

典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究

王超¹, 胡洪营¹, 王丽莎¹, 田杰¹, 藤江幸一²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 日本丰桥技术科学大学生态工程系, 日本国)

摘要: 污水再生利用是解决我国城市水资源短缺的有效途径, 消毒是保证再生水水质安全的必要措施。氯消毒可以有效杀灭病原微生物, 但同时也会生成各种具有毒性和“三致”效应的消毒副产物。由于含氮有机物是污水氯消毒副产物的一类重要前体物, 故选取 20 种基本氨基酸为研究对象, 考察了它们经氯消毒后生成三氯甲烷、卤乙酸、卤乙腈、三氯硝基甲烷、1, 1 - 二氯 - 2 - 丙酮和 1, 1, 1 - 三氯 - 2 - 丙酮的潜能。结果表明, 各种氨基酸的消毒副产物生成潜能与它们的 R 基结构密切相关, 其中 R 基上带有活性苯环的色氨酸和酪氨酸均表现出了较高的三氯甲烷、卤乙酸和卤乙腈生成潜能。

关键词: 污水再生利用; 氯化消毒副产物; 生成潜能; 氨基酸

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2006)15 - 0009 - 04

Chlorination Byproducts Formation Potentials of Typical Nitrogenous Organic Compounds

WANG Chao¹, HU Hong-ying¹, WANG Li-sha¹, TIAN Jie¹, Koichi Fujie²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan)

Abstract: Wastewater reuse is an effective solution to mitigate water shortage problems in urban areas, and disinfection is necessary to ensure the quality of the reclaimed water. Although chlorine has been widely used to kill pathogenic organisms, it produces disinfection byproducts that contain toxicity, mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity. Nitrogenous organic compounds are important disinfection byproduct precursors. The formation potentials of chloroform, haloacetic acids, halacetonitriles, chloropicrin, 1, 1-Dichloropropanone, and 1, 1, 1-Trichloropropanone during the chlorination of 20 elementary amino acids were studied. The results show that the formation potentials of the disinfection byproducts of the amino acids are related with their -R structures. Tryptophan and tyrosine with active phenyl in their -R structures have high formation potentials of chloroform, haloacetic acids and halacetonitriles.

Key words: wastewater reclamation and reuse; chlorination byproducts; formation potential; amino acid

基金项目: NFSC - JST 重大国际合作项目 (20510076); 国家自然科学基金资助项目 (20277025)

目前,关于氯消毒的研究主要集中于饮用水,而有关污水氯消毒的研究很少。与饮用水相比,污水中的有机物种类更多,浓度也更高,使得消毒副产物的生成情况更加复杂。作为污水中一类重要的有机物,含氮有机物因具有需氯量高、生成的中间产物能降低消毒效力、可形成各种消毒副产物等特点而受到广泛关注^[1-3]。

在已经确定的 500 多种消毒副产物中,三卤甲烷和卤乙酸是研究最多的两类消毒副产物^[4,5],卤乙腈则是继三卤甲烷和卤乙酸后的第三大类消毒副产物^[6],它们对哺乳动物的细胞具有遗传毒性^[7],而且二氯乙腈和三氯乙腈还具有潜在致畸危害。但是我国目前并没有把卤乙腈列入相关规范,并且对各种卤乙腈的监测数据也较少。此外,卤代硝基甲烷和卤代酮由于其潜在的毒性影响,已被美国 EPA 列为消毒副产物调查中优先考虑的对象^[8]。

因此,选取污水中典型的含氮有机物作为研究对象,考察了经氯消毒后三氯甲烷、卤乙酸、卤乙腈、三氯硝基甲烷和氯代丙酮的生成情况,并分析了副产物的生成与典型含氮有机物结构之间的关系,以便为污水消毒副产物控制提供一定的理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 典型含氮有机物

氨基酸、多肽和蛋白质是污水中常见的含氮有机物,其中多肽和蛋白质的氯消毒副产物生成情况与它们的单体氨基酸关系密切,故选取了 20 种基本氨基酸为研究对象,它们是甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、天冬酰胺、谷氨酸、谷氨酰胺、赖氨酸、精氨酸、脯氨酸、组氨酸、半胱氨酸、甲硫氨酸、苏氨酸、丝氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸。试验时,将上述氨基酸配成 0.3 mmol/L 的溶液。

