殷盈,周冰洁,林涛. 氯化过程中含氮消毒副产物生成特性[J].净水技术 2021,40(1):60-65.
YIN Y, ZHOU B J, LIN T. Characteristics of N-DBPs formation in process of chlorination[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1):60-65.

扫我试试?

氯化过程中含氮消毒副产物生成特性

殷　盈[1],周冰洁[2],林　涛[1]
(1. 河海大学环境学院,江苏南京　210000;2. 南京市给排水工程设计院有限公司,江苏南京　210000)

摘　要　通过试验对长江原水进行氯化消毒,从分子量、亲疏水性、极性和带电性的角度比较试验水体中的溶解性有机物,对生成含氮消毒副产物的有机物进行潜能分析,探究试验水中有机物所具有的生成含氮消毒副产物的组成规律。结果表明:前体物中主要为<1 kDa 的小分子和>10 kDa 的大分子,且以疏水性、极性和非正电的有机物为主;氯化后,饮用水中可生成含氮消毒副产物,有机物在<1 kDa 和>10 kDa 的区间内,且以亲水性、非极性和带正电的组分生成含氮消毒副产物的单位潜能最大。

关键词　分子量　亲疏水性　极性　含氮消毒副产物(N-DBPs)　生成潜能
中图分类号:TU991.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-0177(2021)01-0060-06
DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2021.01.011

Characteristics of N-DBPs Formation in Process of Chlorination

YIN Ying[1], ZHOU Bingjie[2], LIN Tao[1]
(*1. Environmental Science College of Hohai University, Nanjing　210000, China;*
2. Nanjing Water and Wastewater Engineering Design Institute Company, Nanjing　210000, China)

Abstract　Dissolved organic matter in raw water from Yangtze River was explored to identify the precursors of N-DBPs with different molecular weights, hydrophility and hydrophobicity, polarity and electricity, to investigate and regulate N-DBPs formation potential during chlorine disinfection. The results showed that organics were mainly composed of precursors with MW<1 kDa and MW>10 kDa, and were mainly composed of hydrophobic, polar and non-positively charged components. N-DBPs were formed after chlorination. Among the organics, MW<1 kDa and MW>10 kDa gave the highest yield of N-DBPS, and hydrophilic, non-polar and positively charged components produced more N-DBPs.

Keywords　molecular weight　hydrophility and hydrophobicity　polarity　N-DBPs　formation potential

自 20 世纪 70 年代,三卤甲烷首次被 Rook[1] 从加氯消毒后的饮用水中检测出后,人们逐渐开始对 DBPs 广泛关注[2]。DBPs 是指消毒剂与水中的化学成分反应,生成对人体有毒有害的物质。因此,饮用水领域的研究热点之一一直是关于消毒副产物的生成和控制。近年来,各国饮用水水质标准对常规含碳消毒副产物进行了日益严格的控制[3],且具有更高细胞毒性、基因毒性和遗传毒性的新兴含氮消毒副产物不断被检出[4-5]。含氮消毒副产物主要包括卤代乙酰胺类(HAcAms)、卤乙腈类(HANs)、卤代硝基甲烷类(HNMs)和非卤代的亚硝胺类(nitrosamines)。虽然其出厂水浓度一般为 ng/L~μg/L,远低于常规含碳消毒副产物的浓度,但其危害远高于后者。三卤甲烷中三氯甲烷、二溴一氯甲烷的致癌风险浓度分别为 350 000 μg/L 和 400 ng/L,而亚硝胺中二甲基亚硝胺仅为 0.7 ng/L[6-7],含氮消毒副产物的去除显得尤为重要。但鉴于常规处理工艺难以去除消毒过程中产生的 DBPs,因此,降低其在

[收稿日期]　2020-01-18
[基金项目]　国家自然科学基金(51978238)
[作者简介]　殷盈(1998—　),女,研究方向为给排水科学与工程,E-mail:501664163@qq.com。

