

溶解性有机氮乙酰胺氯化生成饮用水 THMs 的影响因素研究

楚文海, 高乃云*, 赵世焄, 李青松

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 氯化消毒可以有效杀灭细菌, 但同时会产生危害人体健康的消毒副产物 (DBPs)。溶解性有机氮 (DON) 是 DBPs 的重要前体物, 为考察 DON 对 THMs 的影响, 首次选取乙酰胺 (AcAm) 作为前体物 DON 的代表物质, 采用 Plackett-Burman 和 Box-Behnken 方法设计试验, 考察了 AcAm 初始浓度、加氯量、pH、温度、溴离子浓度和反应时间等因素对三卤甲烷 (THMs) 生成的影响。结果表明, 在 AcAm 生成 THMs 的过程中, AcAm 初始浓度、pH 和反应温度 3 个因素的影响程度较小, 溴离子、有效氯和反应时间 3 因素的影响较大, 其中溴离子的影响最为显著。溴离子浓度一定时, 改变有效氯的含量, 生成的 THMs 总量变化不大, 溴离子对 THMs 的生成有一定的催化作用, 控制溴离子的浓度是减少 AcAm 生成 THMs 的有效措施。在有效氯为 8.77 mg/L, 溴离子为 0.77 mg/L 及接触时间为 6.20 h 的条件下, THMs 存在最大生成量为 45.82 $\mu\text{g/L}$ 。随着反应时间的推移, 溴分配系数 n 呈上升趋势, 控制消毒反应时间, 是减少 THMs 致癌风险的有效方法。同时探讨了 AcAm 生成 THMs 的反应路径, 表述了溴离子的催化作用机制。

关键词: 溶解性有机氮; 乙酰胺; 消毒副产物; 三卤甲烷; 饮用水; 形成路径

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1376-05

Factors Affecting Formation of THMs During Dissolved Organic Nitrogen Acetamide Chlorination in Drinking Water

CHU Wen-hai, GAO Nai-yun, ZHAO Shi-jia, LI Qing-song

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Chlorination disinfection greatly reduced bacteria and virus in drinking water. However, there is an unintended consequence of disinfection, the generation of chemical disinfection by-products (DBPs). Dissolved organic nitrogen (DON) as the important precursor of DBPs is of current concern. As acetamide (AcAm) occur in important bimolecular, we studied formation pathways for THMs during chlorination of model AcAm. The experiments are designed by Plackett-Burman and Box-Behnken methods. Factors affecting formation of THMs such as AcAm initial concentration, chlorine dosage, pH, temperature, Br^- concentration and contact time were investigated. The results indicate that AcAm initial concentration, pH and temperature have little effects on formation of THMs. On the contrary, three other factors have important effects on formation of THMs, especially Br^- concentration. The capacity of THMs generation varies very little when Br^- has a constant concentration. Generation amount of THMs attach maximum under the condition that dosage of active chlorine, Br^- concentration and contact time is 8.77 mg/L, 0.77 mg/L and 6.20 h respectively. Bromine ion plays a catalysis role on THMs formation. Controlling the concentration of bromine ion can reduce total generation amount of THMs via AcAm. Bromine partition coefficient tends to increasing along with contact time lapse. Controlling chlorination reaction time can lower the cancer risk. At last, the pathway is proposed for THMs formation via AcAm, and the catalysis mechanism of Br^- was addressed.

