

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101705

查晓松, 于颖奇. 鱼油氯胺消毒过程中溴代和碘代含氮消毒副产物的生成[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1414-1423.

ZHA Xiaosong, YU Yingqi. The formation of brominated and iodinated nitrogenous disinfection by-products during the chloramination of fish oil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1414-1423.

鱼油氯胺消毒过程中溴代和碘代含氮消毒副产物的生成*

查晓松^{1,2}** 于颖奇^{1,2}

(1. 河口生态安全与环境健康福建省高校重点实验室, 厦门大学嘉庚学院, 漳州, 363105;

2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361102)

摘要 本研究采用鱼油作为模拟化合物, 模拟微污染原水中广泛存在的生物源有机物的脂肪类组成成分, 考察氯胺消毒过程中溴代和碘代含氮消毒副产物 (nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs) 的生成情况. 结果表明, 鱼油经氯胺消毒后, 生成的溴代和碘代 N-DBPs 主要包括一溴乙腈 (bromoacetonitrile, BAN)、二溴乙腈 (dibromoacetonitrile, DBAN)、一溴硝基甲烷 (bromonitromethane, BNM)、一碘乙腈 (iodoacetonitrile, IAN). 其中, 在本研究考察范围内, BAN、DBAN 与 BNM 的生成量会随溴离子和总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC) 浓度的增加而增加; 当溴离子浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BAN、DBAN 与 BNM 的最大生成量分别为 71.15 、 192.36 、 $27.52 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. IAN 的生成量则随碘离子和 TOC 浓度的增加而增加; 当碘离子浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, IAN 的最大生成量为 $106.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 当氯胺的投加量从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BAN、DBAN、BNM 与 IAN 的生成量分别从 4.62 、 33.75 、 3.75 、 $10.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 49.69 、 218.40 、 22.34 、 $123.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 4 种 N-DBPs 的生成量均随消毒时间的延长而增加, 在消毒 72 h 后, 4 种 N-DBPs 的生成量均达到最大值. 3 种卤乙腈类 N-DBPs (BAN、DBAN 与 IAN) 的生成量均随初始 pH 的增加呈现出先增加后减少的趋势, 而 BNM 的生成量则随初始 pH 的增加而不断减少.

关键词 含氮消毒副产物, 氯胺消毒, 溴离子, 碘离子, 鱼油.

The formation of brominated and iodinated nitrogenous disinfection by-products during the chloramination of fish oil

ZHA Xiaosong^{1,2}** YU Yingqi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Estuarine Ecological Security and Environmental Health of Fujian Province, Xiamen University Tan Kah Kee College, Zhangzhou, 363105, China; 2. College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China)

Abstract In this study, fish oil was adopted as the surrogate model compound to simulate the lipid composition of biologically derived organic matter which widely presented in micro-polluted raw water. The formation of brominated and iodinated nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) during the chloramination of fish oil were also investigated. The results showed that four brominated and iodinated N-DBPs including bromoacetonitrile (BAN), dibromoacetonitrile (DBAN), bromonitromethane (BNM) and iodoacetonitrile (IAN) were generated from the chloramination of

2022年10月17日收稿 (Received: October 17, 2022).

* 福建省自然科学基金 (2020J05017) 资助.

Supported by Science Foundation of the Fujian Province, China (2020J05017).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 15060799930; E-mail: xszha@xujc.co

fish oil. The concentration of BAN, DBAN, and BNM were gradually increased with the increasing bromide ion concentration from 0 to 5 mg·L⁻¹. Specifically, the maximum formation yield of BAN, DBAN and BNM was 71.15 μg·L⁻¹, 192.36 μg·L⁻¹ and 27.52 μg·L⁻¹, respectively, with the bromide ion concentration of 5 mg·L⁻¹ and the total organic carbon (TOC) concentration of 20 mg·L⁻¹. Similarly, the concentration of IAN was gradually increased with the increasing iodide ion concentration from 0 to 0.5 mg·L⁻¹. The maximum yield of IAN was 106.95 μg·L⁻¹ with the iodide ion concentration of 0.5 mg·L⁻¹ and the TOC concentration of 20 mg·L⁻¹. In addition, the concentrations of BAN, DBAN, BNM and IAN were increased from 4.62, 33.75, 3.75, 10.28 μg·L⁻¹ to 49.69, 218.40, 22.34, 123.44 μg·L⁻¹ when the chloramine dose increased from 5 mg·L⁻¹ to 100 mg·L⁻¹. The yields of four N-DBPs were highly positively correlated with the disinfection time which reached the maximum yield after 72 h disinfection. The formation of BAN, DBAN and IAN were firstly increased and then decreased with the increase of initial pH, while the formation of BNM was decreased constantly with the increase of initial pH.