饮用水中的生成量成为控制 DBPs 的有效手段。其中,DBPs 前体物的识别和削减最为重要[8]。

为考察不同类型有机物生成含氮消毒副产物的特性,本研究以长江流域某常规处理厂为对象,从有机物的分子量分布、亲疏水性、极性和带电性角度,分别采用超滤法、树脂固相萃取法和快速分析法,对原水中消毒副产物前体物进行分析,掌握 DBPs 前体物的性质,为水厂后续的控制技术针对性去除该类型有机物提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验在以长江为水源地的某水厂进行。水厂采用混凝、沉淀、过滤、消毒的常规工艺。

试验期间长江水源水质情况如表 1 所示。

表 1　试验原水水质

Tab. 1　Raw Water Quality for Experiment

水质指标	浑浊度/NTU	pH 值	高锰酸盐指数/($mg\cdot L^{-1}$)	氨氮/($mg\cdot L^{-1}$)	DOC/($mg\cdot L^{-1}$)	DON/($mg\cdot L^{-1}$)	UV_{254}/cm^{-1}
数值	47.3~56.4	7.1~7.6	2.02~2.41	0.16~0.27	2.34~3.78	0.21~0.42	0.038~0.08

试验水样取自该水厂各工艺单元出水,水样均用1 L 棕色试剂瓶取得,取样后使待测水通过 0.45 μm 的玻璃纤维纸(GF/F,Whatman,英国),过滤以去除不溶性杂质,滤后水保存在 4 ℃的环境下以待备用,直至加氯后测得其最大生成势。

1.2 N-DBPs 的生成势及检测

Krasner 法测定 N-DBPs 生成势[9]:加入一定体积标定后的次氯酸钠溶液(20 000 mg/L),控制需氯量满足 Cl_2(mg/L) = 3×DOC(mg C/L)+7.6×NH_3(mg N/L)+10(mg/L),再加入 10 mmol/L 的磷酸盐缓冲液,调节 pH 值为 7.0,将样品密封保存于 500 mL 的棕色试剂瓶内,放置在暗光环境下的培养箱内,控制温度为 25 ℃,反应 24 h 后,加入抗坏血酸终止氯化反应,并测定含氮消毒副产物浓度。

液液萃取-气相色谱-微电子捕获检测器进行 N-DBPs:取 100 mL 消毒后的水样,加入 10 g 无水硫酸钠,使其振荡溶解,再加入 10 mL 萃取剂[(二氯乙腈(DCAN)和三氯硝基甲烷(TCNM)采用甲基叔丁基醚,二氯二酰胺(DCAcAm)采用乙酸乙酯,南京化学试剂有限公司];将样品置于旋涡混匀器(KS501IKA,德国)振荡萃取 10 min,静置 15 min 等待分层;最后,加入无水硫酸钠脱水,控制温度为 37 ℃,上层有机相氮吹至 1 mL,用气相色谱仪(安捷伦 7890B)检测。

1.3 有机物的分子量分级

超滤膜法测定水样中有机物分子量分布[10]:水样先通过 0.45 μm(GF/F,Whatman,英国)微滤膜,再分别通过截留分子量为 1 kDa 和 10 kDa 的超滤膜(Millipore,美国),收集膜过滤后出水,并进行相应水质指标的测定。例如,N-DBPs 生成势、DOC,通过差减法得到 2 个分子量区间(1 ~ 10 kDa 和>10 kDa)有机物的 N-DBPs 生成势和 DOC 浓度。

1.4 有机物的亲疏水性分级

树脂固相萃取法测定水样中有机物的亲疏水性[11-12]:水样先通过 0.45 μm 微滤膜(GF/F,Whatman,英国),再用 0.1 mmol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液控制 pH 值为 7.0,将水样分别通过 XAD-8 和 XAD-4 树脂填料的 SPE 柱(Sigma,美国),2 种树脂分别吸附强疏水性(HPO)和弱疏水性(TPI)有机物,不被吸附的为亲水性有机物(HPI),将 2 个 DAX 柱上的有机物用甲醇、0.1 mmol/L NaOH 和 0.1 mmol/L HCl 进行淋洗,分别从柱中洗出疏水中性(HPON)、疏水酸性(HPOA)和疏水碱性(HPOB)有机物,之后将各部分水样分别进行相关水质指标,如 N-DBPs 生成势和 DOC 浓度的测定。

