

饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的质量浓度分布

高乃云¹, 赵璐², 楚文海¹

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 中国船舶科学研究中心上海分部, 上海 200011)

摘要: 调查了采用预氯化消毒工艺的某自来水厂不同工艺单元出水(沉淀出水、过滤出水和出厂水)中3种典型含氮消毒副产物(N-DBPs)卤乙腈(HANs): 二氯乙腈(DCAN)、溴氯乙腈(BCAN)、二溴乙腈(DBAN)的质量浓度随季节变化关系。研究发现, 三种 HANs 的质量浓度水平在夏季和初秋时节最高, BCAN 与 DBAN 的质量浓度还受到原水中 Br^- 质量浓度的影响。沉淀和过滤出水中 DCAN 质量浓度与溶解性有机氮 DON 值存在明显的线性关系(沉淀水: $R^2 = 0.893$; 过滤水: $R^2 = 0.892$), 与 DOC 值之间的线性关系并不明显。BCAN、DBAN 质量浓度与 DON 之间的线性关系较弱, 与 DOC 之间未存在明显的线性关系。咸潮期 HANs 的溴分布系数相对较高, 对咸潮期溴代 N-DBPs 的控制应引起重视。

关键词: 含氮消毒副产物; 卤乙腈; 质量浓度分布; 溶解性有机氮; 溴分布系数

中图分类号: X132

文献标识码: A

Concentration Distribution of Typical Nitrogenous Disinfection By-products HANs in Drinking Water

GAO Naiyun¹ ZHAO Lu² CHU Wenhai¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Branch, China Ship Scientific Research Center, Shanghai 200011, China)

Abstract: The concentration distributions of three kinds of typical nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) haloacetonitriles (HANs): dichloroacetonitrile (DCAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), dibromoacetonitrile (DBAN) in water after sedimentation, filtration and finished water with the seasons were surveyed. The results show that 3 HANs levels maximized in summer and early autumn, and the concentrations of DBAN and BCAN were influenced by the concentration variation of Br^- in raw water. Significant linear

relationships between raw water DON and DCAN concentration in water after sedimentation and filtration were found (water after sedimentation: $R^2 = 0.893$; water after filtration: $R^2 = 0.892$); while no obvious liner relationship between DCAN concentration and raw water DOC was obtained. The linear relationships between BCAN concentration and raw water DON, DBAN concentration and raw water DON were weaker relatively, and relationships between their concentrations and DOC were not obvious. Bromine distribution coefficient (n_{Br}) of HANs was higher in the saltwater tide period. The control of brominated N-DBPs in this period should be taken seriously.

Key words: nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs); haloacetonitriles (HANs); concentration distribution; dissolved organic nitrogen (DON); bromine distribution coefficient (n_{Br})

自1974年Rook^[1]发现饮用水加氯消毒可以产生三卤甲烷(THMs)后, 人们对消毒副产物(DBPs)进行了大量研究。近年来研究发现, 替代消毒剂的单独或联合使用会衍生出更多种类的DBPs, 其中以含氮消毒副产物(N-DBPs)最为突出^[2]。

卤乙腈(HANs)是N-DBPs中的研究热点之一, 具有较强的慢性细胞毒性和急性遗传毒性, 比卤乙酸(HAAs)的毒性还要强^[3]。目前通过饮用水消毒前后的识别和定量, 被确认为饮用水N-DBPs的HANs共包括10种物质^[4]: 一氯乙腈(MCAN)、二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、一溴乙腈(MBAN)、一碘乙腈(MIAN)、一溴二氯乙腈(BDCAN)、二溴一氯硝基甲烷(DBCAN)、二溴乙腈(DBAN)、溴氯乙腈(BCAN)和三溴乙腈(TBAN), 如图1所示。在加氯消毒后的实际自来水中, 常以

收稿日期: 2010-11-15

基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-004); 国家自然科学基金(50878163; 51108327); 中国博士后科学基金(PCRRY11015); 国家“八六三”高技术研究发展计划(2008AA06A412)

第一作者: 高乃云(1949—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士。主要研究方向为水处理技术及建筑给排水技术。

E-mail: gaonaiyun@sina.com

通讯作者: 楚文海(1983—), 男, 讲师, 工学博士。主要研究方向为饮用水安全保障技术。E-mail: iworldwater@tongji.edu.cn

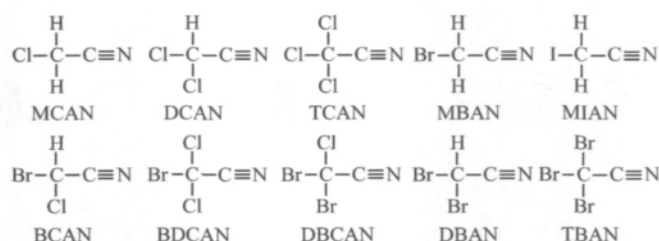


图 1 10 种 HANs 分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of 10 HANs

DCAN 的质量浓度最高, 其次为 BCAN 和 DBAN.

