

紫外光降解含氮消毒副产物氯代乙腈效能研究

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 采用紫外光(UV)降解饮用水中含氮消毒副产物(N-DBPs)二氯乙腈(DCAN)与三氯乙腈(TCAN),研究了初始浓度、pH值和辐照强度等对UV光降解2种N-DBPs的影响。结果表明:UV可降解DCAN与TCAN,其中去除TCAN效率较高,在UV辐照2 h, pH 7.70的常温条件下,质量浓度为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TCAN去除率可达98.5%以上;而对 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的DCAN,辐照6 h后的去除率为97.0%;UV降解DCAN的去除率与其初始浓度正相关,TCAN的初始浓度对UV降解最终去除率几乎没有影响;pH值对UV降解2种N-DBPs的影响较小,但随pH值的增高,2种物质的降解为水解与光解的协同作用;UV辐照强度的增加有利于DCAN与TCAN的去除;自来水中余氯的存在,一定程度上可能会促进DCAN与TCAN的降解速率。

关键词 饮用水; 含氮消毒副产物; 二氯乙腈; 三氯乙腈; 紫外光; 光降解

中图分类号 X131.2; TU991.2 **文献标志码** A **文章编号** 1671-4512(2011)12-0111-04

Performance of photodegraded nitrogenous disinfection by-products chlorinated acetonitriles by UV irradiation

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 Performance of photodegraded two nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs), dichloroacetonitrile (DCAN) and trichloroacetonitrile (TCAN), in drinking water by ultraviolet (UV) irradiation was investigated. The effects of the initial DCAN and TCAN concentrations, solution pH, irradiation intensity and water quality on the corresponding photodegradation efficiency were studied. DCAN and TCAN could be photodegraded by UV irradiation. Removal efficiency of TCAN was higher than DCAN. With the initial concentration of $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rate of TCAN could achieve 98.5% after 2 h of UV irradiation and removal efficiency of DCAN was 97.0% after 6 h of UV irradiation at room temperature and pH of 7.70. Removal efficiency of DCAN increased with its initial concentration, but the effect of initial TCAN concentration on photodecomposition of TCAN was not remarkable. Increased pH improved the removal of DCAN and TCAN, which was directly caused by the synergy of hydrolysis and photodecomposition. Increased ultraviolet irradiation intensity increased the removal efficiency of DCAN and TCAN. Water quality affected the removal of DCAN and TCAN slightly. Thereinto, residual chlorine in drinking water avail the removal of DCAN and TCAN.

Key words drinking water; nitrogenous disinfection by-products; dichloroacetonitrile; trichloroacetonitrile; ultraviolet irradiation; photodegradation

饮用水消毒副产物(DBPs)问题由来已久,近年来以含氮消毒副产物(N-DBPs)最为突出^[1]。二

收稿日期 2011-02-17.

作者简介 高乃云(1949-),女,教授, E-mail: gaonaiyun@sina.com.

基金项目 国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002); 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA06A412); 中国博士后科学基金资助项目(20110490073).

氯乙腈(DCAN)和三氯乙腈(TCAN)是典型 N-DBPs 卤乙腈(HANs)中的 2 种. Osgood 和 Curieux 等^[2-3]发现 HANs 具有诱变性和致癌性等毒性,毒理学研究表明 HANs 的慢性细胞毒性和急性遗传毒性远大于 THMs 和 HAAs^[4]. DBPs 调查^[5-7]发现氯、氯胺、二氧化氯和臭氧等消毒方式中都会形成 HANs,其中以 DCAN 的含量最高. Chu 等^[8]对国内多家自来水厂出水中 HANs 的浓度水平进行了长期监测,发现监测期间 DCAN 质量浓度最高为 $6.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而 TCAN 则少有检出. 2004 年,世界卫生组织提出饮用水中 DCAN 的浓度应在 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下的建议^[9].

目前高效、环保的紫外光解法^[10]作为一种常见的水质净化技术已投入实用. 本研究考察了初始浓度、光照强度及原水水质等因素对紫外辐照法去除 DCAN 与 TCAN 的影响,以期对饮用水中 DCAN 与 TCAN 的控制提供一定理论指导.