Key words: dissolved organic nitrogen (DON); acetamide (AcAm); disinfection byproducts (DBPs); THMs; drinking water; formation pathway

饮用水加氯消毒能有效杀灭水中的微生物病原体, 大大降低了人们因饮水而感染痢疾、霍乱等水传播疾病而致死的几率, 是人类健康史上的一次重大突破。然而, 1974 年, Bellar 等^[1]第一次发现消毒会产生消毒副产物三氯甲烷 (CHCl_3)。1976 年, 美国环保局 (USEPA) 调查发现氯仿和其它 THMs 普遍存在于加氯消毒之后的饮用水中^[2]。同年, 美国国家癌症协会研究发现, 氯仿对动物具有致癌作用^[3]。于是, 消毒措施的重点逐渐由杀菌效果转向消毒副产物

(DBPs) 的控制。

有关 DBPs 前体物表征的研究, 通常采用空间排斥色谱 (GPC)、分子过滤 (超滤或纳滤) 等^[4,5] 分离

收稿日期: 2008-06-11; 修订日期: 2008-09-01

基金项目: 国家科技重大专项 (2008ZX07421-002); “十一五” 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B06); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302)

作者简介: 楚文海 (1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: kworlwater@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: tjgaonaiyun@126.com

方法分析前体物在不同相对分子质量的分布,或是采用树脂判断前体物在不同亲疏水性有机物中所占的比例^[6].然而这些方法都无法将 DBPs 前体物分离提纯,只能选取某类物质作为前体物代表进行 DBPs 生成机制研究.溶解性有机氮(DON)是 DBPs 的最重要前体物之一,通常选取蛋白质和氨基酸等常见 DON 作为 DBPs 前体物进行研究^[7,8],然而氨基酸和多肽等含氮有机物在自然水体中易被降解,且由于其相对分子质量较大,易于被消毒之前的饮用水常规处理工艺所去除,代表性不强.而酰胺(AcAm)是氨基酸、多肽的降解产物,相对分子量小,并且其在工业中得到广泛应用,可做清漆、炸药和化妆品的抗酸剂、染色的润湿剂和塑料的增塑剂等,广泛分布于自然界中.本研究首次选取 AcAm 作为前体物质,分析多种因素对 AcAm 生成 THMs 的影响.

1 材料与方法

1.1 主要药品与设备

采用去离子水(Millipore 超纯水机制备)分别配制 10 mg/L 的 AcAm(国药集团化学试验有限公司)溶液和 10 mg/L 的溴化钾溶液,备用.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 80 mg/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.缓冲溶液由 pH 套装缓冲溶剂(国药集团化学试验有限公司)配制.

三氯甲烷(CHCl₃)、二氯一溴甲烷(CHBrCl₂)、一氯二溴甲烷(CHBr₂Cl)和三溴甲烷(CHBr₃)4种 THMs 物质通过气相色谱电子捕获检测器(GG-ECD)测定,GG-ECD 型号为 Shimadzu-QP2010,毛细管柱型号为 HP-5(柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm),具体检测方法参考 US EPA 501.根据 DPD 分光光度法,使用美国 HACH 46700-00 型余氯分析仪测定有效氯.

1.2 试验方法与设计

消毒反应在 40 mL 的安培瓶(瓶塞带聚四氟乙烯衬垫)中进行,分别加入不同含量的 AcAm 溶液、溴化钾溶液、去离子水和次氯酸钠溶液.通过硫酸、氢氧化钠及相应的缓冲溶液调节溶液的初始 pH,利用循环恒温水浴控制反应温度,通过改变去离子水的加入量,保证总溶液体积为 20 mL.

通过 Plackett-Burman 试验筛选影响 THMs 生成的主要因素,再通过 Box-Behnken 响应曲面法研究各主要影响因素的交互作用.根据先前 DBPs 研究经

验及实际水质状况,确定试验因素水平如表 1 所示.

