

天然水中离子对消毒过程中挥发性 卤代烃生成的影响

林 立 孙卫玲* 倪晋仁

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京, 100871)

摘 要 以天然水中的腐殖酸为研究对象, 用其活性片段苯二酚和天然水做对比, 研究了氯化过程中挥发性卤代烃的生成机理, 并分析了天然水体中常见离子对氯化反应的影响. 结果表明, 氯化过程中三卤甲烷和三卤乙烷是稳定产物, 随着反应时间和加氯量的增加产生量增加; 烯炔为不稳定的中间产物, 实验过程中偶尔有检出; 1,1,2,2-四氯乙烷为相对稳定的中间产物, 随着反应时间和加氯量的增加先增加而后减少. 天然水中的溴离子对挥发性卤代烃的生成有一定的促进作用; 铵离子和镁离子对氯化产物有不同程度的抑制作用; 碳酸根离子对不同的挥发性卤代烃产物有不同的影响.

关键词 腐殖酸, 天然水体, 离子, 挥发性卤代烃.

在加氯消毒过程中, 氯和水中的溴可与天然水中的有机物反应生成挥发性消毒副产物 (主要为小分子卤代烃). 许多文献分析了反应产生消毒副产物的影响因素^[1-3].

腐殖酸和富里酸都是天然水体中常见的有机物, 氯化消毒时腐殖酸比富里酸产生的副产物多, 在腐殖酸中含有间苯二酚结构的物质被认为是生成消毒副产物的主要前体^[4, 5]. Harrington 等^[6]研究表明, 酚碳含量与氯的消耗量和消毒副产物的量密切相关.

本文以腐殖酸和活性片段间苯二酚及其同分异构体对苯二酚、邻苯二酚为前体物质, 模拟了不同条件下消毒副产物主要是挥发性卤代烃的生成规律, 并研究了天然水中常见离子对消毒副产物生成的影响. 同时对比分析了天然水的氯化反应结果, 旨在进一步揭示挥发性消毒副产物的生成机理.

1 实验部分

1.1 实验方法

甲醇中挥发性卤代烃标样: 氯仿 ($100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 四氯化碳 ($24.5\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 三氯乙烯 ($100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 溴仿 ($104\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 1,1,1-三氯乙烷 ($0.88\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 1,1,2-三氯乙烷 ($1.01\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 1,1,2,2-四氯乙烷 ($1.02\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 一溴二氯甲烷 ($0.88\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 二溴一氯甲烷 ($1.97\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) 等 9 种挥发性消毒副产物.

在一系列 100ml 碘量瓶中, 加入一定体积的次氯酸钠 (有效氯 7—10%) 溶液, 立即加满含有一定浓度前体物的溶液, 加盖液封; 在暗室中分别反应 24h 后, 每瓶加入 0.2g 抗坏血酸为终止剂; 用吹扫捕集-气相色谱方法测定消毒副产物浓度.

1.2 分析方法

吹扫捕集浓缩仪 (美国 O.I. Analytical 公司): 吹扫温度为 20℃, 11min; 解吸温度为 180℃, 4min; 烘烤温度为 180℃, 10min.

气相色谱仪 (美国 Agilent 6890N): 进样口 200℃, 分流进样 (50: 1); HP-VOC 毛细柱, 30.0m × 200 μ m × 1.12 μ m, N₂ 流量 1.0ml·min⁻¹; 炉温 30℃ (1min), 5℃·min⁻¹升温到 35℃ (3min), 5℃·min⁻¹到 40℃ (3min), 5℃·min⁻¹到 90℃ (3min), 10℃·min⁻¹升温到 150℃ (4min); ECD 检测器温度 325℃.

2 结果与讨论

2.1 前体物结构对消毒副产物的影响

天然水中最常见的消毒副产物前体为腐殖酸、富里酸等, 腐殖酸降解得到的单体化合物为间苯二酚、邻苯二酚等. 选用腐殖酸和苯二酚的三种同分异构体 (间、对和邻苯二酚) 作为消毒前体物, 对比苯二酚和腐殖酸的反应产物可知: 在没有溴离子存在的情况下, CHCl₃ 是最主要的产物, 其次较稳定的产物有 CHCl₂-CH₂Cl 和 CHCl₂-CHCl₂, CHCl=CCl₂ 和 CCl₂=CCl₂ 只是偶尔有检出, CCl₄ 和 CCl₃CH₃ 都没有被检出.

