典型有机氮化物对饮用水消毒卤乙腈 生成量和耗氯量的影响^{*}

陶 辉¹、杨 威²、王 玲³、陈忠林¹、李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨商业大学 环境工程系, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 安徽建筑工业学院 环境工程学院,安徽 合肥 230601)

摘要:以滤后水为本底,研究了其在氯化消毒过程中卤乙腈(HANs)的生成量,并考察了投氯量和 pH值的影响。以甘氨酸、半胱氨酸、赖氨酸、亮氨酸、天门冬氨酸和甲胺 6种物质为典型有机氮化物,研究了其对饮用水消毒过程中 HANs生成量和耗氯量的影响。结果显示,HANs生成量与投氯量成正比、与 pH值成反比。UFC结果显示滤后水本底 HANs生成量为 11. 2 μ g · L · · · ;有机氮化物的存在会强化消毒过程中 HANs的生成,强化作用与有机氮化物性质和含量有关;6种有机氮化物对 HANs的影响顺序为天门冬氨酸(36. 0 μ g · L · ·) >甘氨酸(17. 2 μ g · L · ·) 甲胺(17. 0 μ g · L · ·) >赖氨酸(14. 0 μ g · L · ·) 亮氨酸(13. 8 μ g · L · ·) 半胱氨酸(13. 6 μ g · L · ·);有机氮化物还能使耗氯量增加,增加值与有机氮化物性质和含量有关,多数有机氮化物所造成的耗氯量增加与其含量线性相关。

关键词:氯化消毒;卤乙腈;耗氯量;有机氮化物

中图分类号: TO 085.4 文献标识码:A 文章编号: 1001 - 0017(2008) 04 - 0012 - 05

The Effects of Typical Nitrogenous Compounds on Haloacetonitriles Production and Chlorine Demand in Drinking Water Chlorination

TAO Hui¹, YANGWei², WANGLing³, CHEN Zhong - lin¹ and LI Gui - Bai¹

- (1. College of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
 - 2 Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076;
 - 3. College of Environmental Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China)

Abstract: The habacetonitriles (HANs) production during the process of filtered water chlorination and the effects of chlorine dosage and pH were studied. Glycine, cysteine, lysine, leucine, aspartic acid and methylam ine were chosen as the typical nitrogenous compounds, and their effects on HANs production and chlorine demand were studied. The results showed that HANs production was directly proportional to chlorine dosage and inversely proportional to pH; UFC test showed the HANs production of ambient filtered water was 11. $2\mu g \cdot L^{-1}$; the nitrogenous compounds would enhance the HANs production which was affected by their characteristics and concentration; the enhance effect rank order was as follow: aspartic acid (36.0 μ g·L⁻¹) > glycine (17. 2μ g·L⁻¹) methylamine (17. 0μ g·L⁻¹) > lysine (14. 0μ g·L⁻¹) leucine (13. 8μ g·L⁻¹) cysteine (13. 6μ g·L⁻¹); the nitrogenous compounds could also increase the chlorine demand which was controlled by their characteristics and concentration; the increase of chlorine demand caused by most of nitrogenous compounds was linear with their concentrations

Key words: Chlorination; haloacetonitriles; chlorine demand; nitrogenous compounds

前言

卤乙腈 (haloacetonitrile, HANs)是饮用水氯化

消毒过程中形成的一类含氮副产物,包括二氯乙腈 (dichloroacetonitrile, DCAN)、溴氯乙腈 (bromochloroacetonitrile, BCAN)、二溴乙腈 (dibromoacetoni-

收稿日期: 2008 - 03 - 12 ***基金项目**: 国家自然科学基金项目 (编号: 50678007); 黑龙江省自然科学基金项目 (编号: E200510) **作者简介**: 陶辉 (1981 -), 男, 安徽寿县人, 哈尔滨工业大学博士研究生, 研究方向为饮用水安全保障技术和水质化学安全性研究。