Keywords nitrogenous disinfection by-products, chloramination, iodide ion, bromide ion, fish oil.

饮用水消毒始于 20 世纪初,其目的是为了杀死水中的病原微生物,切断介水传染病的传播和流行,保障饮用水的安全.然而,在消毒过程中,消毒剂会不可避免地与水中的天然有机物、外源污染物、无机物等发生反应,生成一类对人体有致畸、致癌、致突变作用的物质——消毒副产物(disinfection by-products, DBPs). 1974 年, Rook^[1] 等发现,氯消毒会产生三卤甲烷(trihalomethanes, THMs),两年后美国癌症协会宣布三氯甲烷对人体具有致癌性,使得 DBPs 成为了饮用水处理领域关注的热点.由于氯消毒会产生较多的 THMs、卤乙酸(haloacetic acids, HAAs)等受到严格管控的含碳消毒副产物(carbonaceous disinfection by-products, C-DBPs),不少饮用水厂转而采用氯胺、臭氧、二氧化氯等其他消毒方式来代替氯消毒.氯胺作为消毒剂,它与消毒副产物前体物的反应活性远小于氯,能够有效减少消毒后 THMs 和 HAAs 的生成,且氯胺在管网中形成余氯的持续时间长,能够有效抑制管网中残留细菌的再繁殖.然而,有研究发现,氯胺消毒会导致消毒后水中含氮消毒副产物(nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs)生成的增加^[2], N-DBPs 是一种新兴的 DBPs,包括卤代乙腈(haloacetonitrile, HANs)、卤代乙酰胺(haloacetamides, HAcAms)、卤代硝基甲烷(halogenated nitromethanes, HNMs)、亚硝胺类(nitrosamines, NAs)等,相对于 C-DBPs, N-DBPs 虽然生成浓度较低,但却具有更高的遗传毒性和细胞毒性^[3-4].

近年来,有研究发现,当原水中存在溴离子和碘离子时,消毒后的水中不仅会生成氯代 DBPs,还会有溴代和碘代 DBPs 生成^[5-6],且溴代和碘代 DBPs 的细胞毒性和遗传毒性都较氯代 DBPs 强^[4,7].例如, Plewa 等^[8] 研究发现,溴乙酸和碘乙酸的细胞毒性分别是氯乙酸的 125 倍和 500 倍; Muellner 等^[9] 研究发现,碘乙腈(iodoacetonitrile, IAN)的遗传毒性是目前已知的 DBPs 中最高的,是二氯乙腈的 74 倍.在我国,大部分沿海地区的水源是潮汐河流,靠近入海口,经常会受到咸潮入侵的影响,而海水中溴离子和碘离子的浓度是一般淡水的三千多倍和十几倍^[10-12],这将使得这些地区的水源水中存在较高浓度溴离子和碘离子的风险,进而导致消毒过程中更容易生成溴代和碘代的 DBPs.此外,在我国北方地区的一些城镇生活饮用水中的碘含量可以超过 100 μg·L⁻¹^[13-14].水体中较高的碘含量,不仅会增加人类患甲状腺疾病的风险,而且还会增加消毒过程中 I-DBPs 的形成.目前,对于溴代和碘代 DBPs 的研究多集中在常规的 C-DBPs 如 THMs 和 HAAs 等方面,例如 Zha 等^[15] 的研究发现,当溴离子的浓度从 0.5 mg·L⁻¹ 增加至 2 mg·L⁻¹ 时,消毒后生成的三溴甲烷从 18.31 μg·L⁻¹ 增加至 127.60 μg·L⁻¹;当碘离子浓度从 0 增加至 2 mg·L⁻¹ 时,三碘甲烷的生成量从 0 μg·L⁻¹ 增加到 317.20 μg·L⁻¹,同等条件下,氯仿的生成量则从 241.97 μg·L⁻¹ 下降至 96.23 μg·L⁻¹,表明溴、碘离子的存在会使得氯代 THMs 向溴代和碘代 THMs 转变.而且即使在溴离子浓度较低时,溴代 THMs 与溴代 HAAs 的生成量仍然会随之增加.如 Zhang 等^[16] 的研究表明,溴离子浓度为 500 μg·L⁻¹ 的水体经消毒后生成的溴代 THMs 与溴代 HAAs 分别是溴离子浓

