

芳香类有机物生成氯化消毒副产物特性及其与化学结构的关系

王小文^{1,2}, 张晓健¹, 陈超¹, 郝晓飞¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 西北大学环境科学系, 西安 710069)

摘要:选择与腐殖酸有相似芳香结构的有机物进行氯化试验, 测定其卤乙酸及三卤甲烷生成量, 研究前体物化学结构与氯化消毒副产物生成特性的关系. 结果表明: ①主要卤乙酸生成活性排序为: 对羟基苯甲酸 > 4-氨基苯乙酮 > 邻苯二酚 > 间苯二酚; 主要三卤甲烷生成活性排序为: 间苯二酚 > 4-氨基苯乙酮 > 2-羟基-4-氨基苯 > 对羟基苯甲酸. ②卤乙酸的前期氯化反应速度排序为: 间苯二酚 > 4-氨基苯乙酮 > 对羟基苯甲酸 > 邻苯二酚; 三卤甲烷的前期氯化反应速度排序为: 对羟基苯甲酸 > 2-羟基-4-氨基苯 > 间苯二酚 > 4-氨基苯乙酮. ③对位或邻位取代基结构物质以生成卤乙酸为主; 间位取代基结构物质以生成三卤甲烷为主. ④苯环上羟基官能团生成消毒副产物的活性最高, 酮基官能团次之; 氨基官能团主要起到与其它活性官能团形成对位、邻位或间位结构的辅助作用; 醛基和羧基官能团为惰性官能团; 甲基官能团的作用有待深入考察.

关键词:芳香类有机物; 氯化活性; 卤乙酸; 三卤甲烷; 化学结构

中图分类号: R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1603-05

DBPs Formation Characteristics in Chlorinating and Relationship with Chemical Structure of Some Aromatic Organic Matter

WANG Xiao-wen^{1,2}, ZHANG Xiao-jian¹, CHEN Chao¹, HAO Xiao-fei¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Some organic matter that have aromatic structure similar as humic acid are selected to conduct chlorination test, determined the formation of HAAs & THMs of tested matters, researched the relationship of the chemical structure of DBPFP with DBPs formation characteristics. The results indicated that: ① The sequence of HAAs formation activity is *p*-Hydroxybenzoic acid > *p*-Aminoacetophenone > *o*-Benzenediol > *m*-Benzenediol; and THMs' s is *m*-Benzenediol > *p*-Aminoacetophenone > 2-Hydroxy-*p*-aminoacetophenone > *p*-Hydroxybenzoic acid. ② The sequence of earlier chlorination reaction rate of HAAs is *m*-Benzenediol > *p*-Aminoacetophenone > *p*-Hydroxybenzoic acid > *o*-Benzenediol; and THMs' s is *p*-Hydroxybenzoic acid > 2-Hydroxy-*p*-aminoacetophenone > *m*-Benzenediol > *p*-Aminoacetophenone. ③ The substances that having the substituent group structure of *para* & *ortho* position are mostly format HAAs, and one's of having *meta* position are mostly format THMs. ④ On the benzene ring, hydroxyl group has the highest activity of forming DBPs, and the second is ketone group; amino-group is play a part of auxiliary forming *para*, *ortho* or *meta* position structure mainly; aldehyde and carboxyl group are inert function group; the function of methyl group is remain to be determined.

Key words: aromatic organic matter; chlorination activity; HAAs; THMs; chemical structure

发达国家饮用水水源受污染程度较轻, 氯化消毒副产物主要来源于水源中腐殖质类天然有机物, 氯化反应主要发生在其化学结构的活性部位^[1~4]. 我国大部分饮用水水源遭受不同程度的污染, 除天然有机物外, 普遍检出包括醇类、酮类、酚类、单环芳烃、多环芳烃在内的多种有机污染物^[5,6]. 针对这类有机污染物在氯化消毒中生成消毒副产物特性的研究较少, 其风险性尚不明确. 饮用水水源中许多有机污染物与腐殖质的活性部位有相似的化学结构, 在消毒过程中也有较大的生成消毒副产物的可能. 因此, 本文选择了几种与腐殖质的活性基团有相似化学结构, 又在水源水有机污染物中具有一定代表性

的芳香类化合物为受试物, 测定其氯化消毒副产物的生成量, 明确这几种芳香类有机污染物生成氯化消毒副产物的风险, 并通过有机物的官能团种类及其在苯环上的位置对生成特性的影响, 分析有机物化学结构与氯化消毒副产物生成特性的关系, 解释消毒副产物的生成机理.