氯化过程中挥发性卤代烃的产量也随前体物化学结构的不同而不同. 氯浓度相同时, 三种同分异构体产生的挥发性氯代烃总量 (表 1) 的变化规律为: 间苯二酚 > 对苯二酚 > 邻苯二酚. 这表明带有间位羟基芳香环的酚类化合物或者带有间位羰基芳香环的酮类化合物是氯代有机小分子最有效的前体^[5], 而且三种同分异构体氯代产物的产量与间羟基 (或间羰基) 之间空位活性碳上的氢原子被亲电取代可能性的变化趋势一致. 四种物质的挥发性氯代烃总量都随着有效氯浓度的增高而增加.

表 1 不同前体物 (TOC= 0.327mg·l⁻¹) 产生的挥发性卤代烃总量 (μ g·l⁻¹)

Table 1 Amount of volatile halogenated hydrocarbon (μ g·l⁻¹) produced by different precursors

有效氯	间苯二酚	对苯二酚	邻苯二酚	腐殖酸
1.143 × 10 ³	13.552	9.209	0.199	1.707
2.286 × 10 ³	184.157	10.684	1.371	1.905
3.429 × 10 ³	373.039	15.164	1.963	2.196
4.572 × 10 ³	433.005	20.324	2.734	2.256
5.715 × 10 ³	452.508	25.388	3.104	2.668

2.2 反应时间和加氯量对消毒副产物的影响

Mohamed 等^[7]的研究表明, 随着反应时间的延长, 消毒副产物产生量增加, 尤其是

在最初的几个小时之内产物增长较快。从图 1 可以看出, 间苯二酚的三种消毒副产物的产生量随时间的变化规律不同: CHCl_3 和 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 产生量在最初 1h 内呈指数增长, 1—4h 间产量与时间为线性关系, 4h 后产量增加不明显; $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ 与前两种产物的变化规律相反, 随着时间的增加其产生量减少, 而且最初 1h 内其产生量迅速下降, 之后下降的速率变缓。而腐殖酸的两种稳定氯化产物 (CHCl_3 和 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$) 随时间的变化趋势与其活性片段间苯二酚基本一致, 但反应速率明显比间苯二酚慢。

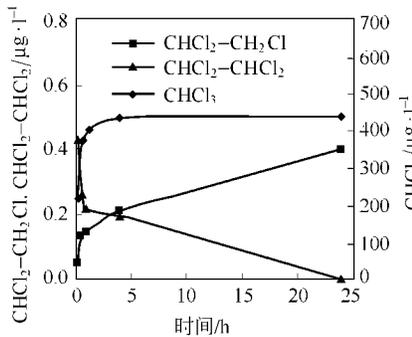


图 1 间苯二酚氯化时挥发性氯代产物随时间的变化

Fig. 1 Volatile products at different time during chlorination of resorcinol

前体物的浓度和加氯量对挥发性氯代烃的产量有重要影响, 当前体物的浓度一定时, 氯代产物随加氯量的增加而增加^[6]。取间苯二酚和腐殖酸溶液 ($\text{TOC} = 0.327\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 做对比, 与不同浓度的次氯酸钠反应, 测定消毒副产物的浓度 (图 2)。不同前体物的氯化产物 CHCl_3 和 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的变化规律一致, 曲线分为三部分: 曲线开始增长缓慢, 然后增加迅速, 最后曲线持平。这是因为加氯量较低时, 只生成简单的氯代有机物或苯环断裂生成其它活性基团。随加氯量的增加, 有机物被氧化生成最终产物。产物 $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ 的变化规律则不同, 随加氯量的增加, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ 浓度迅速增加, 在某一点达到最大值, 然后又缓慢降低。而且, 腐殖酸消毒副产物中几乎没有检测出 $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ 。

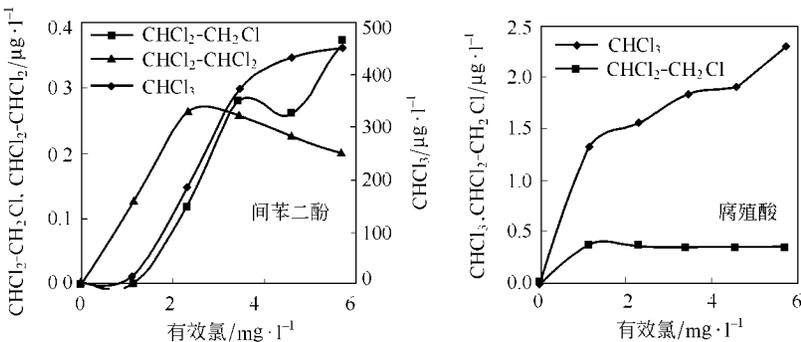


图 2 加氯量对挥发性氯代产物的影响

Fig. 2 Effect of chlorine amount on volatile products

2.3 天然水中常见离子对消毒副产物的影响

水体中常见离子通过参与氯化反应、改变腐殖酸的存在形态以及作为缓冲盐调节水体的 pH 值而影响氯化反应规律。本文研究了四种天然水体中的常见离子 Br^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 对腐殖酸 ($\text{TOC} = 1.308\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 有效氯 = $4.572\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 氯化过程中消毒副产物生成的影响。