1.2 消毒方法

氯消毒剂采用次氯酸钠(分析纯)溶液,使用时将其稀释到有效氯含量为 7.5 g/L,并置于棕色试剂瓶中在 4℃ 下避光保存,试验前测定实际有效氯含量后立即使用。

取约 280 mL 现配的氨基酸溶液于具塞玻璃瓶内(瓶塞带聚四氟乙烯膜,体积约 303 mL),加入 pH 为 7 的缓冲溶液(氢氧化钠浓度为 11.7 g/L,磷酸二氢钾浓度为 68.1 g/L)4~8 mL 使各种氨基酸溶液的 pH 值在 7.0±0.2 的范围;向瓶中加入次氯酸钠溶液约 15 mL,使有效氯/氨基酸(物质的量之比)值

约为 18,然后将反应瓶置于 20℃ 恒温培养箱中避光静置反应 72 h。

反应结束后测定剩余总氯。取出 25 mL 反应液于比色管内,投加固体亚硫酸钠进行脱氯后测定卤乙酸^[9];其余反应液投加固体氯化铵进行脱氯后^[10],再投加 7.6~9.6 g 磷酸二氢钾和 0.0462 g 磷酸氢二钠固体将反应液的 pH 值调到 4.8~5.5,然后进行三氯甲烷、卤乙腈、三氯硝基甲烷和氯代丙酮的测定。同一样品平行测定 3 次。

1.3 分析项目及方法

pH: pH 电极法;总氯: H93711 型游离氯、总氯离子浓度比色计;各种消毒副产物参考 EPA 的标准方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 氨基酸的三氯甲烷生成潜能

在试验条件下,20 种氨基酸的三氯甲烷生成潜能情况如图 1 所示。

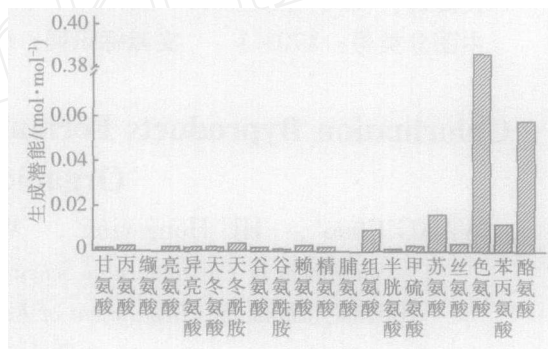


图 1 20 种氨基酸的三氯甲烷生成潜能

Fig 1 Chloroform formation potentials of 20 amino acids

从图 1 可以看出,色氨酸的三氯甲烷生成潜能最大,高达 0.387 mol/mol;酪氨酸也表现出了较高的三氯甲烷生成潜能,但是仅为色氨酸生成潜能的 15%。色氨酸和酪氨酸的 R 基都带有一个反应活性较高的苯环,初步推断三氯甲烷的生成可能是氯同苯环反应,导致苯环断裂进而水解的结果。苯丙氨酸的 R 基带有一个反应活性不高的苯环,同氯不易发生反应,所以没有表现出很高的三氯甲烷生成潜能。

甘氨酸、缬氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、脯氨酸、半胱氨酸的三氯甲烷生成潜能最小,这与 Hureiki L 和 Morris J C 等人的研究结果相一致。