本文侧重讨论受试物的卤乙酸和三卤甲烷生成特性及其与化学结构的关系.

收稿日期: 2005-06-16; 修订日期: 2005-09-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50238020); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140)

作者简介: 王小文(1958~), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制.

1 材料与方法

1.1 受试有机物的选取

由传统化学分析、热解分析以及光谱分析等非

降解技术等所获得的腐殖质结构碎片信息得知,腐殖质的主要官能团包括:羟基、酚羟基、醇羟基、羧基、羰基、间苯二酚结构等^[7].腐殖酸的模型结构见图1所示.

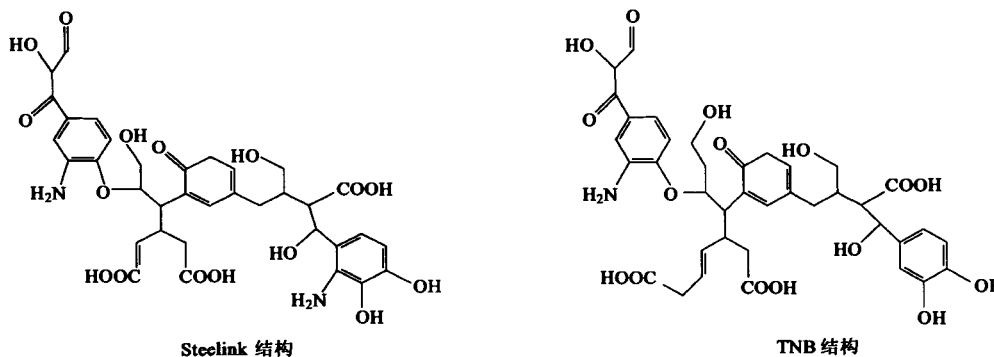


图1 腐殖酸的模型结构

Fig.1 Model structure of humic acid

此外,根据有关研究资料,腐殖质类前体物中的芳香类结构部位具有较高的卤代活性^[2];对羟基芳香族和二酮类等多种模拟化合物对氯仿形成的影响的试验研究表明,生成氯仿最有效的前体物质是含有2个间位—OH基或羰基的酚类、羧酸和酮类化合物,其中具有2个—OH基或羰基之间的活性空位碳原子是形成氯仿的最有效的活性点^[8].

综合考虑以上几方面的因素及试剂可获性,本研究选取间苯二酚、对羟基苯甲酸、4-氨基苯乙酮、2-羟基-4-氨基甲苯、邻苯二酚、对苯二甲醛、间苯二甲酸这7种芳香类有机物作为受试物,进行氯化试验.

1.2 所测消毒副产物的种类

本研究分别测定了卤乙酸和三卤甲烷的生成量.因试验水样是以分析纯或化学纯试剂加超纯水配制,无溴离子存在,故可测定出的三卤甲烷和卤乙酸的具体种类仅包括三氯甲烷、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸4种物质.

1.3 水样配制

取0.1g试验物质60℃恒温水浴12h充分溶解并自然冷却后,用0.45μm微孔滤膜(预先经超纯水充分煮洗)抽滤;将过滤液移入1000mL容量瓶定容,测定并记录溶液TOC(即DOC)浓度;4℃下避光保存,使用时稀释到试验所需浓度.