本文调查研究了采用预氯化消毒工艺的自来水厂(A 水厂)不同工艺单元出水(沉淀出水、过滤出水 and 出厂水)中三种最为典型的 HANs(DCAN、BCAN 和 DBAN)的质量浓度随季节变化关系, 并寻找 HANs 质量浓度与溶解性有机碳(DOC)、溶解性有机氮(DON)等前体物指示性指标的关系, 以期建立 HANs 质量浓度预测模型, 为后续 HANs 生成影响因素和路径研究提供实际数据支撑.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

包含 DCAN、BCAN、DBAN 等 4 种 HANs 的 EPA551B 卤代挥发性有机物混标为美国 Sigma-Aldrich 公司产品. 实验用水(除水样外)为 Millipore Milli-Q system 制备的超纯水(电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 取样方法

分别于春、夏、秋、冬四个季节对上海市 A 水厂的原水、沉淀出水、过滤出水 and 出厂水进行了取样. 其中, 原水取至加氯前的原水输送管道; 沉淀出水取至沉淀池末端; 过滤出水取至后氯化前进入清水池的输送管道; 出厂水取至清水池出水. 将需要带回实验室分析的水样放置于 5 L 的棕色玻璃瓶和 40 mL 带有聚四氟乙烯衬垫的安培瓶中, 向部分用于测定 HANs 的水样中投加适量抗坏血酸以消除余氯来终止氯化反应, 并投加适量冰醋酸以将水样调至弱酸性($\text{pH} = 5$ 左右)^[5].

1.3 分析方法

HANs 的分析方法采用吹扫捕集(P&T)仪进行富集, 通过气相色谱质谱联用仪(GC/MS)进行测定. P&T 仪运行条件如下: 样品温度为 40°C , 吹扫气体流量为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 预热时间和吹扫时间分别为 5 min 和 11 min, 预热时捕集管温度为 20°C ;

脱附预热温度为 180°C , 脱附时间为 2 min, 脱附时捕集管温度为 190°C . GC/MS 运行条件如下: 载气流量控制方式为压力控制, 柱头压为 65.7 kPa, 总流量为 $31.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, MS 检测器温度为 250°C , 离子源为 EI 源, 电子能量为 70 eV, 扫描质量范围为 30~200 $\text{m} \cdot \text{z}^{-1}$. 具体测定方法详见文献[5].

2 结果与讨论

2.1 DCAN

图 2 为黄浦江原水经 A 水厂预氯化 and 常规工艺处理后的沉淀出水、过滤出水 and 出厂水中的 N-DBP-DCAN 质量浓度随季节的分布. 由图中可见, 2008 年 6 月至 2010 年 2 月, DCAN 在该水厂的沉淀出水、过滤出水 and 出厂水中都有检出. 2008 年 7 月至 9 月以及 2009 年 5 月和 7 月, 沉淀出水、过滤出水 and 出厂水中的 DCAN 质量浓度相对较高, 即夏季和初秋时节黄浦江原水经预氯化 and 后氯化后生成的 DCAN 产率最高. 沉淀出水、过滤出水 and 出厂水中 DCAN 的最高质量浓度出现在 09 年 7 月份, 分别为

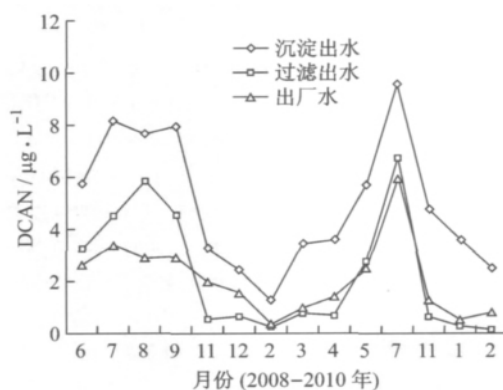


图 2 沉淀和过滤出水以及出厂水中 DCAN 质量浓度随季节的分布

Fig. 2 Concentration distribution of DCAN in water after sedimentation, filtration and finished water with the seasons