- [9] L NKOUS C A, HUANG C P, FOWER J R. UV photochemical oxidation of aqueous sodium sulfide to produce hydrogen and sulfer[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry , 2004, (3): 153~160.
- [10] 刘守新,刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 第一版. 北京:化学工业出版社,2006:69.
- [11] 曹怡,张建成. 光化学技术 [M]. 第一版. 北京:化学工业出版社,2004:32
- [12] KALE B B, BAEG J O, YOO J S, et al. Synthesis of a novel photocatalyst, ZnB NO_4 , for the photodecomposition of H_2 S [J]. Can J Chem. ,2005, 83: 527 ~532

trile,DBAN)和三氯乙腈(trichloroacetonitrile,TBAN)四种物质。韩国的一项对 35个水厂长达三年的调查表明,HAN s的最高生成量可达 $22.5 \mu g \cdot L^{-1}$,占消毒副产物总量的 $9\% \sim 15\%$;并且其含量与卤代酮含量具有较好的相关性 $^{[1]}$ 。 HAN s具有较强的慢性细胞毒性和急性遗传毒性,比卤乙酸(HAA s)的毒性还要强 $^{[2]}$ 。因此,世界卫生组织对饮用水中 HAN s含量作了严格规定 $^{[3]}$ 。

有机氮化物是水体中氮元素的一种重要存在形态,其含量通常以凯氏氮与氨氮含量之差表示。一项对荆州地区的调查显示,氨氮和有机氮化物是地表水中氮元素的主要存在形式,其中有机氮化物平均浓度分别为 $1.6 \,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1[4]}$ 。常规水处理工艺对凯氏氮的去除效率很低。因而不光地表水体中存在大量的有机氮化物,经过处理后的出厂水中也含有一定量的有机氮化物。一项对浙江省 7个城市市政供水的调查表明,30份水样中有 25份检测出凯氏氮,含量为 $0.19 \sim 1.17 \,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$,其中部分即为有机氮,含量为 $0.19 \sim 1.17 \,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$,其中部分即为有机氮气。 Gardener和 Lee在 Mendota湖水中检出了浓度约为 $0.2 \,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 的多种氨基酸 $^{[6]}$ 。 Ram等在天然水体中也发现了几种氨基酸,总量高达 $0.8 \,\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1[7]}$ 。

研究证明^[8],有机氮化物是 HAN s生成的重要前体物之一。Hitoshi Ueno等的研究显示,多种有机氮化物的氯化过程中均可生成一定量的 HAN s,其中以犬尿酸的 HAN s生成潜能最大^[9]。在 20种基本氨基酸中,天门冬氨酸、谷氨酸、谷酰胺、赖氨酸、精氨酸、脯氨酸、组氨酸、色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸的 HAN s生成潜能较高^[10]。但是,对于在实际水体中有机氮化物对 HAN s生成量的影响还未见报导。

为明确有机氮化物对 HAN s生成量的影响及机理,以滤后水为本底,首先研究了氯化过程中 HAN s 的生成情况和影响因素;而后选取典型有机氮化物,研究了其对 HAN s生成量和耗氯量的影响。

1 试验材料和方法

1. 1 试验材料

试验用药品除特殊注明外均为分析纯。试验用水样采自东北地区某市水厂的滤后水,其水质如表1所示。卤乙腈标样购自美国 AcuuStandard公司;色谱纯 M·B·E购自美国 D·ina公司。

表 1 滤后水水质

Table 1 Water quality of filtered water

浊度 /NTU	$COD_{Mn} / mg \cdot L^{-1}$	$NH_3 - N/mg \cdot L^{-1}$	pН	温度 /
0. 537	2. 77	0. 05	7. 3	18. 5

