

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2013.06.006

典型胺类物质的消毒副产物生成潜能

陶辉,陈连生,陈卫,陈亮,冯博

(河海大学环境学院,江苏南京 210098)

摘要:在pH为8.0的磷酸盐缓冲体系中,加氯量为 $x(\text{Cl}_2):x(\text{N})=8:1$ 、温度为 $(20\pm1)^\circ\text{C}$ 条件下测试甲胺、乙胺、二甲胺、甲基乙胺、二乙胺、苯胺和对氯苯胺等7种胺类物质的三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、卤代酮、三氯硝基甲烷和水合氯醛等6类消毒副产物的生成潜能。结果表明,7种胺类物质的三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、卤代酮、三氯硝基甲烷和水合氯醛的生成潜能分别为 $0.8\sim459.0\text{ mmol/mol}$, $13\sim35\text{ mmol/mol}$, $0.01\sim1.30\text{ mmol/mol}$, $0.001\sim0.013\text{ mmol/mol}$, $0.05\sim1.00\text{ mmol/mol}$ 和 $0.06\sim39.00\text{ mmol/mol}$;总消毒副产物潜能为 $14\sim480\text{ mmol/mol}$,其中以三卤甲烷和卤乙酸两类占总消毒副产物生成量的99%以上(除在对氯苯胺中占87%以外)。由于二乙胺和对氯苯胺两种物质与氯的反应活性较高,消毒副产物生成潜能也最大。

关键词:氯化消毒;消毒副产物;胺类物质;生成潜能

中图分类号:TU991.2 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2013)06-0500-05

Disinfection byproducts formation potential of typical amines

TAO Hui, CHEN Liansheng, CHEN Wei, CHEN Liang, FENG Bo

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The formation potential of disinfection byproducts (including THMs, HAAs, HANs, HKs, chloropicrin, and chloral hydrate) of seven kinds of amines (including methylamine, ethylamine, dimethylamine, methyl-ethylamine, diethylamine, aniline, and p-chloroaniline) was evaluated at $x(\text{Cl}_2):x(\text{N})=8:1$ (molar ratio) at $(20\pm1)^\circ\text{C}$ in a phosphate buffer with $\text{pH}=8.0$. The results show that the THMs, HAAs, HANs, HKs, chloropicrin, and chloral hydrate formation potential of the seven kinds of amines ranged from 0.8 to 459.0 mmol/mol , 13 to 35 mmol/mol , 0.01 to 1.30 mmol/mol , 0.001 to 0.013 mmol/mol , 0.05 to 1.00 mmol/mol , and 0.06 to 39.00 mmol/mol , respectively. The total disinfection byproducts formation potential of amines ranged from 14 to 480 mmol/mol , and THMs and HAAs accounted for over 99% of the disinfection byproducts (except for 87% of p-chloroaniline). For the strong reactivity of diethylamine and p-chloroaniline with chlorine, these two kinds of amines exhibited the greatest disinfection byproducts formation potential.

Key words: chlorination disinfection; disinfection byproducts; amines; formation potential

有机氮类化合物是水中重要的含氮物种之一,其含量一般与氨氮含量相当,有时甚至超过氨氮的含量^[1-2]。研究显示,水中有机氮类化合物在加氯消毒过程中会与氯反应生成不具有消毒效果的有机氯胺,从而影响了饮用水消毒的效果^[3-4]。为保证正常的消毒效果,一般采用提高加氯量的方法。但加氯量的提高会强化氯与水中天然有机物的反应,从而提高具有致癌、致畸、致突变作用的DBPs(disinfection by-products, DBPs)生成量。此外,有机氮类化合物自身还会与氯反应生成DBPs^[5-6]。胺类物质作为水中有机氮类化合物的重要组成部分,其与氯反应生成DBPs的特性目前还不明确。本文选择7种典型的胺类物质,研究其与氯反应生成DBPs的潜能,为在饮用水消毒过程中控制DBPs的生成量提供理论基础。