1.5 有机物的极性和带电性分级

快速分析法测定有机物的极性:水样先通过 0.45 μm 的微滤膜(GF/F,Whatman,英国),再以 1 mL/min 的滤速通过 C18 柱(Sigma,美国),树脂吸附非极性和弱极性有机物,不被吸附的为极性有机物。

带电性分级除填料更换为 SCX 树脂,除用于吸附带正电的有机物外,其余同极性分级。

2 结果与讨论

2.1 有机物 DOC 分子量与生成势的关系分析

采用超滤膜法对长江水源地进行有机物亲疏水性分级,试验结果如下。

由图 1 可知:在进行 DCAN、DCAcAm 和三氯硝基甲烷(TCNM)生成试验时,原水中 DOC 主要集中

在 MW>10 kDa 和 MW<1 kDa 的组分中,浓度为 1.4 mg/L 和 1.1 mg/L,占总 DOC 的 41.2%和 32.3%;而在 1 kDa<MW<10 kDa 的 DOC 浓度为 0.9 mg/L,占 26.5%,相对较少。

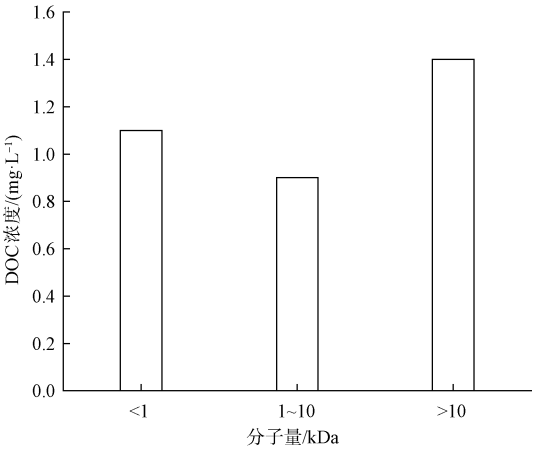

图 1 按分子量分类的 DOC 质量分布

Fig. 1 Mass Distributions of DOC Classified by Molecular Weights

由图 2 可知:从分子量分布规律上分析,DCAN、DCAcAm、TCNM 主要以<1 kDa 的小分子有机物和>10 kDa 的大分子有机物同时生成的形式为主;其中,前体物中分子量>10 kDa 的有机物生成 DCAN、DCAcAm 的浓度分别为 4.5 μg/L 和 2.6 μg/L,其次是分子量<1 kDa 的有机物,生成势分别为 3.1 μg/L 和 1.5 μg/L,分子量为 1~10 kDa 的有机物生成势分别为 1.6 μg/L 和 1 μg/L;而 TCNM 中,分子量<1 kDa 的有机物生成势最高,为 2.2 μg/L,其次是 1~10 kDa 的有机物,生成势浓度为 0.5 μg/L,分子量>10 kDa 的有机物生成势浓度为 0.4 μg/L。