按照有机氮化物种类、侧链结构、元素组成和酸 碱性的不同选择了甘氨酸、半胱氨酸、赖氨酸、亮氨 酸、天门冬氨酸等 5种氨基酸和 1种最为简单的脂 肪胺 ——甲胺作为典型有机氮化物。甘氨酸是结构 最为简单的一种中性氨基酸 (pI=5.97),选择其作 为结构简单的中性氨基酸代表。半胱氨酸是结构稍 复杂的一种中性氨基酸 (pI),侧链由 1个 - CH2 -和一个巯基构成,是 20种基本氨基酸中 2个含硫物 种之一,选择其作为含硫氨基酸的代表。天门冬氨 酸的侧链含一个 - CH₂ - 和一个羧基 ,是 20种氨基 酸里酸性最强的一种 (pI=2.77),选择其作为酸性 氨基酸的代表。亮氨酸也是一种中性氨基酸 (p I= 5. 98),其侧链为异丁基,含有 4个 C原子,选择其 作为含碳量较高且不含杂原子的氨基酸代表。赖氨 酸是 20种基本氨基酸中为数不多的碱性氨基酸之 一,且碱性较强 (pI=9.74);侧链由被胺基取代的正 丁基构成,是为数不多的多胺基氨基酸之一,选择其 作为碱性氨基酸和多胺基氨基酸的代表。在所选择 的几种氨基酸里,天门冬氨酸和赖氨酸的 HANs生 成潜能较大,而其它三种卤乙腈的生成潜能很小。 甲胺是结构最为简单的一种脂肪胺,因此选择其作 为脂肪胺类含氮有机物的代表。

1. 2 试验方法

将已投加有一定量某种有机氮化物 (含量均以 - 胺基氮计)的滤后水样加入到预先经 400 烘烤 2h后的 500mL 医用翻口胶塞玻璃瓶中 ,加入所需 pH值的缓冲溶液 1. 0mL,然后向其中加入一定量的 氯水 ,20 密闭避光条件下反应 24h后取样分析三 卤甲烷浓度和余氯浓度。在研究有机氮化物对 HAN s生成量影响的试验中 ,所采用的 pH = 8 0,且 加入的氯量保证反应 24h后自由性余氯为 1 ±0. 4 mg · L^{-1} ,即为结果与实际最为吻合的 UFC 方法 L^{-1} 。

HAN s的测定采用 EPA551. 1方法: 35. 0mL水样用 NH₄C1中和余氯后加入 20. 0g无水硫酸钠 (400 烘 2h),再用 2 00mLM BE萃取,取 10µL萃取液注入 Agilent 6890气相色谱仪,用 ECD 为检测器进行测定。氯水储备液浓度采用碘量法测定;余氯浓度采用 DPD - FAS滴定法测定。耗氯量指加氯量与反应 24h后余氯量浓度之差。pH值采用上海雷磁产 pH - 3C型 pH计测定。

2 试验结果与分析

2.1 **滤后水氯化过程中** HAN s**的生成和影响因素** 图 1 所示为滤后水本底在氯化过程中卤乙腈的

生成情况。与其它几种消毒副产物(HAA & THM s)相同,卤乙腈生成量随加氯量的提高而提高。当投 氯量为 3 0mg·L 时反应 24h后余氯量为 1. 2mg·L ,在 UFC方法规定的范围内,可用以评价水样 在实际氯化条件下的 HAN s生成量。滤后水的 HAN s生成量为 11. 2μg·L ,且以二氯乙腈为主。随投氯量的升高 HAN s生成量逐渐变大,主要以二氯乙腈的增加量为主。当投氯量增至 20 0mg·L 时,HAN s生成量为 21. 3μg·L ,同时二溴乙腈的生成量也有少量增加。

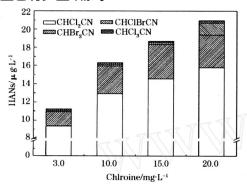


图 1 滤后水氯化过程中卤乙腈的生成 (pH = 8 0)

Fig 1 HANs production during the process of filtered water chlorination (pH = 8.0)

pH值对 HAN s生成量有很大影响,结果如图 2 所示。HAN s的生成量随 pH值升高而降低。研究指出,HAN s的水解是一个碱催化过程^[12],因此 pH值升高会加速 HAN s的水解。在碱性条件下,由氯与水中 NOM 反应生成的 HAN s大量水解,因而造成生成量的降低。

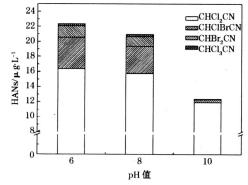


图 2 pH 值对卤乙腈生成量的影响 (投氯量 = 20.0mg·L·1) Fig 2 The effects of pH on HANs production (Chlorine dosage = 20.0mg·L·1)

2 2 甘氨酸对 HAN s生成量和耗氯量的影响

图 3所示为甘氨酸不同投量对 HAN s生成量及耗氯量的影响。可以看出,向水中投加少量的甘氨酸即可使 HAN s生成量大大提高。当甘氨酸投量为 0. 25mg·L⁻¹时,即可使 HAN s生成量由 11. 2µg·