收稿日期:2012-11-27
基金项目:国家自然科学基金(50908074);中央高校基本科研业务费专项(2009B17314)
作者简介:陶辉(1981—),男,安徽寿县人,讲师,博士,主要从事饮用水消毒技术和超滤技术研究。E-mail:taohui@hhu.edu.cn

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验中所用的化学品均为分析纯。选择的 7 种典型胺类物质包括甲胺 (MA)、乙胺 (EA)、二甲胺 (DMA)、甲基乙胺 (MEA)、二乙胺 (DEA)、苯胺 (Ani) 和对氯苯胺 (p-CA)。试验中所用纯水均为零耗氯水。零耗氯水的制备方法为:将超纯水 (Milli-Q) 氯化至 3.0 mg/L,放置过夜后煮沸去除余氯并冷却至室温备用。上述 7 种胺类物质均以零耗氯水配制成质量浓度为 1.00 g/L (以 N 计) 的储备溶液。次氯酸钠溶液配制成有效氯质量浓度为 1.00 g/L (以 Cl_2 计) 的储备溶液,并用 HCl 调节其 pH 至 8.0。

1.2 试验方法

胺类的氯化试验在容积为 1 L 的棕色玻璃反应器中进行。向反应器中加入 700 mL 的零耗氯水,加入胺类物质储备溶液,使其质量浓度为 5 mg/L (0.35 mmol/L),再加入 2 mL 磷酸盐缓冲溶液 (pH 为 8.0) 并混匀。然后向其中加入次氯酸钠溶液,使有效氯质量浓度为 200 mg/L (2.82 mmol/L) 即 $x(\text{Cl}_2):x(\text{N})=8:1$ 。并立即加入零耗氯水至满并封口 (部分 DBPs 为强挥发性物质,因此封口时必须保证无顶空) 后混匀。置于磁力搅拌器上慢速搅拌以模拟管网中的水流流动, $(20\pm1)^\circ\text{C}$ 条件下暗处反应 24 h 后取样分析消毒副产物浓度。每组试验平行进行 3 次,试验结果取 3 次平均值。

1.3 检测方法

试验中检测的 DBPs 包括三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs)、卤代酮 (HKs)、三氯硝基甲烷 (chloropicrin, CP) 和水合氯醛 (chloral hydrate, CH) 等 6 类,其中 THMs, HANs, HKs, CP 和 CH 等 5 类 DBPs 采用美国环境保护总署 (EPA) 规定的 EPA Methods 551.2 方法, MtbE 液液萃取后用气相色谱测定; HAAs 采用 EPA Methods 552.2 方法经 MtbE 萃取、酸化甲醇衍生化后用气相色谱测定。分析过程中采用的气相色谱仪为 Agilent 6890 型,色谱柱为 HP-5 型。由于试验是在纯水配水条件下进行的,因此生成的 DBPs 中无含溴物种,故本文仅对上述 DBPs 中的不含溴物种进行分析和讨论。

2 试验结果与讨论

2.1 THMs 生成潜能

三氯甲烷 (CHCl_3) 是氯化消毒过程中最早发现的 DBPs,也是 THMs 中仅有的不含溴的物种。7 种胺类物质的 CHCl_3 生成潜在 0.8 ~ 459.0 mmol/mol 之间,其中 Ani 的生成潜能最小,DEA 的生成潜能最大,表明在试验条件下有近一半的 DEA 转化成了 CHCl_3 ,如图 1 所示。以往的研究认为, CHCl_3 的生成潜能一般与水中总有机碳 (TOC) 含量相关^[7-8],但在胺类物质的氯化试验过程中发现, CHCl_3 生成潜能与 TOC 并无明显联系。就 EA 和 DMA 而言,二者 TOC 质量浓度均为 8.57 mg/L,但 CHCl_3 生成潜能却相差 15 倍;而 Ani 与 p-CA 的 TOC 质量浓度也相同 (25.71 mg/L),但 CHCl_3 生成潜能却相差了 300 倍。