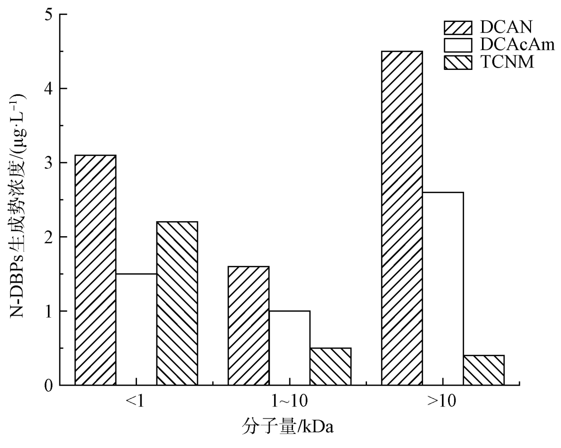

图 2 N-DBPs 前体物的分子量特性

Fig. 2 Molecular Weight Properties of N-DBPs Precursors

由图 3 可知:充分氯化后,DCAN、DCAcAm 中分子量>10 kDa 的有机物 N-DBPs 的单位生成势最高,该区间有机物的 DCAN、DCAcAm 单位生成势分别高达 3.21 μg/(mg DOC)和 1.86 μg/(mg DOC),占各自总单位生成势的 41%和 43%;其次是分子量<1 kDa 的有机物,DCAN、DCAcAm 的单位生成势分别为 2.81 μg/(mg DOC)和 1.36 μg/(mg DOC),约占各自总单位生成势的 36%和 31%;分子量为 1~10 kDa 的有机物两种 N-DBPs 的单位生成势分别为 1.78 μg/(mg DOC)和 1.11 μg/(mg DOC),占总生成势的 23%和 26%。分析原因为加氯后,部分已生成的 DCAN 水解为 DCAcAm[13],即部分 DCAN 的前体物同时也是 DCAcAm 的前体物,两者具有相似的分子量分布特征。而充分氯化后,分子量<1 kDa 的 TCNM 单位生成势最高,高达 2 μg/L,约占 TCNM 总单位生成势的 70%;分子量在 1~10 kDa 和>10 kDa 的有机物 TCNM 单位生成势分别为 0.56 μg/(mg DOC)和 0.29 μg/(mg DOC),分别占 TCNM 总单位生成势的 20%和 10%。综上,3 三种 N-DBPs 中分子量<1 kDa 和>10 kDa 的有机物单位 DOC 质量生成势分别为 6.02、3.22 μg/(mg DOC)和 2.29 μg/(mg DOC),远高于 1~10 kDa 的有机物,这两个区间的有机物生成 N-DBPs 的活性强,潜能大。

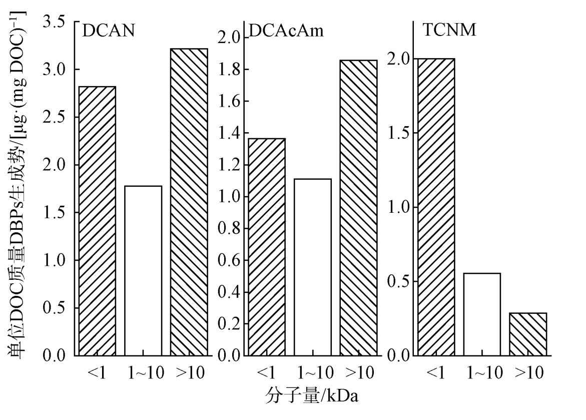

图 3 不同分子量的 N-DBPs 前体物生成势分布

Fig. 3 Formation Potential Distributions of N-DBPs Precursors with Different Molecular Weights

在长江水源地中,一般以分子量<1 kDa 和>10 kDa 的有机物所占比例最大为主,且其单位生成潜能通常也为最大。因此,这两个区间有机物是 N-DBPs 的主要前体物。在常规处理工艺水厂中,大分子有机物的去除效果较理想,而小分子有机物的去

除效果则较差。水厂在消毒前,应针对性地提高小分子有机物的去除效率,从而对出厂水中的 N-DBPs 进行更好的控制。

2.2　有机物 DOC 亲疏水性与生成势的关系分析

采用超滤膜法对长江水源地进行有机物亲疏水性分级,试验结果如下。

由图 4 可知:在 DCAN、DCAcAm 和 TCNM 试验中,原水中疏水中性和疏水碱性 DOC 组分占主导地位,浓度均为 0.9 mg/L,占总 DOC 的 26.5%;其次是亲水性组分,浓度为 0.6 mg/L,占 17.6%;过渡亲水性和疏水酸性的 DOC 含量差不多,约占 14.7%。