L ¹增加到 13. 1µg·L ¹,增加了 20%;而当甘氨酸 投量继续增加到 1.00mg·L 1时,三卤甲烷生成量 增加到 17. 2µg·L⁻¹,比不投加甘氨酸时的增加了 54%。甘氨酸含量对耗氯量的影响更大,由图 3可 以看,随甘氨酸投量增加,耗氯量几乎直线上升:当 甘氨酸投量增加到 1.00mg/L时,耗氯量增加到 18. 3mg·L⁻¹,几乎是原来的 10倍。按照理论值推算, 1. 00mg·L⁻¹甘氨酸形成一级和二级有机氯胺所需 氯量分别为 5mg·L 1和 10mg·L 1,远小于耗氯量 的增加,说明甘氨酸进一步与氯发生了氧化还原反 应。但研究证实这个反应的产物中没有 HANs.王 超等在甘氨酸含量为 4. 2mg·L¹、Cl, N(质量比) 高达 90的条件下,研究了甘氨酸与氯的反应,结果 证实没有 HANs生成 [6]。在本试验条件下,甘氨酸 含量和 Cl N均小于前述研究,因此在甘氨酸与氯 的反应过程中也不会有 HAN s生成。说明甘氨酸强 化 HAN s的生成主要是由于耗氯量 (也即投氯量)的 升高导致水中 NOM 与氯反应过程 HAN s生成量的 提高造成的。

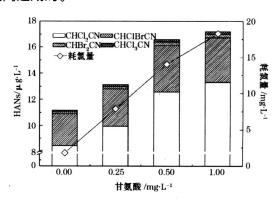


图 3 甘氨酸含量对 HANs 生成量及耗氯量的影响

Fig. 3 The effect of glycine on the HANs production and chlorine demand

2.3 半胱氨酸对 HANs 生成量和耗氯量的影响

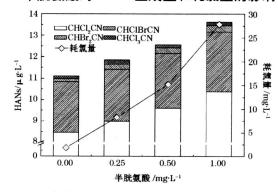


图 4 半胱氨酸含量对 HANs 生成量及耗氯量的影响

Fig. 4 The effect of cysteine on the HANs production and chlorine demand

图 4所示为半胱氨酸对 HAN s生成量及耗氯量的影响。可见,半胱氨酸对耗氯量的影响比甘氨酸

要大。当半胱氨酸含量为 $0.25 mg \cdot L^{-1}, 0.50 mg \cdot L^{-1}$ 和 $1.00 mg \cdot L^{-1}$ 时,耗氯量分别增加了 2.6, 6.5和 13.4 eta,达到 $8.3 mg \cdot L^{-1}, 15.2 mg \cdot L^{-1}$ 和 $27.8 mg \cdot L^{-1}$,同时耗氯量的增加与半胱氨酸的含量成正比($R^2 > 0.99$),这说明耗氯量的增加主要是由于氯与半胱氨酸之间的反应造成的。同时,半胱氨酸存在时耗氯量的增加量远大于投加甘氨酸时的情形。分析原因认为这主要是由于半胱氨酸分子中的巯基易于被氯氧化造成的。对比图 1 和图 4 可以看,半胱氨酸存在时,投氯量比不投加氨基酸时要大,但 1 计以氨基的反应过程中没有 1 计以该明半胱氨酸与氯的反应过程中没有 1 计以该一点与王超等人 1 的研究结果是一致的。

2.4 天门冬氨酸对 HAN s生成量的影响

对比图 1和图 5可以看出,在投氯量相同时,天门冬氨酸对 HAN s生成具有较高的强化作用。当向水中添加天门冬氨酸后,耗氯量为 22 0mg·L ¹时, HAN s生成量为 36µg·L ¹;而不添加天门冬氨酸时,投氯量为 20 0mg·L ¹时, HAN s生成量仅为 21. 3µg·L ¹。这说明,天门冬氨酸在氯化过程中会生成一定量的 HAN s,而王超等人也指出天门冬氨酸的 HAN s生成潜能较高^[6]。这是因为天门冬氨酸分子结构中 - CH₂ - 两侧连接的是富电子的羧基和胺基,因此电子云密度较大,易被电负很高的氯原子攻击形成卤代产物。

因此,天门冬氨酸强化 HAN s生成的机理有两个方面: 1) 由于耗氯量的增大,使得滤后水本底中 NOM 与氯反应时 HAN s生成量变大; 2) 天门冬氨酸自身在氯化过程中也会生成一定量的 HAN s.

