

有机物对紫外光照下亚硝氮生成的影响*

饶民华 杨宏伟 蒋展鹏

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘要 通过静态间歇试验, 对紫外光照下水中无机氮的转化进行了研究, 重点考察了有机物在反应过程中对亚硝氮生成的促进作用, 分类比较了不同有机物的作用效果. 结果表明: 在紫外光照下, 氨氮不能转化为亚硝氮, 硝氮可以转化为亚硝氮; 有机物的投加可以促进亚硝氮的生成; 不同有机物对亚硝氮形成的促进作用大小与有机物的还原性有关, 还原性愈强, 促进作用愈大; 有机物促进作用大小的顺序如下: 相同碳链醇 > 醛 > 酸 > 酮、官能团愈多促进作用愈大, 相同官能团碳链愈长促进作用愈大.

关键词 亚硝酸盐, 硝酸盐, 紫外光照.

亚硝酸盐是一种对人体健康有毒的物质, 是强致癌物质亚硝基化合物的前体物^[1]. 我国现行的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85) 和卫生部 2001 年实施的《生活饮用水水质卫生规范》均没有亚硝酸盐的标准. 而世界卫生组织 WHO 给亚硝酸盐氮制定的短期和长期接触标准分别为: $0.91\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.06\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (均以氮计)^[2]. 目前紫外光被广泛应用于高级氧化水处理和饮用水的消毒过程中. 而紫外光会影响氨氮、亚硝氮和硝氮三氮之间的迁移转化.

本研究通过紫外光照间歇试验, 研究了紫外光下亚硝酸盐的形成, 以及不同有机物的投加对亚硝氮形成的影响.

1 试验部分

1.1 试验方法

反应器高 46cm, 直径 9.2cm, 容积为 2.2L. 石英管内部装填的紫外灯管的规格为: 灯管直径 3cm, 功率 15W, 紫外光的主波长为 254nm. 反应器底部加装鼓气泵, 通过气泡的搅拌作用保证试验进行过程中溶液各部分混合均匀.

采用静态间歇试验方式, 反应溶液为去离子水自配水样. 根据目前地表水污染现状以及地表饮用水源水水质标准, 自配水样的硝氮浓度配 $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 试验过程中, 反应溶液通过曝气作用混合均匀, 反应时间为 4h, 每隔 0.5h 取样分析亚硝氮的浓度.

1.2 NO_2^- -N 测定

对氨基苯磺酸与 α -萘胺比色法. 取水样 50ml, 加显色剂 2ml, 显色 15min, 在 540nm 处用 722s 分光光度计测吸光度^[4].

2 结果与讨论

2.1 氨氮溶液中亚硝氮的生成

分别配置浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的氨氮溶液, 在紫外光照下 6h 后, 溶液中仍没有检测到亚硝氮的生成. 由此可见, 在紫外光照下氨氮不能转化为亚硝氮.

2.2 硝酸盐氮溶液中亚硝氮的生成

用硝酸钾分别配置浓度 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (加乙醇) 的硝酸盐氮溶液, 紫外光照试验结果见图 1. 从图 1 可以看出, 紫外光照下, 硝氮可以转化生成亚硝氮, 而且生成的亚硝氮浓

2005 年 4 月 12 日收稿.

* 国家自然科学基金重点资助项目 (50238020).

度在 0.5h 内都超过了 $0.06\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 这一长期接触指标，所以这一现象是值得关注的。另外，硝氮浓度愈高，生成的亚硝氮浓度也愈高，而且有机物乙醇的加入可以促进硝氮转化生成亚硝氮。

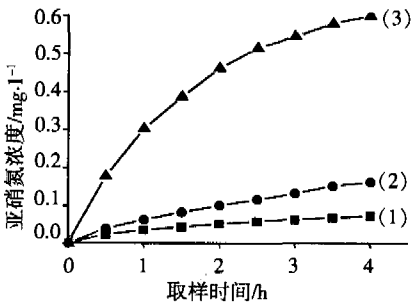


图 1 紫外光照下亚硝氮的生成

- (1) $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- (2) $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- (3) $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (乙醇)

Fig. 1 The formation of nitrite with UV irradiation

2.3 不同有机物投加对亚硝氮生成的影响

在紫外光照下，有机物的投加可以消耗 $\text{HO} \cdot$ ，促进硝氮转化为亚硝氮，这种促进作用主要取决于有机物的还原性。最大分子轨道占用能 (E_{HOMO}) 是描述还原性的一个重要参数，一些有机物的 E_{HOMO} 值如表 1 所示。

表 1 一些有机物的最大分子轨道占用能

Table 1 E_{HOMO} of some organics

有机物	乙醇	丙醇	正丁醇	异丁醇	伯丁醇	叔丁醇	丙二醇
$E_{\text{HOMO}}/\text{ev}$	-11.0477	-10.846	-10.840	-10.8507	-10.863	-10.9913	-10.7973
有机物	乙醛	丙醛	丙酮	乙酸	丙酸	丁酸	丙三醇
$E_{\text{HOMO}}/\text{ev}$	-10.7197	-10.59	-10.6683	-11.625	-11.4927	-11.4341	-10.7973