1.4 检测仪器与方法

TOC测定采用岛津公司TOC-VWP分析仪.三

卤甲烷和卤乙酸测定采用岛津公司GC-17A气相色谱仪,配有GC化学工作站(CLASS-GC10)、电子捕获检测器(ECD)及SPB-1701(30m×0.32mm×0.33μm)毛细管柱.卤乙酸测定采用微量萃取衍生化毛细管气相色谱法^[9];三卤甲烷测定采用GB/T17130-1997顶空进样气相色谱法.余氯测定采用DPD-硫酸亚铁铵滴定法.

1.5 试验方法

配制TOC为5mg/L水样2份,移入分别加有磷酸盐缓冲溶液(控制pH值为7.0±0.1)的250mL棕色细口磨口瓶,加入氯化剂浓度为30mg/L(以Cl₂计)的次氯酸钠溶液,恒温20℃进行平行氯化反应;在氯化反应分别进行到30min及24h时测定余氯量,并用硫代硫酸钠终止氯化反应(若30min氯化反应余氯量接近5mg/L,则向24h氯化反应水样补加10mg/L的氯化剂,以使24h氯化反应的余氯量仍不低于5mg/L);对终止氯化反应的水样进行预处理后,测定其消毒副产物浓度.

2 结果与分析

2.1 消毒副产物生成量

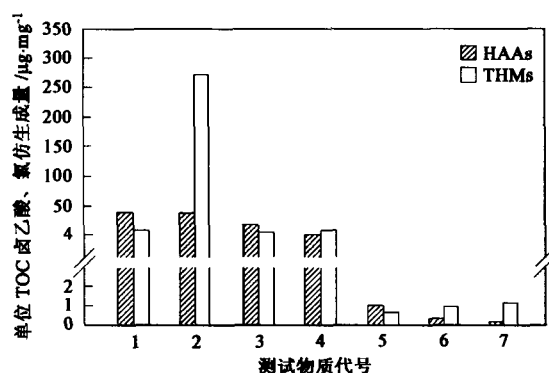
本试验研究共检测出一氯乙酸、三氯乙酸、三氯甲烷3种消毒副产物成分,二氯乙酸基本未检出.表1给出30min及24h氯化反应过程中,各试验物质所生成的消毒副产物种类及其相应的单位TOC生成量(DBPs/TOC).

表 1 消毒副产物生成种类及其单位 TOC 生成量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$
Table 1 Kinds & formation quantity per TOC of DBPs/ $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$

代号	试验物质	0.5h			24h		
		一氯乙酸	三氯乙酸	三卤甲烷	一氯乙酸	三氯乙酸	三卤甲烷
1	对羟基苯甲酸	0.54	36.53	11.36	1.35	415.74	13.27
2	间苯二酚	0.59	31.86	274.32	0.84	65.91	652.84
3	4-氨基苯乙酮	7.32	9.42	5.71	35.62	93.95	62.27
4	2-羟基-4-氨基甲苯	1.67	3.00	12.59	0.89	3.97	26.42
5	邻苯二酚	0.00	1.12	0.60	0.59	13.58	1.50
6	对苯二甲醛	0.00	0.22	0.99	0.00	1.03	1.48
7	间苯二甲酸	0.00	0.16	1.02	0.00	0.57	0.86