9.57、6.69 和 5.97 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;最低质量浓度出现在 09 年 2 月份,分别为 1.26、0.24 和 0.36 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,由图 2 可以看出,过滤出水中 DCAN 质量浓度明显低于沉淀出水中的 DCAN 质量浓度。虽然 DCAN 易于水解^[6],但是沉淀出水经过砂滤工艺所需的时间较短(< 1 h),DCAN 水解和进一步生成皆可以忽略,因而可以初步判断过滤对沉淀出水中的 DCAN 有一定的去除效果。

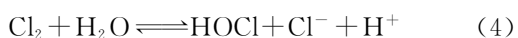
图 3 所示分别为 2008 年 6 月至 2010 年 2 月期间 14 个月份沉淀和过滤出水以及出厂水中 DCAN 质量浓度与原水 DON 和 DOC 值之间的线性关系。由该图可以看出,沉淀和过滤出水中 DCAN 质量浓度与 DON 值存在更加明显的线性关系(沉淀水: $R^2 = 0.893$;过滤水: $R^2 = 0.892$);另外,DCAN 质量浓度与 DOC 值之间的线性关系并不明显。根据式(1)~(3),通过测定原水中 DON 值可以粗略预测水厂沉淀出水、过滤出水和出厂水中 DCAN 的质量浓度。

$$\text{沉淀出水: } \rho_{\text{DCAN}} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 28.57 \times \rho_{\text{DON}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) - 0.71 (R^2 = 0.893) \quad (1)$$

$$\text{过滤出水: } \rho_{\text{DCAN}} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 26.32 \times \rho_{\text{DON}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) - 2.95 (R^2 = 0.892) \quad (2)$$

$$\text{出厂水: } \rho_{\text{DCAN}} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 18.2 \times \rho_{\text{DON}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) - 1.51 (R^2 = 0.756) \quad (3)$$

2.2 BCAN



调查发现,黄浦江原水经 A 水厂预氯化 and 常规工艺处理后的沉淀出水、过滤出水和出厂水中 N-DBP-BCAN 质量浓度随季节而变化。各月份沉淀水中 BCAN 的质量浓度普遍最高,且在某些月份沉淀和过滤出水中的 BCAN 质量浓度相差较大,说明过滤对 BCAN 有一定的去除潜力。2008 年 6 月至 2010 年 2 月,即夏季和初秋时节黄浦江原水经预氯化 and 后氯化后生成的 BCAN 产率较高,DCAN 也有上述类似的规律。这可能是由于在夏秋季节黄浦江原水中具有较高的 N-DBPs 前体物即 DON 化合物所致。

然而,与 DCAN 随季节变化规律不同的是,在 2009 年 2、3 月份和 11 月份,A 水厂的沉淀出水、过滤出水和出厂水中都检出相对较高质量浓度的 BCAN。这可能是受到黄浦江原水中 Br^- 质量浓度的影响所致,即 2009 年 2、3 月份和 11 月份黄浦江水中的 Br^- 质量浓度可能相对较高(2009 年 2 月和 11

月海水入侵长江口,长江入海之前的最后一条支流黄浦江可能受到轻微的影响),从而导致相对较多的次溴酸(HOBr)生成,见式(4)~(5),部分 DCAN 的前体物与 HOBr 反应将会生成 BCAN 和 DBAN。