表 1 试验设计因素及水平

Table 1 Factors and level of experimental design

影响因素	AcAm /mg·L ⁻¹	有效氯 /mg·L ⁻¹	pH 值	温度 /℃	溴离子 /mg·L ⁻¹	反应时间/h
上水平	1.0	8	9.0	30	1.0	12
下水平	0.1	2	5.0	10	0.1	1

2 结果与讨论

2.1 单因素对 THMs 生成的影响

通过 Plackett-Burman 试验考察 AcAm、有效率、pH、反应温度、溴离子和反应时间 6 因素对 THMs 生成的影响程度.使用 Minitab 软件对试验数据进行分析,结果如图 1 所示,其中 THMs 为 4 种三卤甲烷之和, n 为溴分配系数^[9]:

$$n = ([\text{CHBrCl}_2] + 2[\text{CHBr}_2\text{Cl}] + 3[\text{CHBr}_3]) / \text{THMs}$$

图 1 为由 Minitab 计算得出的 Pareto 图,该图侧重于显示引起问题的因素之间的相对大小,在显著水平为 0.05 时,标准化效应 > 2.571 即为显著效应.可以看出,溴离子、反应时间和有效氯三因素对 THMs 的生成影响较大,其中溴离子的影响最为显著.

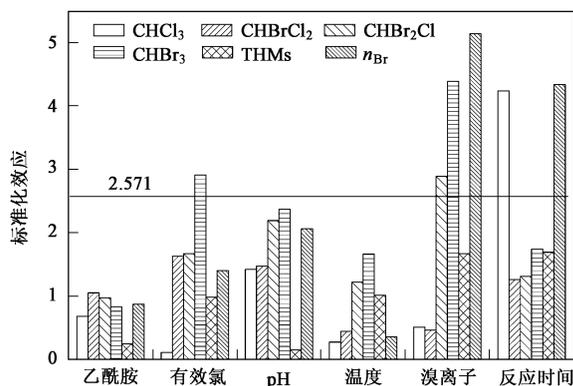


图 1 THMs 生成影响因素主效应

Fig. 1 Pareto chart of factors affecting THMs formation

2.2 多因素对 THMs 生成的影响

在 AcAm 浓度为 1 mg/L、pH 值为 6.8 以及温度为 20℃ 的条件下,通过 Box-Behnken 试验考察溴离子、反应时间和有效氯三因素在影响 THMs 生成过程中的交互作用,使用 Minitab 软件对试验数据进行分析,结果分别如图 2 和图 3 所示.

由图 2 中溴离子-有效氯等值线可知,在 AcAm

生成 THMs 的过程中, 溴离子和有效氯之间具有协同作用, THMs 的生成量随着溴离子和有效氯的增加而逐渐增多, 这是因为溴离子能够与氯反应生成次溴酸 (HOBr), HOBr 的反应活性大于次氯酸 (HOCl)^[10]. 研究还表明, 当溴离子的浓度一定时,

THMs 的生成量并不随着有效氯投加量的增加而提高, 为进一步查明溴离子在 AcAm 生成 THMs 反应中所起的作用, 在 AcAm 浓度为 1 mg/L、pH 值为 6.8 温度为 20℃ 以及反应时间为 1 h 的条件下, 考察有效氯和溴离子对 THMs 生成的影响, 结果如图 4 所示.