2.3.1 溴化物对消毒副产物的影响

除了消毒过程中加入的氯会参加反应以外, 天然水体本身含有微量 Br^- 也会影响卤代消毒副产物的量及组成^[8, 9]。天然水体的溴化物浓度在 $10\text{--}50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 。若水中不含溴化物, 则氯与腐殖质反应只生成氯代产物; 当水中存在溴化物时, 则会生成各种溴代烃, 溴比氯更容易发生取代反应^[9]。Spyros^[10]的研究结果表明, 如果其水源中溴化物的浓度高, 则加氯后也有较高浓度的三卤代烃。

溴离子对腐殖酸氯化过程的影响如图 3 所示。加入溴离子后, 主要的氯化产物仍为 CHCl_3 , 增加了 CHCl_2Br , CHClBr_2 和 CHBr_3 三种溴化三卤甲烷; 随加溴量的增加, 氯化产物减少, 溴化产物量增加, 产物总量也增加, 总挥发性卤代烃产量是加溴前总量的 1.2—1.5 倍; 不同的氯化产物随溴离子浓度的变化规律不同, 随溴离子浓度的增加, CHBr_3 和 CHClBr_2 增加较快, CHCl_2Br 浓度基本保持不变, 而 CHCl_3 浓度逐渐降低。也就是说, 随溴离子浓度的增加, 腐殖酸氯化产物由 CHCl_3 逐渐转变为 CHBr_3 和 CHClBr_2 , 而 CHCl_2Br 只是转变过程中的中间产物, 在本实验条件下, 其浓度基本保持不变。

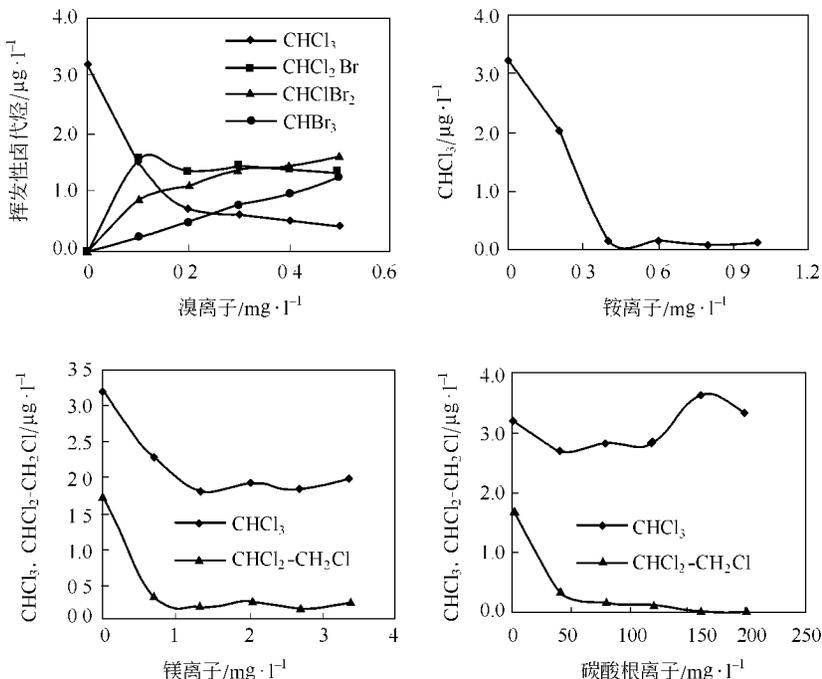


图 3 天然水中常见离子对挥发性卤代烃生成的影响

Fig. 3 Effect of ions in natural water on the formation of volatile halogenated hydrocarbon