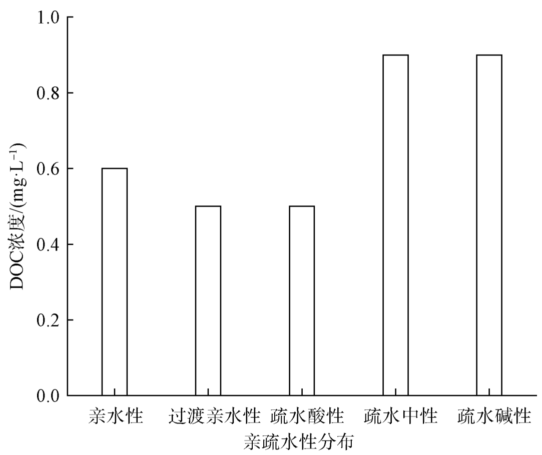

图 4　按亲疏水性分类的 DOC 质量分布

Fig. 4　Mass Distributions of DOC Classified by Hydrophility and Hydrophobicity

由图 5 可知:长江原水中的前体物以亲水性有机物生成 DCAN、DCAcAm 为主,生成势浓度依次为 2.3、1.8 μg/L,疏水碱性有机物次之,生成势依次为 2.3、1.2 μg/L;前体物以疏水中性有机物生成 TCNM 为主,生成势为 1.2 μg/L,其次为亲水性有机物,生成势为 1.1 μg/L。

由图 6 可知,充分氯化后,亲水性有机物生成 DCAN、DCAcAm、TCNM 的单位生成势最高,分别为 3.83、3 μg/(mg DOC)和 1.83 μg/(mg DOC)。因此,在长江水源地中,亲水性有机物的 N-DBPs 生成潜能最大,亲水性组分是 N-DBPs 的主要前体物。

在长江水源地中,N-DBPs 前体物中亲水性有机物分布更为密集,且其单位生成潜能也最大,因此,该区间有机物是 N-DBPs 的主要前体物。水厂在消毒前应针对性地去除亲水性有机物,从而对出厂水

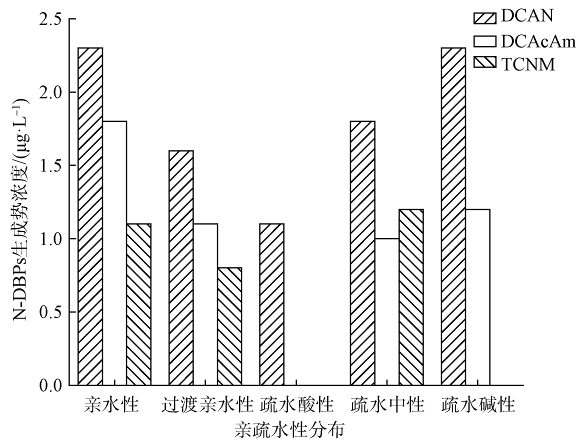

图 5　N-DBPs 前体物的亲疏水性特性

Fig. 5　Hydrophilicity and Hydrophobicity of N-DBPs Precursors

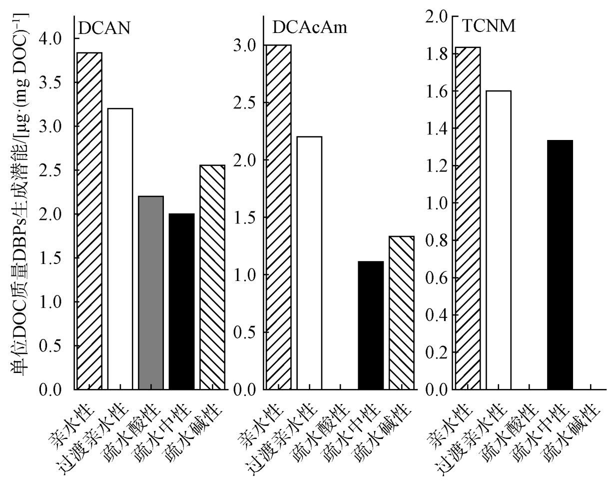

图 6　不同亲疏水性的 N-DBPs 前体物生成势分布

Fig. 6　Formation Potential Distributions of N-DBPs Precursors with Different Hydrophility and Hydrophobicity