这种现象表明,对胺类物质而言, CHCl_3 生成潜能由其结构即其与氯的反应活性所控制。在 DEA 的结构中,由于强吸电子基团 ($-\text{NH}_2$) 的存在,使得其直链结构上的电子云向 α 碳原子转移,加大了 α 碳原子上电子云的密度,从而使其与作为强亲电试剂的氯原子反应活性增大^[9],造成 CHCl_3 生成潜能较大。而 p-CA 的结构中,对位取代基上的氯基作为强给电子基团使得苯环对位碳原子上电子云密度较大,因此其与氯的反应活性较大。但在 Ani 的结构中,由于苯环上 π 共轭体系的存在,因此电子云密度分布较为均匀,其与氯的反应活性较小^[10-11],从而 CHCl_3 的生成潜能也较小。为进一步研究 Ani 的 CHCl_3 生成能力,将投氯量增加至 $x(\text{Cl}_2):x(\text{N})=16:1$,THMs 生成量也仅为 3 mmol/mol,采用反应活性更强的次溴酸作为氧化剂也未发现 THMs 生成量的提高,表明 Ani 与氯的反应活性较差。

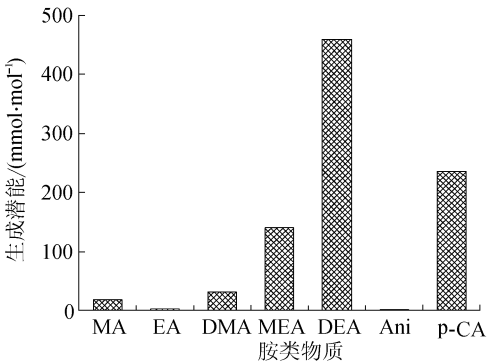


图 1 7 种胺类物质的 CHCl_3 生成潜能
Fig. 1 CHCl_3 formation potential of seven kinds of amines

2.2 HAAs 生成潜能

HAAs 是三致性更强的 DBPs。在胺类物质的氯化过程中,HAAs 生成潜能为 13 ~ 35 mmol/mol,如图 2 所示。与 THMs 的生成情况相比,各种胺类物质的 HAAs 生成潜能差别较小。在以往的饮用水消毒过程中发现,HAAs 的生成量一般为 THMs 生成量的一半左右^[12-13]。但在胺类物质的氯化过程中,HAAs 的生成量为 THMs(由于试验采用纯水,因此 THMs 中的二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷未检出)的 0.03 ~ 17.20 倍,并不遵循上述规律,表明在胺类物质氯化过程中 THMs 和 HAAs 的生成并不符合以往提出的水解机理^[14]。

在 HAAs 物种方面,除 Ani 以外的 6 种胺类氯化消毒过程中,均未发现一氯乙酸(MCAA)的生成,而二氯乙酸(DCAA)则占 HAAs 总量的 90% 左右。将投氯量增大至 $x(\text{Cl}_2):x(\text{N})=16:1$ 时,也未发现三氯乙酸(TCAA)物种比例的上升,表明 TCAA 并非由 DCAA 进一步氯化生成,两者的生成路径不同。对于 Ani 而言,HAAs 生成潜能为 13.4 mmol/mol,与其他 6 种胺类物质不同,Ani 氯化后生成的 HAAs 中 MCAA 占总量的 90%,表明 Ani 的氯化途径可能不同,但具体的生成路径有待进一步研究。

2.3 HANs 生成潜能

与 THMs 和 HAAs 的生成潜能相比,7 种胺类物质的 HANs 生成潜能均较小。如图 3 所示,除 p-CA 以外,其他 6 种胺类物质的 HANs 生成潜能均低于 0.1 mmol/mol,这与以往研究中 HANs 主要在氯胺消毒过程中出现的结论是相同的^[15],说明胺类物质并不是 HANs 等含氮 DBPs 的主要前驱物。另外,在 p-CA 的氯化消毒过程中,HANs 生成潜能为 1.3 mmol/mol,远高于其他 6 种胺类物质。与其他 6 种胺类物质氯化后生成的 HANs 以二氯乙腈(DCAN)为主不同,p-CA 氯化后生成的三氯乙腈(TCAN)占 HANs 总量的 96%,这可能是由于 DCAN 和 TCAN 的生成途径不同造成的。