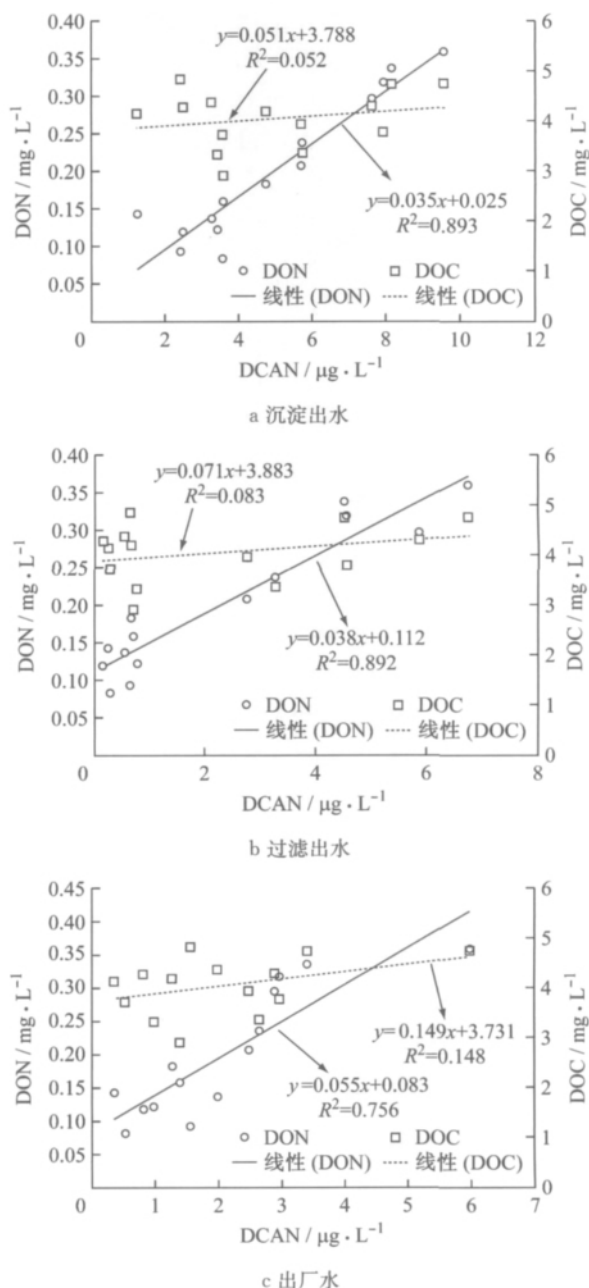


图3 沉淀和过滤出水以及出厂水中 DCAN 质量浓度与原水 DON 和 DOC 值之间的线性关系

Fig.3 Linear relationships between DCAN concentration and raw water DON, and DCAN concentration and raw water DOC, in water after sedimentation, filtration and finished water

线性拟合 2008 年 6 月至 2010 年 2 月期间 14 个月份沉淀出水、过滤出水和出厂水中 BCAN 质量浓度与原水 DON 和 DOC 值之间的关系,发现 BCAN

与 DON 存在一定的线性关系(沉淀出水: $R^2 = 0.553$; 过滤出水: $R^2 = 0.538$; 出厂水: $R^2 = 0.397$), 但是相对 DCAN, BCAN 质量浓度与 DON 之间的线性关系较弱. 另外, 与 DCAN 相同, BCAN 与 DOC 之间未存在明显的线性关系, 这间接说明了 Br^- 对 BCAN 的质量浓度变化有较大影响.

2.3 DBAN

针对 DBAN 的质量浓度分布调查发现, 不同于 DCAN 和 BCAN, 过滤对 DBAN 的去除效果较差. 与 BCAN 相同, 除了夏季和初秋时节黄浦江原水经预氯化化和后氯化后生成的 DBAN 产率较高之外, 在 2009 年 2、3 月份和 11 月份, 该水厂的沉淀、过滤和出厂水中都检出了相对较高质量浓度的 DBAN. 同 BCAN 推测相同, 造成上述现象的原因可能是 2009 年 2、3 月份和 11 月份黄浦江原水中 Br^- 质量浓度相对较高所致. 另外还可以发现, 由于 2008 年 12 月份和 2010 年 1、2 月份沉淀水中的 DBAN 质量浓度较低, 导致过滤和出厂水中均未检测出 DBAN.

此外, 相对 DCAN, 沉淀、过滤和出厂水中的 DBAN 质量浓度与 DON 皆存在较弱的线性关系, 从而间接说明 Br^- 对 DBAN 的质量浓度变化有一定影响. 而与其他 N-DBPs 相同, DBAN 质量浓度与 DOC 之间未存在明显的线性关系.

2.4 HANs 的溴分布系数 n_{Br}

大量 HANs 质量浓度分布调查研究发现^[7-8], 在已发现的 N-DBPs-HANs 中, 饮用水中二卤代 HANs(DCAN、BCAN 和 DBAN)的质量浓度相对较高, 占有绝大部分, 而一卤代和三卤代的 HANs(MCAN、MBAN、TCAN 等)含量非常低^[9], 本文研究结果也体现出这种规律. 因此, 本文主要通过 DCAN、BCAN 和 DBAN 三种 HANs 的质量浓度来计算 HANs 的 n_{Br} .

$$n_{\text{Br}} = \frac{[\text{CHBrClCN}] + 2[\text{CHBr}_2\text{CN}]}{[\text{CHCl}_2\text{CN}] + [\text{CHBrClCN}] + [\text{CHBr}_2\text{CN}]} \quad (6)$$