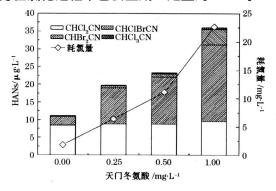


图 5 天门冬氨酸含量对 HAN s生成量和耗氯量的影响

Fig 5 The effect of aspartic acid on the HANs production and chlorine demand

2.5 亮氨酸对 HAN s生成量的影响

亮氨酸对 HAN s的强化作用较小,与半胱氨酸基本相同。与图 1对比后发现,在投氯量基本相当

时,投加亮氨酸时 HANs的生成量要小于不投加时的情况。这说明,亮氨酸在氯化过程中不会有HANs生成。其对 HANs生成量的强化主要是由于耗氯量加大而导致的氯与 NOM 反应过程中 HANs生成的增加。同时,亮氨酸对耗氯量的影响也小于所研究的其它几种有机氮化物,说明亮氨酸对氯的反应活性较差。

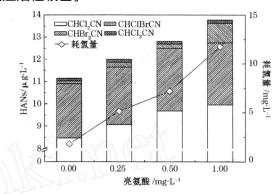


图 6 亮氨酸含量对 HAN s生成量和耗氯量的影响

Fig 6 The effect of leucine on the HAN's production and chlorine demand

2.6 赖氨酸对 HAN s生成量和耗氯量的影响

赖氨酸对 HAN s的强化作用也较小,与图 1的对比后也可得出赖氨酸在氯化过程中不会生成 HAN s的结论。但这个结论这一点与王超等 [6]的研究结果是矛盾的。导致这个矛盾的原因可能是由于采用的试验条件不同。在王超等人的研究中,赖氨酸含量为 4 2mg·L¹,Cl₂N高达 90;而在本试验中赖氨酸含量最大为 1.00mg·L¹,Cl₂N最大也仅为 22,所以在本试验中赖氨酸氯化不会生成大量的 HAN s。另一方面,试验过程中采用的 pH 也高于前述研究,从而导致所生成的少量 HAN s又被水解掉。由图中还可以看出,赖氨酸对耗氯量的影响较大,且耗氯量的增加值与赖氨酸结构中两个氨基形成有机氯胺的需氯值大致相同,说明耗氯量的增加主要是由于赖氨酸与氯反应生成有机氯胺所致。

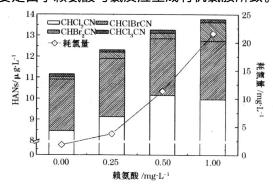


图 7 赖氨酸含量对 HAN s生成量及耗氯量的影响

Fig 7 The effect of lysine on the HANs production and chlorine demand

2.7 甲胺对 HAN s生成量和耗氯量的影响

图 8所示为甲胺含量对 HAN s生成量和耗氯量的影响。耗氯量随甲胺含量增加而直线上升($R^2>0.99$),说明耗氯量的增加主要是由于甲胺与氯的反应造成的。当甲胺含量分别为 $0.25mg \cdot L^{-1}$ 和 $0.50mg \cdot L^{-1}$ 时,耗氯量的增加量为 $2.5mg \cdot L^{-1}$ 、5. $5mg \cdot L^{-1}$,与甲胺形成二级有机氯胺的理论需氯量基本相同,同时 HAN s生成量几乎保持不变。说明,甲胺在氯化过程会形成较为稳定的二级有机氯胺。但当甲胺含量继续增加到 $1.00mg \cdot L^{-1}$ 时,耗氯量增加值大于形成二级有机氯胺的理论需氯量,同时HAN s生成量也有较大提高。其原因有两种可能:1)在高浓度条件下甲胺所形成的有机氯胺不稳定,会进一步与氯发生反应,生成 HAN s,2,高浓度的有机氯胺可能与水中的 NOM 反应,生成 HAN s,具体原因如何有待进一步研究证实。