度为 $65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 5 倍与 10 倍. 对于溴、碘离子的存在对消毒过程中 N-DBPs 生成的影响, 目前的研究多集中在溴代 N-DBPs. 研究发现, HANs、HNMs 与 HAcAms 等 N-DBPs 的生成总量均会随着溴离子浓度的增加而增加^[17-18], 并且溴代 N-DBPs 的占比也会随着溴离子浓度的增加而增加, 表明在有溴离子存在的情况下, 氯代 N-DBPs 会向溴代 N-DBPs 转变. 此外, 氯胺消毒过程中溴的反应活性要强于氯消毒^[19], 并且在碘离子存在的情况下, 氯胺消毒不能像氯和臭氧消毒一样进一步将次碘酸氧化为碘酸盐^[20], 因而在氯胺消毒过程中, 可能有更高的溴代和碘代 N-DBPs 生成的风险.

此外, 原水中有机前体物的种类、含量及组成对后续消毒过程中溴代和碘代 DBPs 的生成也具有重要影响. 目前, 我国湖泊、水库等水源水仍存在着富营养化严重, 藻类季节性爆发等问题, 使原水中含有较多的藻类有机物等生物源有机物, 而这些生物源有机物已经成为 DBPs, 特别是 N-DBPs 的重要前体物^[21-22]. 考虑到实际水体中的有机物来源广泛, 种类繁多, 成分复杂, 难以进行直接研究, 采用模拟化合物来模拟实际水体中的有机物是广泛采用的研究方法. Hua 等^[23] 采用牛血清蛋白、鱼油和淀粉来模拟藻类有机物的生化成分中的蛋白质、脂肪以及多糖, 结果表明鱼油生成的三氯甲烷分别是牛血清蛋白和淀粉的 1.8 倍和 16 倍. Wei 等^[24] 采用腐殖酸、牛血清蛋白、DNA、淀粉与鱼油模拟化合物模拟生物源有机物的主要生化成分腐殖酸、蛋白质、核酸、多糖和脂肪, 研究溴、碘离子对 C-DBPs 的生成影响时发现, 鱼油模拟的脂肪类结构经氯化消毒后, 形成的 I-DBPs 比其他模拟化合物都要多, 在碘离子浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 生成了 $16.97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一碘二氯甲烷, 而腐殖酸经消毒后仅生成 $3.87 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一碘二氯甲烷. Yang 等^[25] 的研究发现, 含有较多脂肪族结构的亲水性天然有机物 (natural organic matter, NOM) 较芳香族结构的疏水性 NOM 更易形成 I-DBPs. 而鱼油的重要成分二十二碳六烯酸提取于藻类, 其主要成分不饱和脂肪酸均属于脂肪族化合物.

本研究将选择鱼油作为模拟化合物, 模拟原水中广泛存在的天然有机物和生物源有机物的脂肪类组成成分, 采用氯胺作为消毒剂, 分别考察无机前体物(溴、碘离子)浓度、总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC)、氯胺投加量、消毒时间、初始 pH 等因素对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响. 整个研究对于控制溴代和碘代 N-DBPs 的生成, 保障人民群众的饮用水安全具有重要意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 药品与试剂

一溴乙腈 (bromoacetonitrile, BAN, 97%) 购自 Macklin, 二溴乙腈 (dibromoacetonitrile, DBAN, 97%) 与无水硫酸钠 (分析纯) 购自 Aladdin, IAN (>98%) 购自上海梯希爱, 一溴硝基甲烷 (bromonitromethane, BNM, 97%) 购买自海晟泰, 内标物 1,2-二溴丙烷 ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 于甲基叔丁基醚) 购自上海安谱, 鱼油 (18%EPA, 20%Ω3) 购买自罗恩试剂, 甲基叔丁基醚 (色谱纯) 购买自 TEDIA, 氯化钠 (优级纯)、次氯酸钠 (分析纯)、溴化钠 (分析纯)、硫代硫酸钠 (分析纯) 均购自西陇科学, 碘化钾 (分析纯) 购买自汕头市达濠精细化学品有限公司、氯化铵 (分析纯) 购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 模拟水样的配制

取 15 mL 鱼油, 采用超纯水溶解并定容至 1000 mL, 配置成鱼油储备液, 静置过夜后, 用定量滤纸过滤, 置于棕色瓶中并于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存. 模拟水样的 TOC 采用总有机碳分析仪 (TOC-VCPN, 岛津, 日本) 测定, 分析方法为燃烧氧化-非分散红外吸收法. 测定 TOC 与使用前都要先通过添加硫酸 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和氢氧化钠 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 将 pH 调节至中性, 再加入浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐缓冲液调节水样的 pH=7.2.