2.4 HKs 生成潜能

如图 4 所示,7 种胺类的 HKs 生成潜能为 0.001 ~ 0.013 mmol/mol,远小于 THMs 和 HAAs 的生成潜能,这与其他研究中的报道是类似的^[16]。但应注意到,MA,EA,DMA 等 3 种仅含有 1~2 碳原子的胺类也生成了一定量的含有 3 个碳原子二氯丙酮(1,1-dichloroacetone),而 MEA,Ani 和 p-CA 等 3 种碳原子含量较多胺类的 HKs 生成量相对较少。说明在 HKs 的生成过程中分子重组的途径占主导,而单分子的直接氧化并不是主要生成途径。此外,在这 3 种碳原子含量较多的胺类中,三氯丙酮(1,1-trichloroacetone)的生成量明显高于其他几种胺类,说明三氯丙酮可能主要是通过单分子的直接氧化途径^[16]。

2.5 CP 和 CH 生成潜能

7 种胺类物质的 CP 和 CH 的生成潜能如图 5 所示。7 种胺类物质 CP 生成潜能均小于 1 mmol/mol,特别是 MA 和 Ani 两种物质的 CP 生成量均低于 0.07 mmol/mol,说明 7 种胺类物质的 CP 生成潜能较小。就 CH 的生成来看,以 p-CA 的生成潜能最大,达 38.64 mmol/mol;DEA 次之(为 3.56 mmol/mol),但也仅为 p-CA 的

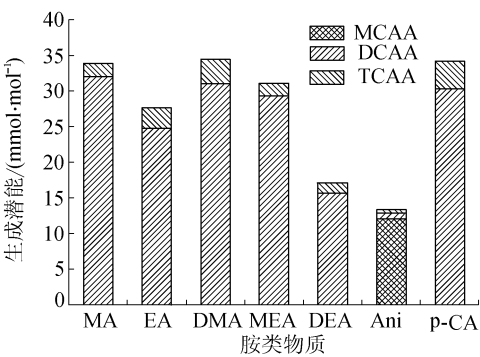


图2 7种胺类物质的 HAAs 生成潜能
Fig. 2 HAAs formation potential of seven kinds of amines

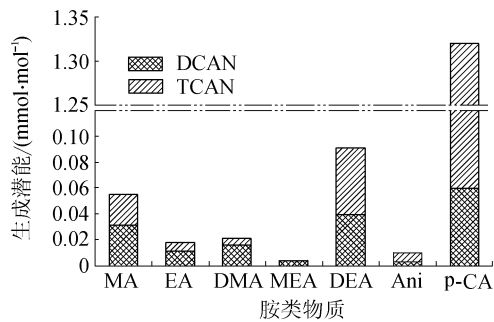


图3 7种胺类物质的 HANs 生成潜能
Fig. 3 HANs formation potential of seven kinds of amines

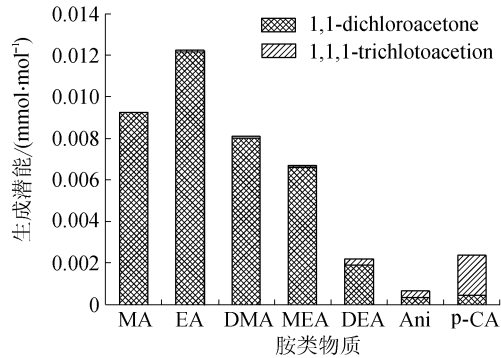


图4 7种胺类物质的 HKs 生成潜能
Fig. 4 HKs formation potential of seven kinds of amines

10% 左右;其他 5 种胺类物质的生成潜能均小于 0.15 mmol/mol。

2.6 DBPs 产物生成潜能

如图 6 所示,7 种胺类物质的 DBPs 生成潜能为 14 ~480 mmol/mol,其中 DEA 的最高,p-CA 次之,Ani 最低。这与前述的 DEA 和 p-CA 的反应活性较强,而 Ani 的反应活性较差是一致的。