中的 N-DBPs 进行更好的控制。

2.3　有机物 DOC 极性和带电性与生成势的关系分析

采用快速分析法对长江水源地进行有机物极性和带电性分级,试验结果如下。

由图 7 可知,原水极性组分占主导地位,在 DCAN、DCAcAm 和 TCNM 生成试验中,极性的 DOC 含量为 2.4 mg/L,占 70.6%,非极性组分浓度为 1 mg/L,占总 DOC 的 29.4%。

由图 8、图 9 可知:充分氯化后,长江原水中前体物以非极性组分生成 DCAN、DCAcAm 为主,生成势分别为 7.2 μg/L 和 4.2 μg/L,非极性有机物生成 DCAN、DCAcAm 的单位生成势为 7.2 μg/(mg DOC)和 4.2 μg/(mg DOC),高于极性有机物;而 TCNM

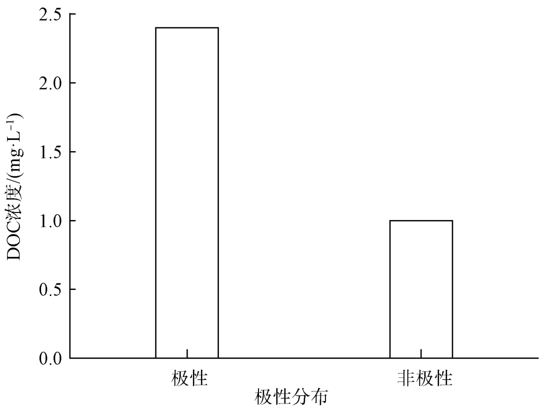

图 7　按极性分类的 DOC 质量分布

Fig. 7　Mass Distributions of DOC Classified by Polarities

中前体物虽以极性组分生成 TCNM 为主,含量为 1.8 μg/L,但充分氯化后,非极性有机物的单位生成势仍高于极性有机物,含量为 1.3 μg/(mg DOC)。因此,在长江水源地中,非极性有机物的生成潜能大,为 N-DBPs 的主要前体物,应优先考虑去除,从而使出厂水水质得以更好的控制。

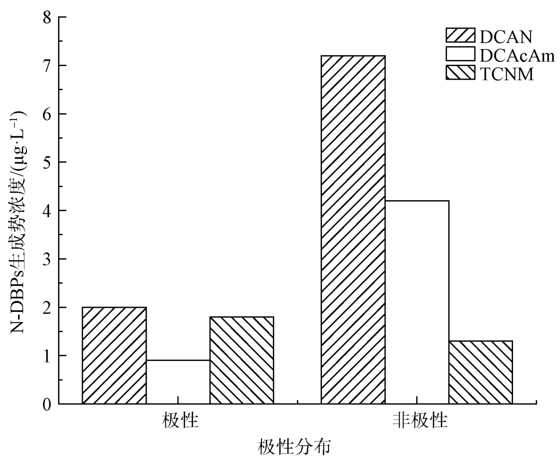

图 8　N-DBPs 前体物的极性特性

Fig. 8　Polarity Properties of N-DBPs Precursors

由图 10 可知,原水中非正电组分占主导地位,浓度为 2.8 mg/L,占 82.4%,带正电的 DOC 浓度为 0.6 mg/L,占总 DOC 的 17.6%。由图 11、图 12 可知,长江原水前体物中带正电和非正电组分生成 DCAN、DCAcAm 的浓度相差不大,生成势分别为 5、4.2 μg/L 和 3、2.1 μg/L,前体物中带正电的生成势略高于非正电的,而 TCNM 中,虽然前体物中非正电的组分生成势为 2.2 μg/L,远高于带正电的,但充分氯化后,仍为带正电的前体物单位生成势较高。因此,在长江水源地中,带正电的有机物生成潜能