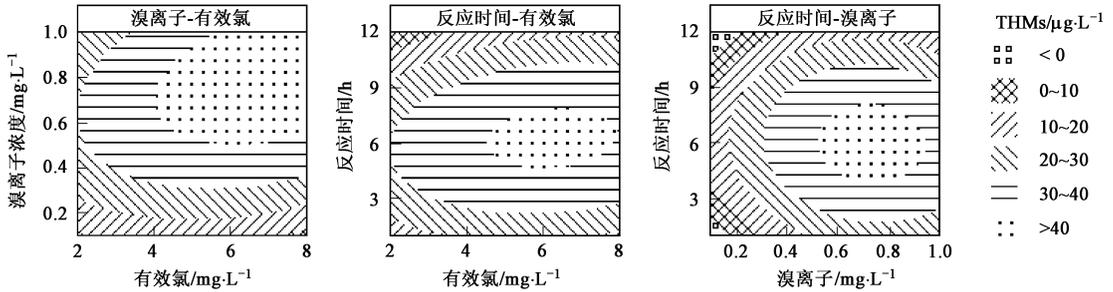


图 2 THMs 响应曲面等直线图

Fig. 2 Isopleth map of THMs response surface

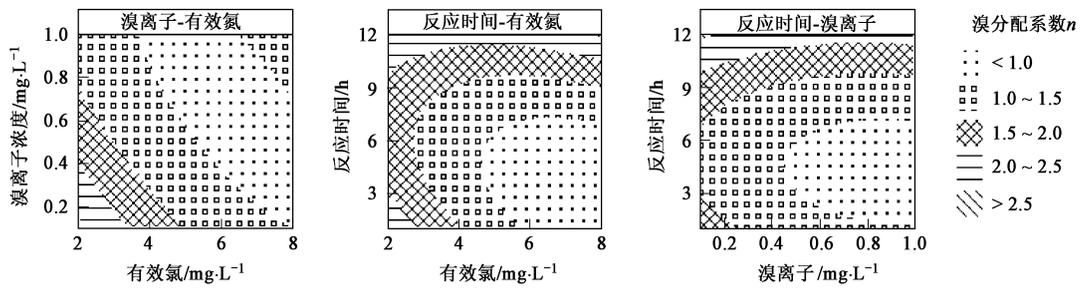


图 3 溴分配系数 n 响应曲面等直线图

Fig. 3 Isopleth map of n response surface

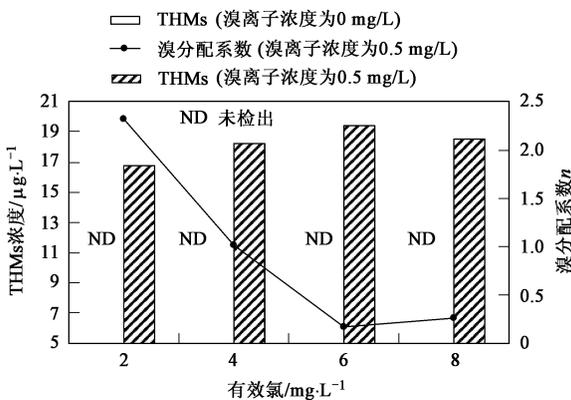


图 4 有效氯和溴离子浓度对 THMs 的生成影响

Fig. 4 Influence of active chlorine and Br^- on THMs formation

由图 4 可以看出, 反应体系中的溴离子浓度为 0 mg/L 时, 分别投加 2、4、6 和 8 mg/L 的有效氯, 反应 1 h 后都未发现 THMs 产生; 当反应体系中的溴离子浓度为 5 mg/L 时, 分别投加 2、4、6 和 8 mg/L 的有

效氯, 产生的 THMs 总量变化不大(为 17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右), 但溴分配系数变化较大, 在有效氯为 6 mg/L 时存在一个最低点. 这说明溴离子对 AcAm 生成 THMs 起到明显的促进作用.

由图 2 中反应时间-有效氯和反应时间-溴离子等值线可以发现, 随着反应时间的推移, THMs 浓度先增加, 后减少, 在 6 h 左右达到一个峰点. 这可能是因为随着有效氯和溴离子的增加, 改变了 THMs 各物种的分配比例, 如部分 CHCl_3 转化成四氯化碳 (CCl_4), 导致实验所检测的 4 种 THMs 的总量减少. 利用统计分析软件 SAS 分析试验数据, 可计算出在有效氯为 8.77 mg/L、溴离子为 0.77 mg/L 及反应时间为 6.20 h 的条件下, THMs 的最大生成量为 45.82 $\mu\text{g}/\text{L}$ (可决系数 $R^2 = 0.9223$), 与图 2 表征相符.