1 材料与方法

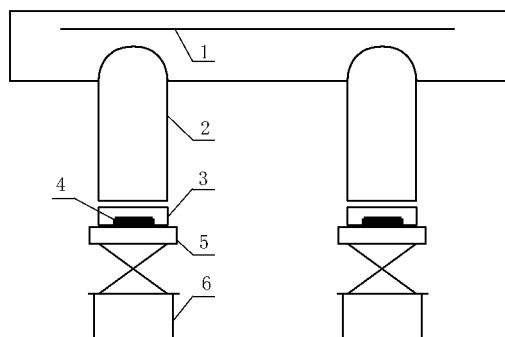
1.1 试验材料及设备

卤乙腈标准样品为 Sigma-Aldrich 公司产品,纯度 $>99.8\%$. 实验用 DCAN 购自上海阿达玛斯化学试剂有限公司,纯度 $>98\%$; TCAN 购自上海国药集团,纯度 $>98\%$,两者主要物化性质见表 1. 实验用水为 Millipore Milli-Q system 制备的纯水(电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 调节 pH 值所用的 HCl 溶液由分析纯浓盐酸稀释而成, NaOH 溶液由分析纯固体 NaOH 溶解配制而成.

表 1 DCAN 与 TCAN 的主要物化性质

名称	分子式	相对分子质量	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
DCAN	Cl_2CHCN	109.94	112~113
TCAN	Cl_3CCN	114.39	83~84

试验采用自制反应器,反应器示意图见图 1.



1—紫外灯管; 2—灯筒; 3—反应容器; 4—磁力搅拌器转子; 5—磁力搅拌器; 6—支墩.

图 1 UV 反应器示意图

图中:上部是紫外灯筒,内装低压汞灯,紫外灯主波长为 254 nm ,功率 75 W . 下面依次是反应容器、磁力搅拌器和支撑系统.

1.2 实验方法

试验在常温($24 \pm 1.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行,将 DCAN 与 TCAN 标样分别溶于超纯水中配成相应质量浓度的母液,加入放有转子的反应容器中. 然后开启紫外灯,分别进行不同 DCAN 或 TCAN 初始质量浓度、不同 pH 值、不同光照强度及不同水质(此时母液须用相应水配制)对照试验,并于不同时刻取样.

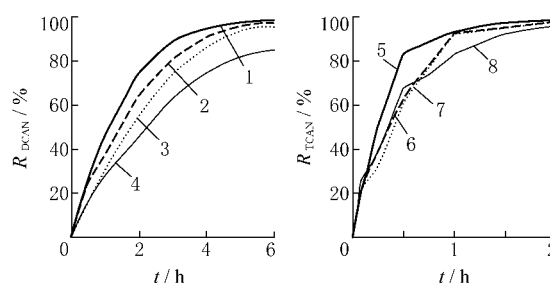
1.3 分析方法

DCAN 与 TCAN 采用岛津 OI 吹扫捕集仪进行富集,并通过气相色谱质谱联用仪(GC/MS)进行测定,具体测定方法详见文献^[11].

2 结果与分析

2.1 初始浓度对紫外光解效能的影响

试验中的 UV 光强恒定为 $325 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{pH}=7.5 \pm 0.2$,分别改变 DCAN 与 TCAN 的初始质量浓度,进行紫外光解实验,结果见图 2. 图



(a) DCAN, $\text{pH}=7.65$ (b) TCAN, $\text{pH}=7.70$

1— $\rho_{\text{DCAN}0}=150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 2— $\rho_{\text{DCAN}0}=100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;
3— $\rho_{\text{DCAN}0}=45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 4— $\rho_{\text{DCAN}0}=15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;
5— $\rho_{\text{TCAN}0}=130 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 6— $\rho_{\text{TCAN}0}=65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;
7— $\rho_{\text{TCAN}0}=40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 8— $\rho_{\text{TCAN}0}=20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

图 2 初始质量浓度对紫外光解效能的影响

中: R_{DCAN} 和 R_{TCAN} 分别为 DCAN 和 TCAN 的去除率; t 为紫外辐照时间; $\rho_{\text{DCAN}0}$ 和 $\rho_{\text{TCAN}0}$ 分别为 DCAN 和 TCAN 的初始质量浓度.

由图可见:紫外光降解 DCAN 的去除率与 DCAN 的初始质量浓度正相关. 在初始质量浓度为 $150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCAN 紫外光照 6 h 后,去除率可达 98.73% ,而 $15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCAN 去除率为 85.25% . 对于 TCAN,其初始质量浓度对紫外光解 TCAN 的最终去除率影响不大,在 4 个不同 TCAN 初始质量浓度条件下,紫外光照 2 h 对 TCAN 的去除率分别为 98.84% , 98.69% ,

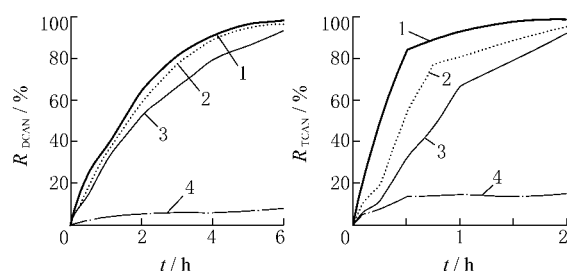
97.98%和 97.80%,且 TCAN 的降解速率明显高于 DCAN.