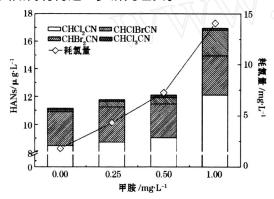


图 8 甲胺含量对 HANs生成量和耗氯量的影响 Fig 8 The effect of methylamine on the HANs production and chlorine demand

3 结 论

综合以上的分析和论述,可得到以下结论:

- 1)滤后水本底的 HAN s生成量与投氯量呈正比 ,与 pH值呈反比 ; UFC结果显示 HAN s生成量为 $11. \ 2\mu \ g \cdot L^{-1}$;
- 2)水中有机氮化物的存在,会强化饮用水消毒过程中 HAN s的生成,其程度与有机氮化物性质、含量有关;
- 3)6种有机氮化物对 THM s的影响顺序为天门 冬氨酸 (36.0 μg·L⁻¹) >甘氨酸 (17.2 μg·L⁻¹) 甲胺 (17.0 μg·L⁻¹) >赖氨酸 (14.0 μg·L⁻¹) 亮 氨酸 (13.8 μg·L⁻¹) 半胱氨酸 (13.6 μg·L⁻¹);
- 4)有机氮化物还能使耗氯量增加,增加值与有机氮化物性质和含量有关,多数有机氮化物所造成的耗氯量增加与其含量线性相关:

5)有机氮化物强化三卤甲烷生成的机理有两点: a 由于耗氯量 (也即投氯量)的变大使得水中天然有机物与氯反应过程中三卤甲烷生成量提高; b 有机氮化物自身在氯化过程中三卤甲烷的生成。

参考文献:

- [1] LEE KANG J N, KM B YOUNG HWA, HONG JEE EUN, et al JEE EUN HONG, et al A study on the distribution of chlorineation By products (CBPs) in treated water in Korea [J]. Wat Res., 2001, 35(12): 2861 ~2872
- [2] MUELLNER M G, WAGNER E D, MCCALLA K, et al. Habacetonitriles vs. Regulated Habacetic Acids: Are Nitrogen Containing DBPs More Toxic [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (2): 645 ~ 651.
- [3] 世界卫生组织. 生活饮用水水质准则(第三版)[S]. 日内瓦, 2005.
- [4] 王超,胡洪营,王丽莎,等.典型含氮有机物的氯消毒副产物 生成潜能研究[J].中国给水排水,2006,22(15):9~12
- [5] 秦巧燕,贾陈忠,金卫斌,等. 荆州市区主要地表水中不同形态 氮的分布特征[J]. 长江大学学报(自科版)农学卷. 2007, 4 (2):84~90.
- [6] 方跃强,马冰洁,韩关根. 浙江省部分地区市政供水中凯氏氮的检测[J]. 浙江预防医学, 2001, 13(11):31.
- [7] ABDUL GHAN I IDALV I, RADWAN AL RASHEED, JAVEED M A. Habacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants[J]. Desalination, 2000, 129 (3): 261 ~71.
- [8] LEE W, WESTERHOFF P, CROUE J P. Dissolved Organic Nitrogen as a Precursor for Chloroform, Dichloroacetonitrile, N Nitrosodimethylamine, and Trichloronitromethane [J]. Environ Sci Technol , 2007, 41 (15): 5485 ~5490.
- [9] HIIOSHIUENO, TOSHAKIMOTO, YASUYOSHISAYATO, et al Disinfection by - products in the chlorination of organic nitrogenous compounds: by - products from kyburenine [J]. Chemosphere, 1996, 33(8): 1425~1433.
- [10] WA YNE S G, FRED LEE Gas chromatographic procedure to analyze amino acids in lake waters [J]. Environ Sci Technol, 1973, 7(8):719 ~724.
- [11] 陶辉,李星,杨艳玲,等. 用 UFC方法评价对消毒副产物的去除效果[J]. 中国给水排水,2006,22(23):39~42
- [12] V CTOR GLEZER, BATSHEVA HARR IS, NELLY TAL. Hy-drolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products [J]. Wat Res., 1999, 33 (8): 1938 ~ 1948.