy làm đại diện và thực hiện quá trình clo hoá với các điều kiện tương tự như trong thực tế là nồng độ clo 3 mg/L, thời gian phản ứng 1 giờ (thời gian lưu của nước đã clo hoá trong bể chứa của các nhà máy từ 0,5 - 1 giờ), pH = 7, nhiệt độ 25⁰C. Tác nhân khử trùng bổ sung là H₂O₂/Ag⁺ được thêm vào dung dịch sau clo hoá với hai mức nồng độ phù hợp cho việc đem lại hiệu quả khử trùng cao nhất (log của khả năng ức chế *E Coli* = 5 theo [3]) là H₂O₂ 30 mg/L/Ag⁺ 30 µg/L và H₂O₂ 60 mg/L/Ag⁺ 60 µg/L. Biểu đồ hình 2 cho thấy khi sử dụng tác nhân khử trùng bổ sung dẫn tới hạn chế sự tạo thành THM khoảng 40 - 60%. Cả hai mức nồng độ của H₂O₂/Ag⁺ đều đem tới kết quả tương tự do vậy trong các dãy thí nghiệm sau chỉ sử dụng mức nồng độ H₂O₂

30 mg/L/Ag⁺ 30 µg/L. Kết quả này còn cho thấy giả thuyết tác nhân khử trùng bổ sung có vai trò loại clo hoạt động dư trong các mẫu nước làm dừng phản ứng clo hoá tạo thành THM trong thời gian sau đó. Các chênh lệch nhỏ giữa kết quả thu được khi kéo dài thời gian phản ứng của H₂O₂/Ag⁺ có thể giải thích do trong mẫu vẫn còn dư một lượng nhỏ clo hoạt động dẫn tới sự tạo thành thêm THM nhưng không đáng kể. Do trên thực tế thời gian lưu của nước cấp trong ống dẫn từ nhà máy tới nhà dân chỉ khoảng vài giờ và lượng nước máy thường được tiêu thụ hết trong ngày nên trong các dãy thí nghiệm sau phản ứng của H₂O₂/Ag⁺ được giữ trong 1 ngày.

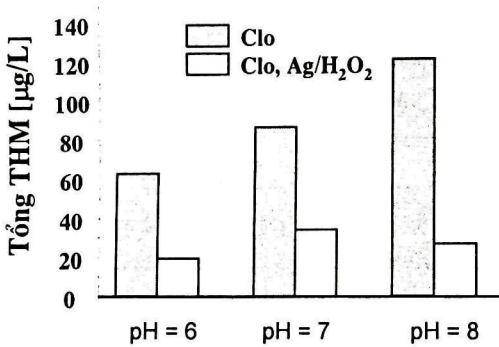


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂/Ag⁺ và thời gian phản ứng tới sự hạn chế THM

Phản ứng clo hoá tạo thành THM phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và pH nên các dãy thí nghiệm 3 và 4 được thực hiện để kiểm tra ảnh hưởng của những yếu tố này (theo dõi kết quả tại hình 3 và 4). Khi nhiệt độ tăng, sự tạo thành THM cũng tăng đúng theo lý thuyết. Cụ thể khi nhiệt độ tăng từ 15^oC tới 25^oC, tổng THM tạo thành tăng 95%. Khi thêm H₂O₂/Ag⁺, tổng nồng độ THM giảm 43 - 61%, tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng. Cũng cần phải chú ý thêm trong thực tế khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng tăng đồng thời các chất dễ bay hơi như THM cũng dễ dàng thoát khỏi mẫu nước hơn. Xu hướng ảnh hưởng của pH cũng tương tự như của nhiệt độ. Khi pH tăng từ 6 - 8 (là khoảng pH phổ biến của các mẫu nước ngầm thực tế) tổng nồng độ THM tạo thành tăng 92%. Khi thêm H₂O₂/Ag⁺, tổng nồng độ THM giảm 61 - 78%.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự tạo thành THM



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới sự tạo thành THM

Để khẳng định thành phần nào trong tác nhân khử trùng bổ sung H_2O_2/Ag^+ có vai trò hạn chế sự tạo thành THM, một dãy thí nghiệm kiểm chứng đã được thực hiện khi sử dụng riêng H_2O_2 hoặc Ag^+ thay cho hỗn hợp H_2O_2/Ag^+ . Kết quả cho thấy việc thêm riêng Ag^+ không hạn chế được sự tạo thành THM. Trong khi đó H_2O_2 đem tới hiệu quả tương tự như đối với hỗn hợp H_2O_2/Ag^+ . Do vậy có thể khẳng định H_2O_2 là tác nhân chính để dừng phản ứng clo hoá tạo thành THM còn Ag^+ sẽ đóng vai trò duy trì khả năng diệt khuẩn trong thời gian dài.