2.2 消毒副产物生成特性比较

图 2 给出 30min 氯化反应中,各试验物质单位 TOC 卤乙酸、三氯甲烷生成量的比较。

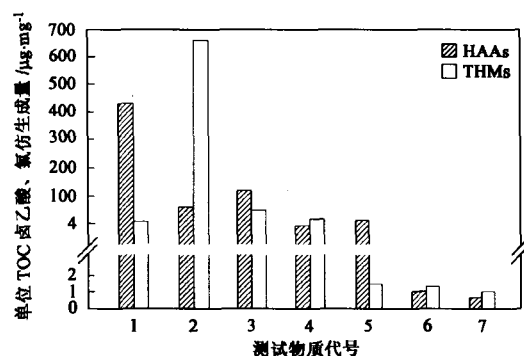


1. 对羟基苯甲酸;2. 间苯二酚;3. 4-氨基苯乙酮;4. 2-羟基-4-氨基甲苯;5. 邻苯二酚;6. 对苯二甲醛;7. 间苯二甲酸

图 2 30min 单位 TOC 卤乙酸、三氯甲烷生成量比较

Fig. 2 Comparison of formation quantity per TOC in 0.5h of HAAs with THMs

图 3 给出 24h 氯化反应中,各试验物质单位 TOC 的卤乙酸、三氯甲烷生成量的比较。



1. 对羟基苯甲酸;2. 间苯二酚;3. 4-氨基苯乙酮;4. 2-羟基-4-氨基甲苯;5. 邻苯二酚;6. 对苯二甲醛;7. 间苯二甲酸

图 3 24h 单位 TOC 卤乙酸、三氯甲烷生成量比较

Fig. 3 Comparison of formation quantity per TOC in 24h of HAAs with THMs

3 讨论

3.1 氯化消毒副产物生成量特性

根据表 1 结果,各试验物质的卤乙酸产物以三氯乙酸为主,且有少量一氯乙酸.随氯化反应时间的延长,消毒副产物的种类及生成量均有不同程度增加(仅 2-羟基-4-氨基甲苯的一氯乙酸生成量相反,其原因可能涉及产物转化)。

24h 氯化反应中,对羟基苯甲酸的卤乙酸总生成量最高,为 $417.09\mu\text{g}/\text{mg}$,间苯二甲酸最低,为 $0.57\mu\text{g}/\text{mg}$;间苯二酚的三氯甲烷生成量最高,为 $652.84\mu\text{g}/\text{mg}$,间苯二甲酸最低,为 $0.86\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

3.2 氯化消毒副产物生成特性比较

由图 2,图 3 的比较结果可以看出,各试验物质在 30min、24h 氯化反应中生成卤乙酸和三氯甲烷的差异性基本稳定.即:对羟基苯甲酸具有明显的生成卤乙酸特征,间苯二酚具有明显的生成三氯甲烷特征;4-氨基苯乙酮生成卤乙酸的能力大于三氯甲烷,邻苯二酚主要生成卤乙酸,2-羟基-4-氨基甲苯生成三氯甲烷的能力大于卤乙酸;而对苯二甲醛、间苯二甲酸这 2 种物质基本属于生成消毒副产物的惰性物质。

3.3 氯化消毒副产物生成速度分析

根据试验物质在 30min 氯化反应中生成的消毒副产物量占其 24h 生成量的百分比,可初步判断反应前期消毒副产物生成速度的特性.由于化学反应以分子为单位进行,采用单位摩尔 TOC 生成消毒副产物的摩尔比 (DBPs/TOC 单位: $\mu\text{mol}/\text{mmol}$) 来衡量氯化反应速度更为合理.表 2 给出以摩尔比为基础,各试验物质 30min 消毒副产物生成量占 24h 生成量的百分比。

表 2 表明,除间苯二酚外,单位 TOC 卤乙酸总生成量高的对羟基苯甲酸、4-氨基苯乙酮,包括以卤乙酸为主要产物的邻苯二酚,其 30min 卤乙酸生成

量占 24h 生成量的百分比均较低,说明氯化反应前期生成卤乙酸的速度较低,反应产物卤乙酸主要在反应的后期生成.根据 30min 氯化反应生成卤乙酸

量占 24h 生成量百分比的排序,可得主要生成卤乙酸物质的前期氯化反应速度排序为:间苯二酚>4-氨基苯乙酮>对羟基苯甲酸>邻苯二酚.