2.3.2 铵离子对消毒副产物的影响

Amy 等^[5]的研究表明, 氯消毒过程中如果含铵离子, 到达折点前主要消毒副产物三卤甲烷的产量很少. 从图 3 可以看出, 铵离子强烈抑制 CHCl_3 等挥发性卤代产物的产生, 随着铵离子浓度的增加, CHCl_3 的产量呈线性比例快速下降. $0.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 铵离子浓度是反应曲线的拐点, CHCl_3 的产量降至 $0.1585\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 不到无氨氮体系中该物质产量的 $1/20$, 在这个反应浓度之后, 铵离子的增加对反应体系产物产量的影响不明显; 除了加入 $0.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 铵离子后的氨氮复合反应体系仍产生微量 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 外, 其它复合体系几乎不产生另外的氯代产物, 只有单一产物 CHCl_3 . 这是因为在氯化过程中次氯酸优先与铵离子反应生成氯胺, 一氯胺和二氯胺具有一定消毒能力, 但氯胺消毒能力比氯低. 这样溶液中可供氧化有机物的游离氯很少, 因此, 强烈控制了挥发性卤代物的生成. 但是氯与氨氮反应时, 如果加氯量足够大, 超过与氨氮反应的需要量后, 便有一定的挥发性卤代烃产生.

2.3.3 镁离子对消毒副产物的影响

镁离子对氯代消毒副产物的生成也有一定的阻滞作用, 由图 3 可知, 镁离子浓度由 $0.65\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 增加到 $3.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, CHCl_3 的产量从 $3.2\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 降到 $1.8\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. 因为羟基之间的碳原子是亲电加成的首要位点, 而且水解氧化后它与两个羰基碳的连接键是主要断裂处. 然而腐殖酸与金属离子会生成配合键, 具体表现为金属离子在腐殖酸中的羧基和羟基之间、两个羧基之间都能螯合成键而形成配合物, 这样使腐殖酸活性碳位点与氯的反应机会减少, CHCl_3 的产量减少. 因此, 水中常见的 Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等与腐殖酸具有配合能力的金属离子都可能会影响腐殖酸的氯化反应, 从而使消毒副产物的产生量减少.

2.3.4 碳酸根离子对消毒副产物的影响

Mohamed 等^[7]的研究表明, 随着 pH 值的增加, 三卤甲烷的浓度增加; 而且当 pH 值从 9 降到 7 时, 三卤甲烷产生量减少一半. 由于各种碳酸盐和碳酸氢盐化合物的作用, 使天然水体具有一定的缓冲能力, pH 值一般保持在 6—9 之间. 在腐殖酸氯化反应系统中加入 Na_2CO_3 后形成碳酸盐缓冲系统来研究消毒副产物的变化过程, 由图 3 可知, 碳酸盐离子浓度小于 $120\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 主要氯代产物 CHCl_3 随碳酸盐浓度的增加变化不大, 而后浓度有所增加. 因为未加入碳酸盐时, 由于反应过程中有卤代酸生成, 反应平衡后体系 pH 值降为 3—4; 加入碳酸盐后, 体系平衡的 pH 值增加到 5—6, 中和了反应过程中生成的酸性副产物, 促进氯化过程的正向进行. 而反应产物 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的产生量却随碳酸盐浓度的增加而减少, 其原因尚待进一步分析.

2.4 天然水加氯反应产物

图 4(a) 为北京大学未名湖湖水氯化反应生成的主要产物, 它们依次为 CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3 , $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 和 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, 随加氯量的增加而增加, 为稳定的挥发性卤代产物; 图 4(b) 为产量较小的挥发性卤代烃, 即 $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$, CCl_4 , $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, 它们为相对稳定或者不稳定的中间产物, 会随着反应时间或加氯量的增加进一步反应生成更稳定的产物. 与本实验结果类似, Spyros 等^[10]在希腊雅典的供水系统

中检测出五种挥发性卤代有机物, 浓度从大到小依次为: CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , $\text{ClCH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$. 天然水体中主要产物随着加氯量的增加而增加, 而微量产物中 $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ 浓度的变化与前体为间苯二酚时的情形相似, 浓度先增加而后减少, 继而基本稳定; CCl_4 浓度随加氯量的增加而增加^[11], 而 $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ 基本保持不变. 天然水加氯反应产物的变化规律说明, 虽然天然水成分复杂, 会有各种离子同时对氯化反应产生影响, 但其反应规律仍与模拟实验具有很好的一致性.