在硝氮溶液中加入不同有机物，考察不同有机物的投加对亚硝氮生成的影响。试验中反应溶液硝酸盐氮浓度均为 $14\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，有机物浓度根据一般水体 TOC 值 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 配制。比较单位摩尔有机物投加下亚硝氮的生成情况。

2.3.1 相同官能团有机物对亚硝氮生成的影响

相同官能团不同碳链有机物对亚硝氮生成的影响试验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出，相同官能团碳链愈长，愈能促进亚硝氮生成。因为从表 1 可以看出，官能团相同时，碳链愈长， E_{HOMO} 的数值愈大，有机物的还原能力也愈强，从而也就愈能促进亚硝氮的生成。

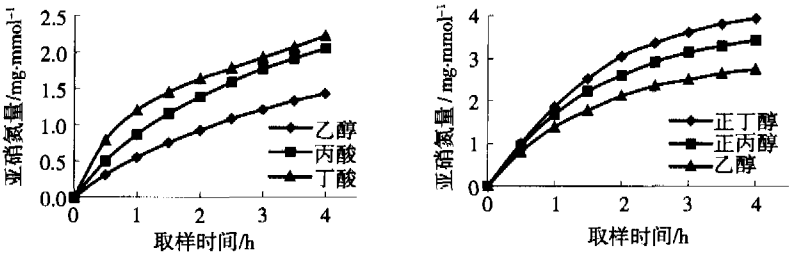


图 2 相同官能团不同碳链有机物对亚硝氮生成的影响

Fig. 2 Effect of organics with same functional groups and different carbon chains

同分异构体有机物对亚硝氮生成的影响试验结果如图 3 所示。对于同分异构体的四种丁醇，其还原性的强弱与 α 位的氢的数量和活性有关，而且从表 1 可以看出， E_{HOMO} 的数值大小顺序为正丁醇 > 异丁醇 > 仲丁醇 > 叔丁醇，综合两方面因素可以得出它们的还原性强弱顺序为：正丁醇 > 异丁醇 > 仲丁醇 > 叔丁醇，这与图中四种丁醇对亚硝氮生成的促进作用大小的结果是相符的。

官能团数量对亚硝氮生成的影响试验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出，官能团数目愈多，有机物的还原性愈强，对亚硝氮生成的促进作用也愈大。

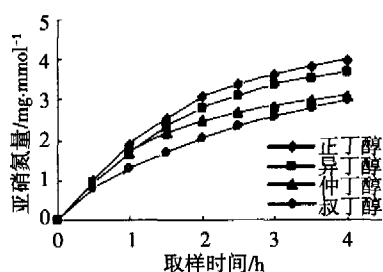


图3 同分异构体有机物对亚硝氮生成的影响

Fig. 3 Effect of isomeric organics

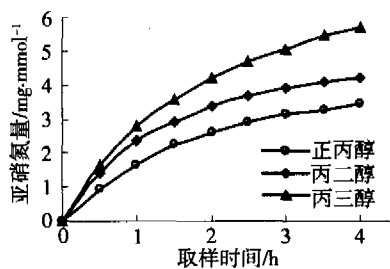


图4 官能团数量对亚硝氮生成的影响

Fig. 4 Effect of the number of functional groups

2.3.2 不同官能团有机物对亚硝氮生成的影响

试验结果如图5所示。从图5可以看出,不同官能团对亚硝氮生成的促进作用大小顺序为:醇>醛>酸>酮。如前所述,有机物的还原性愈强,对亚硝氮的生成促进作用也愈大。醇可以被氧化为醛继而氧化为酸,醛可以氧化为酸,酮的结构则相对稳定,所以还原能力强弱顺序为醇>醛>酸>酮,这和试验结果是相符的。

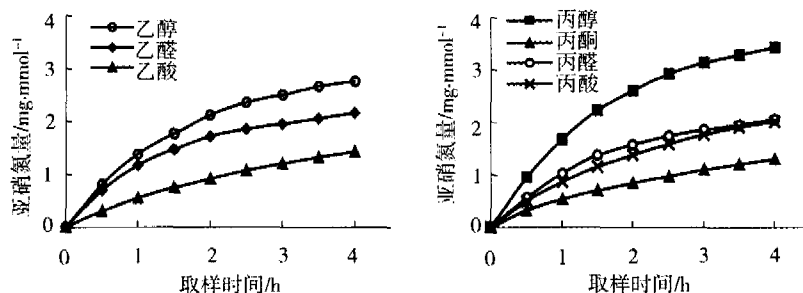


图5 相同碳链不同官能团有机物对亚硝氮生成的影响

Fig. 5 Effect of organics with same carbon chains and different functional groups