2.2 氨基酸的卤乙酸生成潜能

20 种氨基酸经氯消毒后的卤乙酸生成情况如

图 2所示。

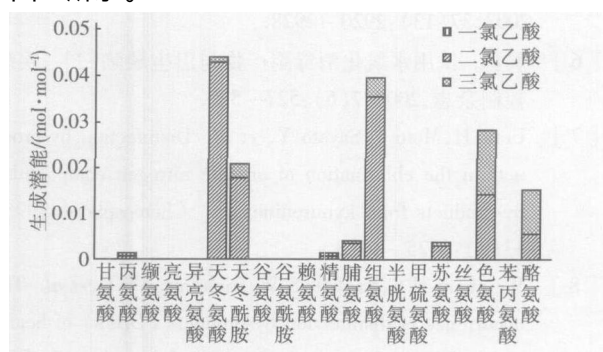


图 2 20种氨基酸的卤乙酸生成潜能

Fig 2 Habacetic acids formation potentials of 20 amino acids

由图 2可以看出,天冬氨酸、天冬酰胺、组氨酸、色氨酸和酪氨酸表现出了很高的卤乙酸生成潜能,其中天冬氨酸、天冬酰胺和组氨酸的卤乙酸消毒副产物以二氯乙酸为主,酪氨酸的以三氯乙酸为主,对于色氨酸而言则两种消毒副产物的生成量基本相同。Hureiki报道了天冬氨酸经氯消毒后生成二氯乙酸和三氯乙酸的路径,并指出天冬氨酸之所以能够生成二氯乙酸和三氯乙酸,是它的 R 基中同羧基相连的 $-\text{CH}_2-$ 贡献的结果。比较上述 5 种氨基酸的结构式可知它们的 R 基有一个共同的特征,即反应活性比较大的基团直接与 $-\text{CH}_2-$ 相连,由此可以推测,这 5 种氨基酸表现出的高卤乙酸生成潜能与它们的 R 基结构特征有关。

另外,在这 20 种氨基酸的消毒副产物中都没有检测到一氯乙酸,原因可能是没有生成或者生成量太少没有达到检测限^[11]。实际上在饮用水和污水消毒的副产物分析中,一氯乙酸也经常检测不到^[12]。

2.3 氨基酸的卤乙腈生成潜能

20 种氨基酸经氯消毒后的卤乙腈生成潜能如图 3 所示。

从图 3 可以看出,卤乙腈的生成物以二氯乙腈为主,这与 Ueno 等人的报道一致。天冬酰胺的卤乙腈生成潜能最高(为 0.027 mol/mol),但其值远小于 20 种氨基酸的最高三氯甲烷和卤乙酸生成潜能。这说明,虽然含氮有机物是卤乙腈的重要前体物^[13],但是氨基酸经氯消毒后的卤乙腈生成量少于三氯甲烷和卤乙酸,这同实际饮用水消毒副产物的比例关系一致^[6]。另外,天冬氨酸、谷氨酸、谷氨酰

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卤乙腈生成潜能也都比较高。

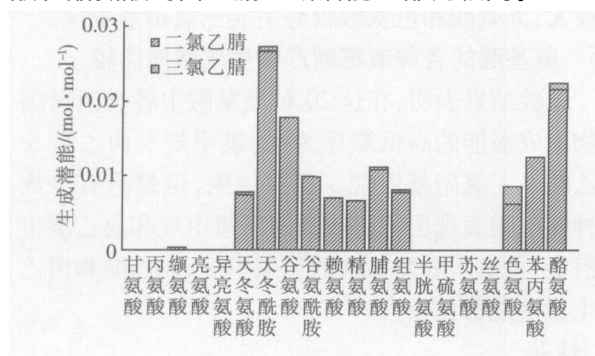


图 3 20种氨基酸的卤乙腈生成潜能

Fig 3 Habacetonitriles formation potentials of 20 amino acids

色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸的卤乙腈生成潜能高低同三氯甲烷和卤乙酸的情况有显著区别,三者中酪氨酸表现出了最高的卤乙腈生成潜能,而色氨酸的生成潜能最低。在 Ueno 的报道中^[7],苯丙氨酸表现出了比酪氨酸和色氨酸都要高的卤乙腈生成潜能,这个现象根据三种氨基酸的分子结构难于进行解释。卤乙腈稳定性较差,易于水解^[14],在反应的最初阶段有可能是色氨酸生成了大量的卤乙腈,但是随后又被水解而生成了卤乙酸^[14],不过这还有待于进一步的考察。

2.4 氨基酸的其他三种消毒副产物生成潜能

三氯硝基甲烷、1,1-二氯-2-丙酮和 1,1,1-三氯-2-丙酮等 3 种消毒副产物的生成情况如图 4 所示。

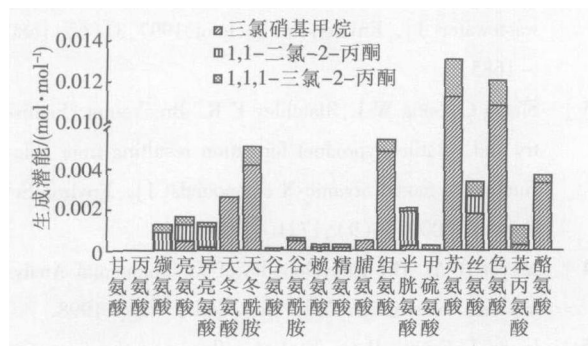


图 4 其他三种消毒副产物生成潜能

Fig 4 Chlropicrin, 1,1-Dichloropropanone and 1,1,1-Trichloropropanone formation potentials of 20 amino acids