2.2 pH 值对紫外光降解的影响

DCAN 与 TCAN 在碱性环境下不稳定,易发生水解.故本试验选择 8.0 以下的 3 个 pH 值进行研究.紫外光降解 6 h 后,pH 值在 7.70、5.70 和 3.70 的情况下,DCAN 的最终去除率分别为 97.13%、97.11%和 97.00%,可见 pH 值的变化对 DCAN 的最终去除率几乎没有影响.类似于 DCAN,pH 值的变化对 TCAN 的最终去除率也无影响.在 3 种 pH 值条件下,TCAN 最终去除率分别为 98.85%、98.72%和 98.72%.而在整个光照过程中,不同 pH 条件下的降解速率略有差别,即较高 pH 值下降解速率也越快.这主要是因为较高 pH 值下目标物的去除为水解与光解的协同作用,并且当 pH 值在 4.5~5.0 范围内时 DCAN 与 TCAN 的水解速率最小^[12].另外,对于 TCAN,1 h 以内较高 pH 值条件下的去除率高于较低 pH 值时,由此推断偏碱性环境有助于提高光解初期的反应速率.

2.3 辐照强度对紫外光降解的影响

改变紫外灯辐照强度,考察不同光照强度对紫外光解 DCAN 和 TCAN 产生的影响,结果如图 3 所示,其中:图(a)中 $\rho_{\text{DCAN}0} = 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.65;图(b)中 $\rho_{\text{TCAN}0} = 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.70, L 为紫外辐照强度.



(a) DCAN

(b) TCAN

1— $325 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 2— $L=115 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$;
3— $L=51 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 4— $L=0 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图 3 紫外辐照强度对紫外光解效能的影响

不同的有效辐照强度对 DCAN 与 TCAN 的降解存在较大影响.这是由于紫外灯辐照强度减弱后,有效光照面积下辐照产生的光子数减少,从而导致 DCAN 和 TCAN 吸收的光子数减少,使去除率降低.紫外灯关闭后,不论 DCAN 还是 TCAN 反应相应时间后,质量浓度变化均较小,去除率仅仅是因为水解而导致的略有升高.随着紫外灯辐照强度逐渐减小,DCAN 与 TCAN 的去除率均呈现减小趋势,分别为 97.13%、96.18%,

93.23%与 98.85%、95.00%、91.97%.

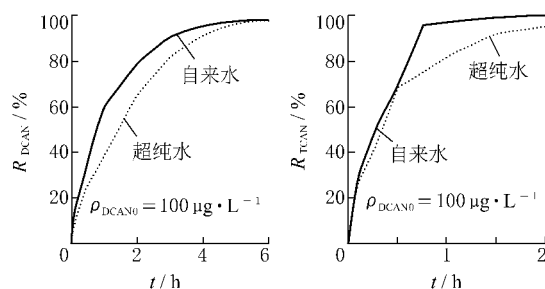
2.4 紫外光降解混合污染的效能

若 DCAN 与 TCAN 发生同时污染,在二者浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值为 7.70 时,采用紫外光辐照的方法进行去除.结果表明:紫外光辐照下去除 2 种物质比单独去除一种物质的效率略有下降,但二者的降解顺序并无先后之分,几乎同步进行.且 TCAN 的降解效率明显高于 DCAN,这与单独降解呈现的规律一致.这一结果指导在实际应用紫外法去除两者的混合污染时,应着重监测 DCAN 的去除效果,即当 DCAN 达到理想的去除效果时,TCAN 也可达到良好的去除效果.

2.5 水质对紫外光降解的影响

为反映紫外光降解 DCAN 与 TCAN 在实际饮用水体中的应用情况,本实验以自来水为本底,考察不同水质条件对紫外光降解 DCAN 与 TCAN 的影响.实验所用自来水的水质参数为:本底为自来水;水温为 25°C ;pH 为 7.43;浊度为 0.42 NTU;溶解性有机碳(DOC)质量浓度为 $4.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;溶解氧(DO)质量浓度为 $8.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;254 nm 波长处紫外光吸光度(UV_{254})为 0.0086 cm^{-1} ;余氯(自由氯)质量浓度为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