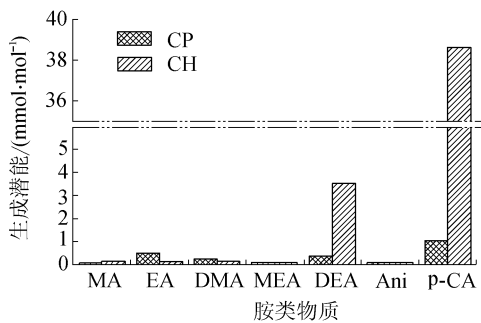


图 5 7 种胺类物质的 CP 和 CH 生成潜能

Fig. 5 Chloropicrin and chloral hydrate formation potential of seven kinds of amines

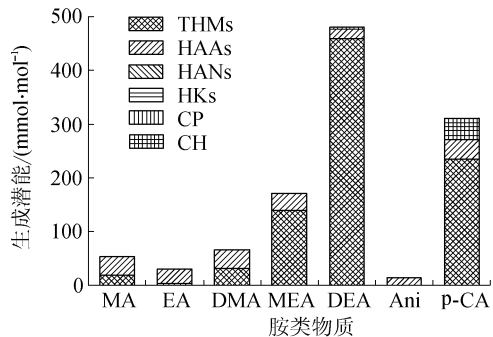


图 6 7 种胺类物质的 DBPs 生成潜能

Fig. 6 DBPs formation potential of seven kinds of amines

在 DBPs 物种分布方面,以 THMs 和 HAAs 两类副产物为主,两者生成量之和占 DBPs 生成潜能的 99% 以上(除在 p-CA 中占 87% 外)。而这两类 DBPs 正是国内外饮用水水质标准中严格限制的两类 DBPs。如我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定了 THMs 中三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷的质量浓度分别不得超过 0.06 mg/L,0.06 mg/L,0.1 mg/L 和 0.1 mg/L,同时还规定 HAAs 中二氯乙酸和三氯乙酸的质量浓度分别不得超过 0.05 mg/L 和 0.1 mg/L。由于胺类物质的 THMs 和 HANs 生成潜能较高,因此当水中含有一定量的胺类物质时必须严格监视并控制 DBPs 生成量,以保证饮用水安全。

3 结 论

- a. 7 种胺类物质 THMs, HAAs, HANs, HKs, CP 和 CH 的生成潜能分别为 0.8 ~ 459.0 mmol/mol, 13 ~ 35 mmol/mol, 0.01 ~ 1.30 mmol/mol, 0.001 ~ 0.013 mmol/mol, 0.05 ~ 1.00 mmol/mol 和 0.06 ~ 39.00 mmol/mol。
- b. 7 种胺类物质的 DBPs 潜能为 14 ~480 mmol/mol,其中以 THMs 和 HAAs 两类 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定的 DBPs 为主,占 DBPs 生成量的 99% 以上(除在 p-CA 中占 87% 外)。
- c. DEA 和 p-CA 两种物质与氯的反应活性较高,DBPs 生成潜能较大;Ani 与氯的反应活性较小,DBPs 生成潜能最小。

参考文献:

[1] 吴丰昌,金相灿,张润宇,等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. 湖泊科学,2010,22(1):1-7. (WU Fengchang,JIN Xiangcan,ZHANG Runyu,et al. Effects and significance of organic nitrogen and phosphorous in the lake aquatic environment[J]. Journal of Lake Science,2010,22(1):1-7. (in Chinese))

[2] BERMAN T,BRONK D A. Dissolved organic nitrogen;a dynamic participant in aquatic ecosystems[J]. Aquatic: Microbial Ecology,2003,31:279-305.