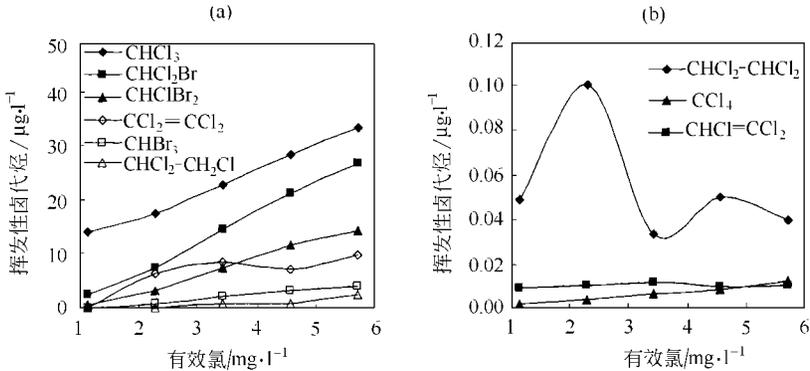


图 4 未名湖湖水与氯反应后生成的挥发性卤代产物 ($\text{TOC} = 22.22 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Fig. 4 Volatile halogenated hydrocarbons during chlorination of water in Weiming lake

3 结论

(1) 氯化消毒过程中, CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3 和 $\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 是稳定的挥发性卤代产物; $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ 只是一种相对稳定的中间产物, 浓度较低, 其产生量随反应时间和加氯量的增加都有一个先增加而后减少的过程; 不稳定的中间产物是 $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ 和 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, 实验过程中只是偶尔才有检出; 而 CCl_4 产生量很小.

(2) 天然水中的溴离子可以增加氯化过程中挥发性卤代烃的生成量; 铵离子和镁离子对挥发性卤代烃的生成有明显抑制作用; 碳酸盐能使天然水体成为一个缓冲体系, 在一定程度上 CHCl_3 的产生量增加, 但 $\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 的产生量减少.

参 考 文 献

- [1] Spyros K G, Maria N K, Themistokles D L, Volatile Halogenated Organics in the Water Supply System in Athens, Greece [J]. *Wat. Res.*, 1998, **32** (6): 1811-1818
- [2] 黄君礼, 李海波, 毛宁等, 二氧化氯和液氯消毒饮用水致突变性的比较, 环境化学, 1998, **17** (4): 382-387
- [3] Spyros K G, George B A, Multiple Regression Models: A Methodology for Evaluating Trihalomethane Concentrations in Drinking Water from Raw Water Characteristics [J]. *Chemosphere*, 2002, **47** (9): 1007-1018
- [4] Langvik V-A, Holmbom B, Formation of Mutagenic Organic By Products and AOX by Chlorination of Fractions of Humic Water [J]. *Wat. Res.*, 1994, **28** (3): 553-557
- [5] 李君文, 氯化消毒时三卤甲烷的形成. (1) 形成机理及影响因素, 环境保护科学, 1994, **20** (1): 5-8
- [6] Harrington G W, Chowdhury Z K, Owen D M, Developing a Computer Model to Simulate DBP Formation during Water Treatment [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1992, **84** (11): 78-87

- [7] Mohamed A E D, Rizka K A, THMs Fomation during Chlorination of Raw Nile River Water [J]. *Wat. Res.*, 1995, **29** (1): 375—378
- [8] Aizawa T, Magara Y, Musashi M, Effect of Bromide Ions on THM Fomation in Water [J]. *J. Water Sup. Res. Technol. Aqua.*, 1989, **38** (2): 165—175
- [9] Golfopoulos S K, Kostopoulou M N, Lekkas T D, THM Fomation in the High Bromide Water Supply of Ahtens [J]. *J. Environ. Sci. Health*, 1996, **A31** (1): 67—81
- [10] Spyros K G, The Occurrence of Trihalomethanes in the Drinking Water in Greece [J]. *Chemosphere*, 1996, **41** (11): 1761—1767
- [11] 孙卫玲, 温丽丽, 朱 , 饮用水中三卤甲烷的形成与控制技术回顾与展望. *应用基础与工程科学学报*, 2003, **11** (4): 361—364

EFFECTS OF IONS IN NATUARAL WATER ON FORMATION OF HALOFORMS DURING CHLORINATION OF DRINKING WATER

LIN Li SUN Wei-ling NI Jirren

(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education,
Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

A series of experiments were conducted to investigate the formation of volatile halogenated organics and the effect of ions in natural water on the reaction between humic acid and sodium hypochlorite. Trihalomethanes and trihaloethanes are stable products, increase with the increase of reaction time and chlorine amount. Chloroethenes are unstable products, and are detected occasionally. The amount of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane increases firstly and then decreases with the reaction time and chlorine amount. Bromine in the reaction system not only contributes to the increase of brominated species, but also total halogenated organics. Ammonium and magnesium decrease the production of haloforms. However, carbonate has different effects on various haloforms.

Keywords: humic acid, ions, natural water, volatile halogenated organics.