图 4 为黄浦江原水经 A 水厂预氯化化和常规工艺处理后的沉淀出水、过滤出水和出厂水中 HANs n_{Br} 随季节的变化. 由图可见, 09 年 2 月份沉淀出水、过滤出水和出厂水中 HANs n_{Br} 最高, 分别为 1.09、1.27 和 1.21; 其次是 09 年 3 月份和 11 月份. 上述几个月份长江口皆有咸潮发生, 黄浦江可能受到轻微的影响, 导致 Br^- 质量浓度上升. 另外发现, 08 年 12 月份沉淀出水、过滤出水和出厂水中 HANs n_{Br} 最低, 分别为 0.45、0.55 和 0.37. 毒理学研究发现^[2,4],

溴代 HANs 的毒性明显大于氯代 HANs, 因此, 对于咸潮期溴代 N-DBPs 的控制应引起重视.

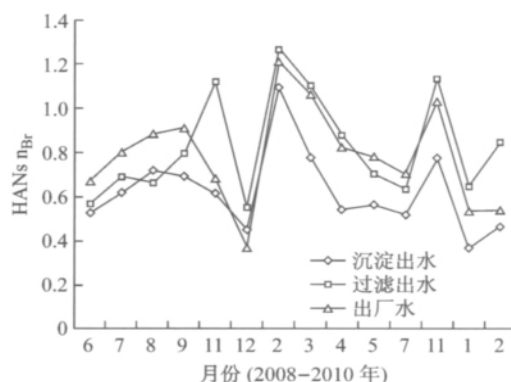


图 4 沉淀和过滤出水以及出厂水中 HANs n_{Br} 随季节的分布

Fig. 4 Distribution of HANs n_{Br} in water after sedimentation, filtration and finished water with the seasons

3 结论

(1) 对于 DCAN、BCAN 与 DBAN, 黄浦江原水经预氯化化和后氯化后的产率在夏季和初秋时节最高, 这可能是由于夏秋季节黄浦江原水中具有较高的 N-DBPs 前体物即 DON 化合物所致. BCAN 与 DBAN 呈现相对较高的质量浓度还受到原水中 Br^- 质量浓度的影响.

(2) 通过对比沉淀和过滤出水中的三种 N-DBPs 质量浓度, 初步判断过滤对沉淀出水中的 DCAN 和 BCAN 有一定的去除效果, 但对 DBAN 的去除效果较差.

(3) 沉淀和过滤出水中 DCAN 质量浓度与 DON 值存在明显的线性关系(沉淀水: $R^2 = 0.893$; 过滤水: $R^2 = 0.892$), 与 DOC 值之间的线性关系并不明显. 因此, 可通过测定原水中 DON 值粗略预测 A 水厂沉淀出水、过滤出水和出厂水中 DCAN 的质量浓度.

(4) 相对 DCAN、BCAN、DBAN 质量浓度与 DON 之间的线性关系较弱, 与 DOC 之间未存在明显的线性关系, 这间接说明了 Br^- 对其质量浓度变化有较大影响.

(5) HANs n_{Br} 随季节变化, 09 年 2 月份沉淀出水、过滤出水和出厂水中 HANs n_{Br} 最高, 其次是 09 年 3 月份和 11 月份, 上述几个月份长江口皆有咸潮

发生.因此,对于咸潮期溴代 N-DBPs 的控制应引起重视.

参考文献:

- [1] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. Water Treat Exam, 1974, 23:234.
- [2] 楚文海,高乃云,Deng Yang. 饮用水新型 N-DBPs 类别及毒理学评价[J]. 现代化工,2009, 29(2):86.
CHU Wenhai, GAO Naiyun, DENG Yang. Classification and toxicological evaluation of newfound nitrogenous disinfection byproducts (N-DBPs) in drinking water [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(2):86.
- [3] 赵璐,高乃云,楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物二氯乙腈的研究进展[J]. 给水排水,2010,36(3):162.
ZHAO Lu, GAO Naiyun, CHU Wenhai. Progress of the research of typical nitrogenous disinfection by-products dichloroacetonitrile in drinking water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(3):162.
- [4] Muellner M G, Wagner E D. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen containing DBPs more toxic? [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41 (2): 645.
- [5] CHU Wenhai, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(10), 3908.
- [6] CHU Wenhai, GAO Naiyun, DENG Yang. Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 82.
- [7] Williams D T, LeBel G L, Benoit F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water [J]. Chemosphere, 1997, 34 (2): 299.
- [8] McGuire M J, McLain J L, Obolensky A. Information collection rule data analysis[M]. Denver: American Water Works Association (AWWA), Denver Co., 2002.
- [9] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water [J]. Journal of AWWA, 1989, 81 (8): 41.