由图 3 中溴离子-有效氯等值线可以看出, 随着溴离子和有效氯的增加, 溴分配系数 n 呈现出下降趋势(与图 4 所示单因素试验相符), 这可能是因为

部分溴离子只起到催化作用^[11], 即溴的反应活性大于氯, 溴离子在氧化过程中可能被重复利用, HOBr 可以参加氧化反应, 但不会取代到有机物上, 而是重新形成溴离子, 形成的溴离子又可以再次被 HOCl 氧化成 HOBr, 参与氧化反应形成卤代烃^[12], 从而增加了卤代烃的总量(见图 2), 导致溴分配系数 n 下降。

同样由图 3 中反应时间-有效氯和反应时间-溴离子等值线可以发现, 在溴离子和有效氯投加量不改变的情况下, 随着反应时间的推移, 溴分配系数 n 呈上升趋势。这可能是因为反应到一定程度时, THMs 总量不再发生明显变化, CHCl₃ 等氯代甲烷开始与溴离子反应生成 CHCl₂Br、CHClBr₂ 和 CHBr₃ 等溴代甲烷。溴代甲烷的单位致癌风险要高于氯代甲烷, 因此, 控制消毒反应时间是减少 THMs 致癌风险的有效方法之一。

2.3 AcAm 生成 THMs 路径初探

酰胺的酸性强度和醇相似, 可以和次溴酸盐反应生成 *N*-溴代酰胺^[13], 由于溴原子的吸电子诱导效应比酰胺强, *N*-卤代酰胺更易与碱作用形成相应的负离子, 而后溴离子离去, 生成酰基氮宾, 再经 Hofmann 重排, 烷基转移生成异氰酸酯。但也有研究表明^[14], 反应中并无氮宾中间体产生, 而是一个协同的过程, 即 *N*-溴代酰胺的氮负离子生成后烷基带着一对电子就像 SN₂ 反应一样进攻氮, 同时溴原子带有一对电子离去。总之, 不管是通过哪种途径, 都会通过溴离子的催化作用而生成异氰酸酯, 体现出溴离子的重要性。生成的异氰酸酯中间体产物经水解和脱羧得到甲胺, 甲胺在次氯酸盐的作用下形成 *N*-卤代胺, *N*-卤代胺可以发生消去^[15]和氧化反应^[16], 但消去和氧化反应过程中无法产生 THMs, THM 可能是通过加成反应生成, 反应路径如图 5 所示。

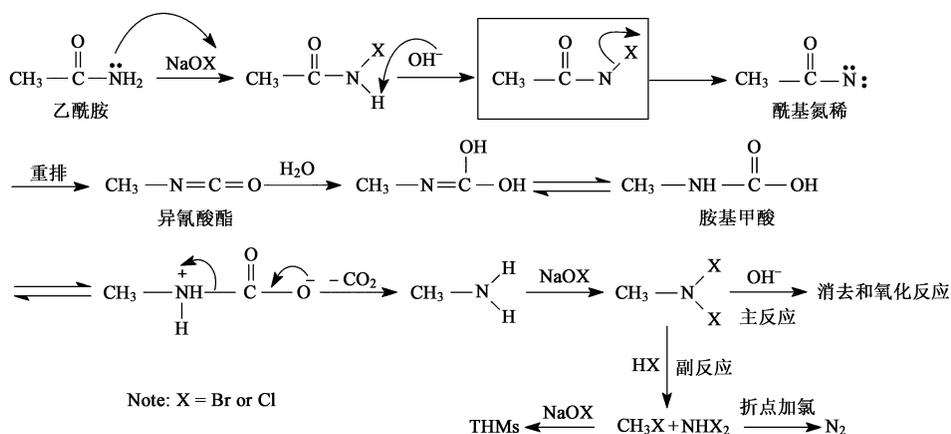


图 5 AcAm 生成 THMs 反应路径

Fig. 5 Reaction pathway for THMs formation via AcAm

3 结论

(1) 在 AcAm 生成 THMs 的各影响因素中, 溴离子的影响最为显著, 溴离子、有效氯和反应时间 3 因素的影响要大于 AcAm、pH 和反应温度的影响。