1.3 氯胺消毒实验

一氯胺溶液由 NaClO 与 NH_4Cl 溶液 (保持二者质量比为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}_2:1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$) 于冰水浴下暗处混合反应 30 min 制得, 需现用现配. 制得的溶液采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法测定其一氯胺含量 (以氯计).

准确量取 20 mL 1.2 节中配制好的模拟水样于带聚四氟乙烯瓶垫的圆底离心管中, 加入一定量的溴化钠 ($C(\text{Br})=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 或碘化钾 ($C(\text{I})=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 然后以 $C(\text{TOC}):C(\text{Cl}_2)=1:5$ 加入氯胺

消毒剂,于恒温培养箱内 25 °C 避光反应 72 h. 反应完毕后,取出水样,用 100 mg·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 溶液终止反应.

1.4 HANs 与 HNMs 的定量分析方法

1.4.1 水样预处理方法

采用液液萃取^[26]. 具体方法为: 取消毒完毕后的水样,加入盐酸(1 mol·L⁻¹)将 pH 调节至 2.0,加入 50 μL 1 mg·L⁻¹ 的 1,2-二溴丙烷作为内标物,加入 5 mL 的 MTBE 作为萃取剂,再加入 8 g 氯化钠以促进分层,涡旋振荡 1.5 min,静置 5 min 分层,将上层有机相吸出,加入 3 g 无水硫酸钠(使用前需经马弗炉 400 °C 灼烧并用 MTBE 洗涤)过滤至吹脱管中,氮吹至有机相剩余 0.5 mL,最后用 MTBE 定容至 1 mL,转移至棕色进样小瓶中等待后续检测.

1.4.2 GC-MS 分析测试条件

本研究中进行定量分析的溴代和碘代 N-DBPs 包括 HANs 与 HNMs 两大类,其中, HANs 类为 BAN、DBAN、IAN, HNMs 类为 BNM. HANs 与 HNMs 的定量分析方法参考 EPA551.1 和 Carter^[27] 的方法. 所用仪器为 Thermo Trace-1300 ISQ-Mass 气相色谱-质谱联用仪,色谱柱型号为 HP-5MS UI(30 m × 250 μm × 0.25 μm). 进样口温度为 150 °C,传输线温度为 280 °C,检测器温度为 290 °C. 升温程序为 35 °C 保持 5 min 后,以 10 °C·min⁻¹ 的速度升至 65 °C 保持 3 min,最后以 20 °C·min⁻¹ 的速度升至 260 °C 保持 5 min,共 26 min; 进样方式为不分流进样,进样量为 2 μL,载气为高纯氮,氮气流速为 1.0 mL·min⁻¹,采用 EI 电离源,电离电压为 70 eV.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 溴/碘离子投加量对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

有研究表明,溴或碘离子的存在,会使消毒过程中的 DBPs 氯代向溴代和碘代转变. 因此,本研究首先考察鱼油在不同浓度的溴离子和碘离子存在的情况下,经氯胺消毒后,溴代和碘代 N-DBPs 的生成情况.

2.1.1 溴离子投加量对 BAN 生成的影响

图 1 是在不同的 TOC 与溴离子浓度下,鱼油模拟水样经氯胺消毒后 BAN 的生成情况. 从图中可以看出,在未投加溴离子的情况下,4 种不同 TOC 浓度下的鱼油模拟水样经氯胺消毒后,均未检测到 BAN 的生成,而当溴离子浓度增加到 0.5 mg·L⁻¹ 时,4 种不同 TOC 浓度下的模拟水样均检测到了少量的 BAN,且 BAN 的生成量随着水样 TOC 浓度的增加而增加.