三氯硝基甲烷、1,1-二氯-2-丙酮和 1,1,1-三氯-2-丙酮都属于挥发性的消毒副产物,它们

在总消毒副产物中所占比例远小于前三类消毒副产物,其中三氯硝基甲烷在这三种消毒副产物中生成量最大,苏氨酸和色氨酸较易生成三氯硝基甲烷。

2.5 氨基酸的各种消毒副产物生成潜能比较

试验结果表明,在这 20 种氨基酸中各类消毒副产物生成潜能的高低顺序为:三氯甲烷①卤乙酸①卤乙腈①三氯硝基甲烷①氯代丙酮,但是只有少数几种氨基酸表现出了比较高的三氯甲烷和卤乙酸生成潜能;色氨酸和酪氨酸的三氯甲烷、卤乙酸和卤乙腈生成潜能都比较大。

3 结论

20 种氨基酸的氯化消毒副产物中,三氯甲烷和氯代卤乙酸的生成量最大,其次是卤乙腈和三氯硝基甲烷,氯代丙酮的生成量较小。

各种氨基酸的卤乙酸生成物中,以二氯乙酸和三氯乙酸为主;卤乙腈生成物中以二氯乙腈为主。

R 基上带有活性苯环的色氨酸和酪氨酸都表现出了比较高的三氯甲烷、卤乙酸和卤乙腈生成潜能,说明各种氨基酸消毒副产物的生成情况与它们的 R 基结构密切相关。

参考文献:

- [1] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment system [J]. Water Res, 1999, 33 (14): 3063 - 3082
- [2] Conyers B, Scully F E. Chloramines V: products and implications of the chlorination of lysine in municipal wastewater [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (6): 1680 - 1685
- [3] Shang C, Gong W L, Blatchley E R. Breakpoint chemistry and volatile byproduct formation resulting from chlorination of model organic-N compounds [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34 (9): 1721 - 1728
- [4] Meyer R A. The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation [M]. New York: Wiley, 1998
- [5] Liang L, Singer P C. Factors influencing the formation and relative distribution of halacetic acids and trihalomethanes in drinking water [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37 (13): 2920 - 2928
- [6] 吴源. 饮用水氯化消毒副产物与出生缺陷 [J]. 疾病控制杂志, 2003, 7 (6): 527 - 530
- [7] Ueno H, Moto T, Sayato Y, et al. Disinfection byproducts in the chlorination of organic nitrogen compounds: byproducts from kynurenine [J]. Chemosphere, 1996, 33 (8): 1425 - 1433
- [8] Weinberg H S, Krasner S W, Richardson S D, et al. The occurrence of disinfection byproducts (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study [R]. EPA/600/R-02/068, 2002
- [9] USEPA552.3, Determination of Halacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection [S].
- [10] USEPA551.1, Determination of Chlorination Disinfection Byproducts, Chlorination Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection [S].
- [11] 刘文君, 贺北平, 曹莉莉, 等. 饮用水中消毒副产物卤乙酸 (HAA s) 测定方法研究 [J]. 给水排水, 2004, 30 (8): 38 - 41
- [12] 金维荣, 姜颖, 戎卫革, 等. 饮用水加氯消毒副产物 (三卤甲烷和卤乙酸) 研究 [J]. 净化技术, 1997, 60 (2): 9 - 14
- [13] Reckhow D A, Platt T L, MacNeill A L, et al. Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters [J]. Journal of Water Supply: Research & Technology - AQUA, 2001, 50 (1): 1 - 13
- [14] Glezer V, Harris B, Tal N, et al. Hydrolysis of halacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products [J]. Water Res, 1999, 33 (8): 1938 - 1948

作者简介: 王超 (1982 -), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向为污水再生利用。

电话: (010) 62777823

E-mail: wang-chao04@mails.tsinghua.edu.cn

责任作者: 胡洪营

收稿日期: 2006-04-04