(2) 在 AcAm 生成 THMs 的过程中, 溴离子和有效氯之间具有协同作用, THMs 的生成量随着溴离子和有效氯的增加而增加, 但只有溴离子存在的情况下, 才会产生较多量的 THMs, 溴离子浓度一定时, 改变有效氯的含量对生成 THMs 总量影响不大, 溴离子对 THMs 的生成有一定的催化作用。控制溴离子的浓度, 是减少 AcAm 生成 THMs 的有效措施。在有效氯为

8.77 mg/L、溴离子为 0.77 mg/L 及反应时间为 6.20 h 的条件下, THMs 存在最大生成量为 45.82 μg/L。

(3) 溴分配系数 n 随着溴离子和有效氯的增加呈现出下降趋势, 但随着反应时间的推移, 溴分配系数 n 会逐渐上升。因此, 控制消毒反应时间是减少 THMs 致癌风险的有效方法之一。

(4) 根据 Hofmann 重排反应原理和试验数据分析, 提出了 DBPs 前体物 DON 的代表 AcAm 生成 THMs 的反应路径, 表述了溴离子的催化作用机制, 然而, AcAm 生成 THMs 的反应路径并没有完全得到证实, 消毒过程中是否有其它有毒或“三致”DBPs 生成尚需进一步研究。

参考文献:

- [1] Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography [J]. Journal of American Water Works Association, 1974, **66**: 703-706.
- [2] Kopfler F C, Melton R G, Lingg R D, *et al.* In identification and analysis of organic pollutants in water[R]. Ann Arbor Science Ann Arbor MI, 1976. 87.
- [3] National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform, Carcinogenesis Program[R]. Bethesda, M D: Division of Cancer Cause and Prevention, 1976.
- [4] Amy G L, Sieka R A, Bedessem J. Molecular size distribution of dissolved organic matter [J]. Journal of American Water Works Association, 1992, **84** (6): 67-65.
- [5] 伍海辉, 高乃云, 贺道红, 等. 臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子质量分布关系的研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(10): 2035-2039.
- [6] Bergese P, Colombo I, Gervasoni D. Assessment of the X-ray diffraction-absorption method for quantitative analysis of largely amorphous pharmaceutical composites [J]. Journal of Applied Crystallography, 2003, **36** (1): 74-82.
- [7] Hureki L, Croue J P, Legube B. Chlorination studies of free and combined amino acids[J]. Water Research, 1994, **28** (12): 2521-2531.
- [8] Na C Z, Olson T M. Mechanism and kinetics of cyanogens chloride formation from the chlorination of glycine [J]. Environment Science and Technology, 2006, **40** (5): 1469-1477.
- [9] Gould J P, Fitchom L E. Formation of brominated trihalomethane: extent and kinetics [R]. Ann Arbor Science Ann Arbor MI, 1983.
- [10] Simons J M, Kranser S W, Simms L A. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide ion [J]. Journal of American Water Works Association, 1993, **85**: 51-62.
- [11] Gretchen A, Singer P C. Effects of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances [J]. Environment Science and Technology, 1996, **30**: 19-24.
- [12] 朱志良, 王静, 葛元新, 等. Fe^{3+} 和 Br^- 对饮用水氯消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J]. 环境科学, 2007, **28** (6): 1264-1267.
- [13] Pattison D I, Davies M J. Absolute rate constants for the peptide bonds [J]. Chemistry Research in Toxicology, 2001, **14**: 1453-1464.
- [14] Morris J C. Kinetics of reaction between aqueous chlorine and nitrogen compounds [J]. Ann Arbor Science Publishers, 1978, **1**: 21-35.
- [15] Na C, Olson T M. Stability of cyanogen chloride in the presence of free chlorine and monochloramine [J]. Environment Science and Technology, 2004, **38**: 6037-6043.
- [16] Orvik J A. Kinetics and mechanism of nitromethane chlorination: a new rate expression [J]. Journal of American Chemistry Society, 1980, **102** (2): 740-743.