3 结论

(1) 在紫外光照下,氨氮不能转化为亚硝氮,硝氮可以转化为亚硝氮,而且生成亚硝氮的浓度超出了长期接触的标准值 $0.06\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

(2) 有机物的投加可以促进亚硝氮的生成,不同有机物对亚硝氮形成的促进作用大小与有机物的还原作用有关,还原作用愈大,促进作用愈大;促进作用的大小顺序为:相同碳链醇>醛>酸>酮;官能团愈多促进作用愈大,相同官能团碳链愈长促进作用愈大;同分异构体对亚硝氮生成的促进作用大小为:正丁醇>异丁醇>仲丁醇>叔丁醇。

参 考 文 献

- [1] 徐维光,任立,硝酸盐、亚硝氮的人体来源及其危害性[J]. 安徽预防医学杂志, 1998, 40 (1): 110—114
- [2] WHO, WHO Guidelines for Drinking Water Quality [M]. 2003, 296—298
- [3] 蒋展鹏,祝万鹏,环境工程监测 [M]. 北京:清华大学出版社, 1990
- [4] 魏复盛,水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1997
- [5] Gonzalez M C, Braun A M, Vacuum-UV Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate: Effect of Organic Matter I. Phenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1996, 93: 7—19
- [6] Charles M Sharpless, Karl G Linden, UV Photolysis of Nitrate: Effects of Natural Organic Matter and Dissolved Inorganic Carbon and Implications for UV Water Disinfection. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 2949—2955

EFFECT OF ORGANICS ON THE FORMATION OF NITRITE WITH ULTRAVIOLET IRRADIATION

RAO Min-hua YANG Hong-wei JIANG Zhan-peng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

ABSTRACT

This paper studied the transformation of inorganic nitrogen with UV irradiation. In the reaction, the effects of different organics on the formation of nitrite were also studied and compared. The experimental results showed that NO_2^- -N can not be formed from NH_3 -N but can be formed from NO_3^- -N with UV irradiation. The addition of organics can accelerate the formation of NO_2^- -N. The accelerating effect of organics depends on its reducibility. Stronger reducibility brings about greater effect. The effects of some organics on the formation of nitrite can be showed as following: for the organics with same carbon chain, the sequence is alcohol > aldehyde > acid > ketone and more functional groups have greater accelerating effect; for the organics with same functional group, longer carbon chain have greater accelerating effect.

Keywords: nitrite, nitrate, ultraviolet irradiation.

关于召开“中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会”的通知

为了总结、交流我国在水处理化学及相关领域的科研成果,强化在水处理化学及相关领域的“产、学、研”合作,中国化学会应用化学专业委员会拟于2006年8月在呼和浩特市召开“中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会”。会议由中国化学会应用化学专业委员会水处理化学学科组主办,由内蒙古大学化学化工学院负责承办。

会议内容包括开幕式、学术报告(大会专题报告、分会场报告)与草原生态考察三部分。将邀请国内著名专家作大会专题报告,与会代表可在会议分会场进行学术报告与交流。

有意参加会议者,须向会议提交学术论文。论文内容范围为:1. 水质转化过程中的化学基础理论研究;2. 水处理药剂与工艺;3. 吸附理论与技术;4. 高级氧化技术;5. 工业废水、城市污水及饮用水处理技术;6. 城市污水和工业废水深度处理及资源化技术;7. 水处理化学领域中其它应用问题。

论文应包括题目、作者、单位及通讯地址(E-mail)、摘要、关键词、正文、参考文献等内容。用A4白色打印纸打印,四边各留3cm空白。标题三号黑体居中,正文五号宋体,“参考文献”四字五号黑体,英文用小5号Times New Roman字体,其它一律用五号宋体,单倍行间距。文稿(包括图、表)一律采用法定计量单位。论文不宜超过5页。

接收论文截止日期为2006年5月30日。可采用附件形式通过E-mail将论文电子版发送给会务组,E-mail地址:haohw76@sohu.com;也可将论文激光打印稿一式二份(附软盘)邮寄会务组,信封上请注明《会议论文》字样。

所提交的论文将经本次会议学术委员会审查后收入会议论文集,其中一部分将由会议推荐在国内核心期刊发表。

会议筹备组热烈欢迎从事水处理化学及相关领域工作的高等院校、工矿企业、科研院所、科技公司及政府部门的专家、学者、教师、研究生、技术人员积极参加这一盛会,进行水处理化学的基础研究和应用基础研究的学术交流,开展科研、教学、政府和企业之间的合作洽谈活动。

会议筹备组也热烈欢迎国内外厂商在会议期间进行有关水处理化学及相关领域的设备、仪器及技术的展销活动,有意参加者请与会务组联系。

会务组地址:呼和浩特市内蒙古大学化学化工学院;邮编:010021;联系人:孙喜旺,李曼尼

联系电话:0471-4992982, 4992225, 13347107876, 13848143047;传真:0471-4991061

“中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会”筹备组
内蒙古大学化学化工学院