Kết quả thí nghiệm với các mẫu nước nguồn Hạ Đình và Ngọc Hà (dãy thí nghiệm 5 và 6)

Các kết quả chi tiết được trình bày trong bảng 3. Có thể thấy mặc

dù mẫu nước Hạ Đình có nồng độ tiền chất THM và hàm lượng bromua cao hơn hẳn so với mẫu nước Ngọc Hà nhưng nồng độ THM tạo thành khi clo hoá ở cùng điều kiện và tỷ lệ của các THM chứa brom lại thấp hơn. Điều này có thể giải thích do mẫu Hạ Đình có nồng độ amoni rất cao (7 mg/L), khi clo hoá với nồng độ clo 3 - 10 mg/L, lượng clo đưa vào ưu tiên tiêu tốn cho phản ứng với amoni tạo thành monocloramin. Khả năng phản ứng của cloramin sau đó với các chất hữu cơ hoà tan để tạo thành THM là kém hơn hẳn so với clo tự do. Còn mẫu Ngọc Hà, việc clo hoá với nồng độ 3 - 10 mg/L đã vượt qua điểm đột biến của phản ứng với amoni, dẫn tới có clo tự do dư trong mẫu, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành THM đặc biệt là các THM chứa brom. Khi bổ sung H_2O_2/Ag^+ , tương tự như đối với mẫu giả, nhìn chung nồng độ THM trong nước cấp giảm $63 \pm 12\%$.

Bảng 3. Sự tạo thành THM từ nguồn nước ngầm Hạ Đình và Ngọc Hà sau khi clo hoá và bổ sung thêm H_2O_2/Ag^+

Nguồn nước và điều kiện clo hoá	H_2O_2/Ag (mg/L)	Nồng độ THM ($\mu\text{g/L}$)				
		$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$	Tổng
<i>Nước ngầm Hạ Đình</i>						
+3mg/L Clo	0	10.4	8.0	10.1	6.7	35.2
	30	3.8	3.9	6.1	4.6	18.5
		(63 %)	(51%)	(39%)	(31%)	(47%)
+6mg/L Clo	0	17.6	8.7	8.0	5.1	39.4
	30	6.4	3.1	5.9	5.0	20.4
		(64%)	(65%)	(26%)	(2%)	(48%)
+10mg/L Clo	0	36.2	14.3	10.4	5.4	66.2
	30	6.2	3.4	6.0	5.0	20.5
		(83%)	(76%)	(42%)	(8%)	(69%)
<i>Nước ngầm Ngọc Hà</i>						
+ 3 mg/L Clo	0	3.0	20.2	12.3	7.8	43.3
	30	1.1	5.9	3.2	3.9	14.1

Nguồn nước và điều kiện clo hoá	H_2O_2/Ag (mg/L)	Nồng độ THM ($\mu\text{g/L}$)				
		$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$	Tổng
+ 6 mg/L Clo		(63%)	(71%)	(74%)	(50%)	(67%)
	0	4.5	26.5	21.2	10.4	62.6
	30	1.8	5.6	6.9	4.1	18.4
+ 10 mg/L Clo		(60%)	(79%)	(67%)	(61%)	(71%)
	0	5.5	34	26	15.3	80.8
	30	1.8	5.5	5.5	4.8	17.6
		(67%)	(84%)	(79%)	(69%)	(78%)

Ghi chú: - điều kiện clo hoá: pH = 7, nhiệt độ 25°C, clo hoá 60 phút sau đó thêm H_2O_2/Ag^+ và để phản ứng 1 ngày

- Số trong ngoặc đơn là phần trăm hạn chế tạo thành THM khi bổ sung H_2O_2/Ag^+

4. Kết luận

Sử dụng tác nhân khử trùng bổ sung H_2O_2/Ag^+ sau khi clo hóa làm giảm đáng kể lượng THM tạo thành trong nước cấp. Cơ chế có thể giả thiết do H_2O_2 đóng vai trò loại clo hoạt động dư trong các mẫu nước dẫn tới làm dừng phản ứng clo hoá tạo thành THM trong thời gian tiếp theo. Việc dùng chất khử trùng bổ sung dạng hỗn hợp này là một giải pháp có tiềm năng cần được tiếp tục nghiên cứu để hạn chế sự tạo thành các sản phẩm phụ độc hại của quá trình clo hoá trong sản xuất nước cấp đồng thời vẫn duy trì được hiệu quả diệt khuẩn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ Đề tài NCKH cấp Trường ĐHKHTN - TN.03.14. Các tác giả chân thành cảm ơn thạc sỹ Nguyễn Thuý đã giúp đỡ thực hiện một số thí nghiệm trong khuôn khổ nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Dương Hồng Anh. Sử dụng phương pháp sắc kí khí khối phổ để đánh giá tiềm năng hình thành các độc tố hữu cơ nhóm

trihalogenmetan trong quá trình khử trùng nước cấp bằng clo tại thành phố Hà Nội. Luận án tiến sĩ Hoá học - Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội (2003)

2. Perdahzur R. et al. *The interaction of silver ions and hydrogen peroxide in the inactivation of EColi: a preliminary evaluation of a new long lasting residual drinking water disinfectant.* Wat. Sci. Technol., Vol. 31, pp. 123 (1995)
3. Trussell R.R. *Treatment for the control of disinfectant residuals and disinfection by-products.* In *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical & Microbial Risks*, ed. G. F. Craun, p.319. ILSI Press, Washington DC (1993)