表 2 30min 消毒副产物生成量占 24h 生成量的百分比

Table 2 Percent of DBPs formation in 0.5h to the 24h

试验物质	卤乙酸总生成量 / $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$		0.5h 总生成量 占 24h 百分比 /%	三卤甲烷生成量 / $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$		0.5h 总生成量 占 24h 百分比 /%
	0.5h	24h		0.5h	24h	
邻苯二酚	0.15	1.97	7.6	0.11	0.29	37.9
对羟基苯甲酸	6.32	70.58	9.0	2.62	3.04	86.2
4-氨基苯乙酮	3.65	25.69	14.2	1.06	11.44	9.3
对苯二甲醛	0.036	0.17	21.2	0.22	0.32	68.8
间苯二甲酸	0.033	0.12	27.5	0.28	0.24	116.7
间苯二酚	4.43	9.06	48.9	50.60	120.12	42.1
2-羟基-4-氨基甲苯	0.89	0.83	107.2	2.71	5.41	50.1

与生成卤乙酸的氯化反应速度特性相反,对羟基苯甲酸、2-羟基-4-氨基甲苯、对苯二甲醛、间苯二甲酸等单位 TOC 三氯甲烷生成量相对较低的物质,其 30min 三氯甲烷生成量占 24h 生成量的比例却相对较高.说明这些物质仅在氯化反应的前期生成少量三氯甲烷,反应后期基本不再生成新的三卤甲烷产物.由于各试验物质生成三氯甲烷活性的不同,导致 24h 单位 TOC 三氯甲烷生成量差异悬殊.同理,以 30min 氯化反应生成三卤甲烷量占 24h 生成量百

分比的排序,可得主要生成三卤甲烷物质的前期氯化反应速度排序为:对羟基苯甲酸>2-羟基-4-氨基甲苯>间苯二酚>4-氨基苯乙酮.

此外,由表 2 还可看出,间苯二酚的 30min 卤乙酸及三氯甲烷生成量占 24h 生成量的比例均比较高,说明该物质具有相当高的生成氯化消毒副产物的速度.

3.4 卤乙酸、三氯甲烷生成特性与化学结构关系

表 4 给出试验物质结构与其 24h 卤乙酸、三氯

表 3 试验物质分子式、化学结构及 24h 卤乙酸、三氯甲烷生成特性

Table 3 Molecular formula, chemical structure and formation characteristics in 24h of HAAs and THMs for test matters

试验物质	分子式	分子结构	卤乙酸 / $\mu\text{mol}\cdot\text{mmol}^{-1}$	三氯甲烷 / $\mu\text{mol}\cdot\text{mmol}^{-1}$	卤乙酸占消毒副产物 百分比 /%
对羟基苯甲酸	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$		70.58	3.04	95.9
邻苯二酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$		1.97	0.29	87.2
4-氨基苯乙酮	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$		25.69	11.44	69.2
对苯二甲醛	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$		0.17	0.32	34.7
间苯二甲酸	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$		0.12	0.24	33.3
2-羟基-4-氨基甲苯	$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$		0.83	5.41	13.3
间苯二酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$		9.06	120.12	7.4

甲烷生成特性的对应关系.表中各化合物次序按生成卤乙酸占总消毒副产物(卤乙酸与三氯甲烷之和)的比重大小进行排序.

比较表3中试验物质化学结构与其卤乙酸占消毒副产物百分比高低的对应关系,明显可以看出:对羟基苯甲酸、邻苯二酚、4-氨基苯乙酮、对苯二甲醛这4种具有对位或邻位取代基结构的试验物质,均具有较高的卤乙酸生成活性;而间苯二酚、2-羟基-4-氨基甲苯、间苯二甲酸这3种具有间位取代基结构的物质,则具有较高的三氯甲烷生成活性.2类消毒副产物在前体物化学结构上的这种明显差异性,揭示氯化反应有可能沿不同的反应途径,以不同的机理生成不同的氯化产物.

同理,以卤乙酸占消毒副产物百分比的高低衡量不同取代基官能团对消毒副产物生成活性的影响,则根据表3不难看出,苯环上具有对位或邻位羟基官能团的物质生成卤乙酸的活性最高,对位酮基官能团次之;间位羟基官能团生成三卤甲烷的活性最高;氨基官能团主要起与其它活性官能团形成对位、邻位或间位结构的辅助作用;醛基和羧基官能团是生成消毒副产物的惰性官能团;甲基官能团的作用有待深入考察.