[3] DONNERMAIR M M,BLATCHLEY E R. Disinfection efficacy of organic chloramines[J]. Water Research,2003,37(7):1557-1570.

[4] AMIRI F,MESQUITA M F,ANDREWS S A. Disinfection effectiveness of organic chloramines,investigating the effect of pH[J]. Water Research,2010,44(3):845-853.

[5] YANG X,FAN C,SHANG C,et al. Nitrogenous disinfection byproducts formation and nitrogen origin exploration during chloramination of nitrogenous organic compounds[J]. Water Research,2010,44(6):2691-2702.

[6] CHU W H,GAO N Y,KRASNER S W,et al. Formation of halogenated C-,N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water[J]. Environmetal Pollution,2012,161:8-14.

[7] CHOWDHURY S,CHAMPAGNE P,MCLELLAN P J. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters;a chronological review[J]. Science of the Total Environment,2009,407(14):4189-4206.

[8] KIM J. Fate of THMs and HAAs in low TOC surface water[J]. Environmental Research,2009,109(2):158-165.

[9] ABIA L, ARMESTO M L, CANLE M V, et al. Oxidation of aliphatic amines by aqueous chlorine[J]. Tetrahedron, 1998, 54(3/4):521-530.

[10] ANTONEL P S, ANDRADE E M, MOLINA F V. Copolymerization of aniline and m-chloroaniline: chlorine addition and structure of the resulting material[J]. Reactive and Functional Polymers, 2009, 69(3):197-205.

[11] RAI A, KUMAR S. Infrared, raman spectra and DFT calculations of chlorine substituted anilines[J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 42(2):397-402.

[12] KRASNER S W, MCGUIRE M J, JACANGELO J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water[J]. JAWWA, 1989, 81(3):41-53.

[13] ROOK J J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters[J]. Environment Science & Technology, 1977, 11(7):478-482.

[14] CIMETIERE N, FLORENCE D B, JOSEPH D L. Effect of some parameters on the formation of chloroform during chloramination of aqueous solutions of resorcinol[J]. Water Research, 2010, 44(15):4497-4504.

[15] GOSLAN E H, KRASNER S W, BOWER M, et al. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland[J]. Water Research, 2009, 43(18):4698-4706.

[16] TARDIFF R G, CARSON M L. Derivation of a reference dose and drinking water equivalent level for 1,2,3-trichloropropane[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(6):1488-1510.

.....

· 简讯 ·

河海大学获 10 项教育部专项科研基金资助

中华人民共和国教育部于 2013 年 10 月 31 日公布了 2013 年度高等学校博士学科点专项科研基金课题评审结果,河海大学力学、土木水利与建筑、地学、自动化与仪器仪表、环境科学与工程、管理科学 6 个学科组共获得 10 项资助。获博导课题类型资助的 5 项分别是:苟晓凡的“力学变形对超导多晶薄膜临界电流弱化效应的基础研究”、施建勇的“受剪土工膜表面粗糙度变化与界面破坏理论研究”、王文的“流域降雨径流过程模拟中的多源水文数据同化方法”、苏怀智的“水工混凝土典型老化病害组合灾变机理的递进多尺度分析研究”、郑金海的“近海潮流能发电场多尺度耦合水动力数学模型研究”;获新教师课题类型资助的 5 项分别是:朱碧的“三峡地区埃迪卡拉系富有机质岩 Re-Os 同位素年代学研究”、华民刚的“不确定中立随机 Markov 跳变系统的鲁棒 H_{∞} 滤波设计”、谭慧明的“深海油气平台吸力贯入式平板锚基础动力承载特性研究”、白雪的“基于还原氧化石墨烯与 β -环糊精电聚合修饰的可抛式生物传感器研究”、刘钢的“流域初始二维水权合作定价机制及建模研究”。

(本刊编辑部供稿)