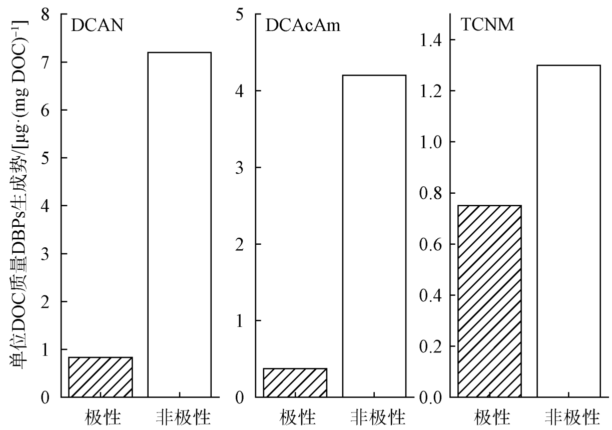

图 9　不同极性的 N-DBPs 前体物生成势分布

Fig. 9　Formation Potential Distributions of N-DBPs Precursors with Different Polarities

大,应提高带正电的有机物的去除率,从而使出厂水水质得到更好的控制。

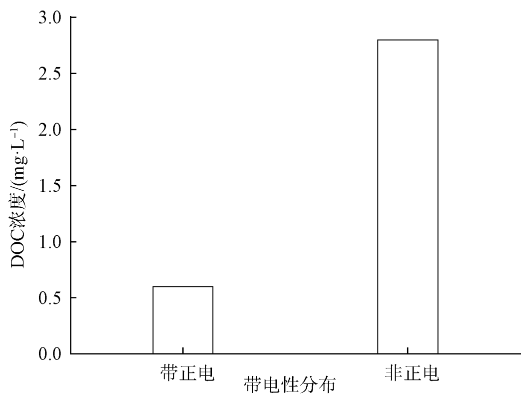

图 10　按带电性分类的 DOC 质量分布

Fig. 10　Mass Distributions of DOC Classified by Electricity

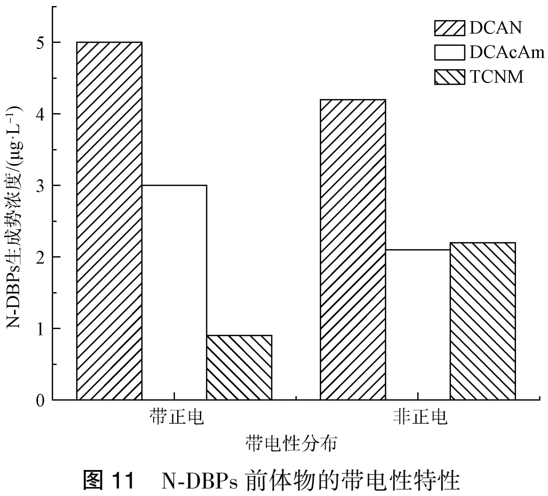

图 11　N-DBPs 前体物的带电性特性

Fig. 11　Charge Characteristics of N-DBPs Precursors

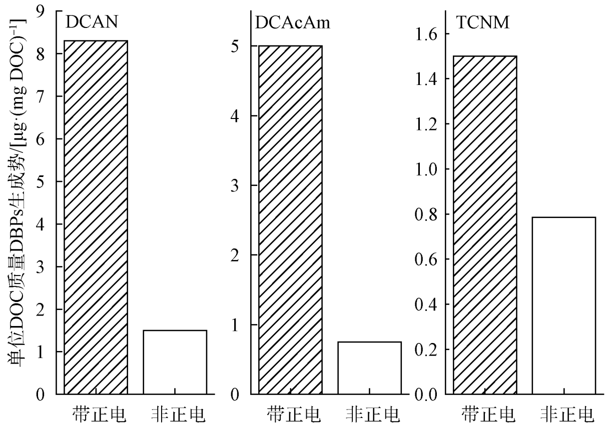

图 12 不同带电性的 N-DBPs 前体物生成势分布

Fig. 12 Formation Potential Distributions of N-DBPs Precursors with Different Charge Properties