图 4 描述了分别以超纯水和自来水为本底条件下,紫外光降解 DCAN 和 TCAN 的效能.可以



(a) 水质对紫外光降解

(b) 水质对紫外光降解

DCAN 的影响

TCAN 的影响

图 4 水质对紫外光解效能的影响

看出:在 2 种本底条件下,光降解 DCAN 与 TCAN 的最终去除率差别不大,但水质对降解速率具有一定的影响.这可能是因为自来水中存在少量余氯($\geq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[13],对 HANs 的去除有促进作用.以 DCAN 为例,一方面,在水中余氯存在的条件下 DCAN 易于发生水解反应生成二氯乙酰胺(DCAcAm)和二氯乙酸(DCAA),这在前期研究中已得到证实.在自由氯为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液中,DCAN 的水解速率约为 10^{-3} h^{-1} ^[14-15],而在纯水中 DCAN 的水解速率约为 0.0005 h^{-1} ^[14-15].但由此比较 2 种水质条件下初

始浓度约为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCAN 反应 2 h, DCAN 通过氯催化水解净去除率只相差 0.1%, 这与本实验结果不相符(相差约 14%). 另一方面:即便是在较低的余氯质量浓度下($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),自来水中的余氯在 UV 光的辐照下可以产生强氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[16],从而对 DCAN 起到光化学氧化的效果.

由本研究可得出以下结论. a. 紫外光解能够去除饮用水中的氯代含氮消毒副产物 DCAN 与 TCAN. 其中去除 TCAN 效率较高,紫外光辐照 2 h, $\text{pH}=7.50 \pm 0.2$ 的常温条件下,质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TCAN 去除率可达 98.5% 以上;而对 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCAN,辐照 6 h 后去除率可至 97.0%. b. 紫外光降解 DCAN 的去除率与 DCAN 的初始质量浓度正相关;而 TCAN 的初始质量浓度对紫外光降解最终去除率几乎没有影响,但其最终剩余质量浓度随初始质量浓度增大而增大. pH 值对紫外光降解 DCAN 与 TCAN 影响不大. 紫外光辐照强度对 DCAN 与 TCAN 的降解存在较大影响,即去除率随着有效光照强度的增大而增大. c. 当质量浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的 DCAN 与 TCAN 同时污染时,由于二者性质相似,紫外光对它们的降解同时进行,但应着重监测 DCAN 的去除效果. d. 以自来水为本底相比超纯水为本底,DCAN 与 TCAN 的去除速率略有提高,可能是自来水中存在少量余氯的原因. 自来水水体中分别光解 6 h 与 2 h 后,DCAN 与 TCAN 的去除率可达 97.35% 与 99.02%. 紫外光降解自来水水体中 DCAN 与 TCAN 是一种行之有效的方法.

参 考 文 献

- [1] 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): 86-89.
- [2] Osgood C, Sterling D. Dichloroacetonitrile, a by-product of water chlorination, induces aneuploidy in drosophila[J]. Mutation Research, 1991, 261(2): 85-91.
- [3] Curieux F L, Giller S, Gauthier L. Study of the genotoxic activity of six halogenated acetonitriles, using the SOS chromotest, the Ames-fluctuation test and the newt micronucleus test[J]. Mutation Research, 1995, 341: 289-302.
- [4] Muellner M G, Wanger E D, McCalla K, et al. Halonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(2): 645-651.
- [5] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water[J]. Journal of the American Water Works Association, 1989, 81(8): 41-53.
- [6] Williams D T, Lebel G L, Benoit F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water[J]. Chemosphere, 1997, 34(2): 299-316.
- [7] Krasner S W. The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2009, 367(1904): 4077-4095.
- [8] Chu Wenhai, Gao Naiyun, Templeton M R, et al. Comparison of inclined plate sedimentation and dissolved air flotation for the minimisation of subsequent nitrogenous disinfection by-product formation [J]. Chemosphere, 2011, 83(5): 647-651.
- [9] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking water quality [EB/OL]. [2011-02-15]. <http://www.who.int/water-sanitation-health/dwq/gdwq3rev/en>.
- [10] 成卓韦,魏莹莹,蒋铁锋,等. 真空紫外光解 α -萘烯的去除特性和产物分析[J]. 化工学报, 2010, 61(10): 2679-2687.
- [11] 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): 3908-3912.
- [12] 楚文海,高乃云,赵璐,等. 一种用于定量饮用水中二氯乙腈的快速分析方法, 中国专利: 200910056552[P]. 2010-01-13.
- [13] 中华人民共和国卫生部. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [14] 楚文海,高乃云,邓扬. 饮用水新型含氮消毒副产物卤乙酰胺稳定性研究[J]. 有机化学, 2009, 29(10): 1569-1574.
- [15] Glezer V, Harris B, Tal N, et al. Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products[J]. Water Research, 1999, 33(8): 1938-1948.
- [16] Watts M J, Linden K G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water [J]. Water Research, 2007, 41(3): 2871-2878.