此外,综合消毒副产物生成种类、生成量、生成速度特性以及卤乙酸所占百分比的讨论结果,试验物质的卤乙酸生成活性排序为:对羟基苯甲酸>4-氨基苯乙酮>邻苯二酚>间苯二酚>2-羟基-4-氨基甲苯>对苯二甲醛≈间苯二甲酸;其三卤甲烷的生成活性排序为:间苯二酚>4-氨基苯乙酮>2-羟基-4-氨基甲苯>对羟基苯甲酸>邻苯二酚≈对苯二甲醛≈间苯二甲酸.

4 结论

(1)试验物质的卤乙酸产物以三氯乙酸为主,且有少量的一氯乙酸;对羟基苯甲酸的卤乙酸总生成量最高,为417.09 μg/mg,间苯二甲酸最低,为0.57 μg/mg;间苯二酚的三氯甲烷生成量最高,为652.84 μg/mg,间苯二甲酸最低,为0.86 μg/mg.

(2)试验物质的卤乙酸生成活性排序为:对羟基苯甲酸>4-氨基苯乙酮>邻苯二酚>间苯二酚>2-

羟基-4-氨基甲苯>对苯二甲醛≈间苯二甲酸;其三卤甲烷的生成活性排序为:间苯二酚>4-氨基苯乙酮>2-羟基-4-氨基甲苯>对羟基苯甲酸>邻苯二酚≈对苯二甲醛≈间苯二甲酸.

(3)主要生成卤乙酸物质的前期氯化反应速度排序为:间苯二酚>4-氨基苯乙酮>对羟基苯甲酸>邻苯二酚;主要生成三卤甲烷物质的前期氯化反应速度排序为:对羟基苯甲酸>2-羟基-4-氨基甲苯>间苯二酚>4-氨基苯乙酮.

(4)苯环上具有对位或邻位取代基结构的试验物质是生成卤乙酸的高活性物质;而具有间位取代基结构者则为生成三卤甲烷的高活性物质.

(5)苯环上的羟基官能团生成消毒副产物的活性最高,酮基官能团次之,氨基官能团主要起到与其它活性官能团形成对位、邻位或间位结构的辅助作用;醛基和羧基官能团为惰性官能团;甲基官能团的作用有待深入考察.

参考文献:

- [1] Pomes Michael L, Green W Reed, Thurman E Michael, *et al.* DBP formation potential of aquatic humic substances [J]. Journal American Water Works Association, 1999, 91(1): 103~115.
- [2] W Wells W. The relationship between disinfection by-product formation and structural characteristics of humic substances in chlorination [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(6): 2845~2852.
- [3] Kim, Junsung, Chung Yong, *et al.* Chlorination by-products in surface water treatment process [J]. Desalination, 2003, 151(1): 1~9.
- [4] 潘金芳, 张大年, 前田. 腐植酸氯化过程中三氯甲烷生成的基础研究 [J]. 环境科学, 1996, 17(3), 31~36.
- [5] 田怀军, 吴德生, 黎源倩, 等. 某市饮用水源水、出厂水中有机污染物 GC/MS 定性分析 [J]. 现代预防医学, 1999, 26(3): 133~136(251).
- [6] 黄瑾辉, 刘萍, 曾光明, 等. 饮用水中微量有机污染物质的 GC/MS 分析 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2004, 31(5): 36~40.
- [7] [芬]M. 霍夫里特, [德]A. 斯泰因比歇尔. 生物高分子(1) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 294~304.
- [8] 黄君礼, 窦广中, 杨滨生. 水中腐殖酸等前驱物对三氯甲烷形成的影响 [J]. 环境化学, 1987, 6(5): 14~22.
- [9] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理 [M]. 北京: 建筑工业出版社, 1999. 32~35.