3 结论

(1)长江原水中二氯乙腈(DCAN)的前体物浓度为 9.2 μg/L,二氯乙酰胺(DCAcAm)的前体物浓度为 5.1 μg/L,三氯硝基甲烷(TCNM)的前体物浓度为 3.1 μg/L。

(2)长江水源中前体物主要以<1 kDa 的小分子有机物和>10 kDa 的大分子有机物、疏水中性或疏水碱性,以及极性的非正电组分占主导地位。

(3)氯化后,长江水源中生成 DCAN、DCAcAm、TCNM 的前体物中以<1 kDa 的小分子有机物和>10 kDa 的大分子有机物同时存在为主,生成 DCAN、DCAcAm 前体物主要以亲水性、带正电的非极性有机物潜能较高,生成 TCNM 前体物绝大部分是疏水中性、非正电的极性有机物潜能较高。由于前体物存在分子量减少而亲水性增强的特点[14],且水中大分子有机物去除效果较好,去除 TCNM 前体物可以考虑吸附、生物氧化的方法去除水中小分子的有机物,而去除 DCAN、DCAcAm 前体物则需重点关注非极性有机物,从而降低饮用水中消毒副产物的生成量。

(4)氯化后,N-DBPs 的单位生成潜能以<1 kDa 的小分子有机物和>10 kDa 的大分子有机物,以及亲水性的非极性带正电有机物较高,单位生成潜能呈现同氯化 DOC 生成 N-DBPs 相似的趋势。研究其高效的去除方法,是目前去除消毒副产物领域研究的方向之一。

参考文献

[1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Acta Polytechnica, 2002, 42(2):234-243.

[2] 常洋洋,陈庆欣,李宁,等. 饮用水消毒技术发展趋势的文献计量学分析[J]. 环境科学学报,2016,36(2):413-419.

[3] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[4] 朱明秋,高乃云. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的生成和控制研究进展[J]. 水处理技术,2013,39(8):1-4,9.

[5] MITCH W A, KRASNER S W, WESTERHOFF P, et al. Occurrence and formation of nitrogenous disinfection by products[M]. Denver: Water Research Foundation,2009.

[6] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research[J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007(1):178-242.

[7] ANDRZEJEWSKI P, KASPRZYK-HORDERN B, NAWROCKI J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters[J]. Water Research, 2008, 42(4-5):863-870.

[8] 黄河,徐斌,朱文倩,等. 长江沿线城市水源氯(胺)化消毒副产物生成潜能研究[J]. 中国环境科学,2014,34(10):2497-2504.

[9] DOTSON A, WESTERHOFF P, KRASNER S W. Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection by-products[J]. Water Science & Technology, 2009, 60(1):135-143.

[10] CHOW A T, GAO S, DAHLGREN R A. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA Online, 2005, 54(8):475-507.

[11] AIKEN G R, MCKNIGHT D M, THORN K A, et al. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(4):567-573.

[12] MALCOLM R L. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances[M]//ALLARD B, BORÉN H, GRIVALL A. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

[13] 李冕,徐斌,夏圣骥,等. 含氮消毒副产物卤代酰胺的生成特性与控制研究进展[J]. 中国给水排水,2011,27(14):39-42.

[14] 薛爽,王超,马溪平,等. 天然太阳辐射作用下冰体中溶解性有机物组分的光降解[J]. 环境科学学报,2015,35(10):3098-3106.