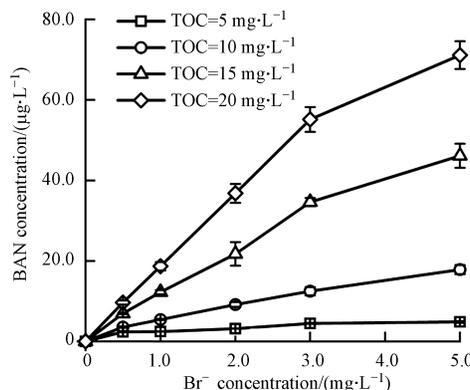


图 1 TOC 与溴离子浓度对 BAN 生成的影响
(起始反应条件: C(TOC):C(NH₂Cl)= 1:5, pH= 7.2, 反应时间 72 h)

Fig.1 Effect of TOC and Bromide ion concentration on BAN formation
(Initial reaction conditions: C(TOC):C(NH₂Cl)= 1:5, pH= 7.2, disinfection time: 72 h)

此外,当溴离子的浓度从 0 mg·L⁻¹ 增加至 5 mg·L⁻¹ 时,4 种不同 TOC 浓度下 BAN 的生成量均逐渐增加,当溴离子浓度为 5 mg·L⁻¹ 时,4 种不同 TOC 浓度下的 BAN 的生成量均达到最大值,分别为 4.83、17.82、46.13、71.15 μg·L⁻¹. 一方面,增加水样的 TOC,提供了更多的 DBPs 的有机前体物,使得

BAN 的生成量也随之增加,这说明鱼油模拟的脂肪成分为 BAN 的有效前体物.另一方面,当水样中有溴离子存在时,氯胺水解释放的次氯酸会先与溴离子反应^[28],产生次溴酸,次溴酸与水中的胺或氯胺反应,生成溴胺与溴氯胺,它们的反应活性比氯胺强^[29],更容易与有机前体物反应生成 BAN.当水样的 TOC 一定时,溴胺与溴氯胺的生成量会随着溴离子浓度的增加而不断增加,其不断地与有机前体物反应,最终表现为 BAN 的生成量的增加.

此外,从图 1 还可以发现,当模拟水样的 TOC 浓度保持不变, BAN 的生成量虽然会随着溴离子浓度的增加而逐渐升高,但增长速率会逐渐放缓.这可能是因为当水样的 TOC 不变的情况下,水样中能够提供的有机前体物是有限的,而随着溴离子浓度的不断增加,氯胺与溴离子反应形成的溴胺会通过可逆的歧化反应形成二溴胺,二溴胺在水中会快速地分解^[30],因此继续增加溴离子浓度可能不会使得 BAN 的生成量大幅增长;另一方面可能是由于溴离子浓度增加使得生成的 BAN 向 DBAN 转变,因此 BAN 的生成量增幅有所下降.

2.1.2 溴离子投加量对 DBAN 生成的影响

图 2 是在不同的 TOC 与溴离子浓度下,鱼油模拟水样经氯胺消毒后 DBAN 的生成情况.从图中可以看出,在未投加溴离子的情况下,4 种不同 TOC 浓度下的鱼油模拟水样经氯胺消毒后,均未检测到 DBAN 的生成.当溴离子浓度增加到 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种不同 TOC 浓度下的模拟水样均检测到了少量的 DBAN,生成浓度分别为 5.60 、 7.13 、 7.96 、 $8.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,且 DBAN 的生成量随着水样 TOC 浓度的增加而增加.这是由于水样 TOC 的增加,使得水中含有更多的 DBPs 的前体物,因而 DBAN 的生成量随之增加,说明脂肪类结构是 DBAN 的有效前体物,这与 BAN 的生成规律一致.在溴离子浓度较低时,溴的取代反应进行的不完全,生成的 DBAN 含量较少,随着溴离子浓度逐渐增加,4 种不同 TOC 浓度下 DBAN 的生成量均迅速增加,当溴离子浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种不同 TOC 下 DBAN 的生成量分别达到 57.03 、 111.97 、 133.71 、 $192.36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.增加溴离子的浓度,一方面使水中产生的溴胺与溴氯胺增加^[28],二者不断地与有机前体物发生反应;另一方面,溴离子的浓度增加使水样中生成的 BAN 向 DBAN 转变,最终表现为 DBAN 生成量的增加.

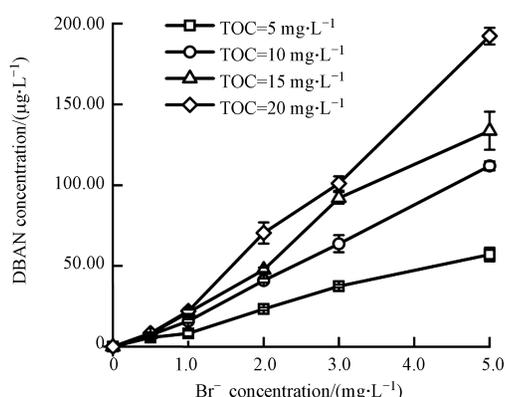


图 2 TOC 与溴离子浓度对 DBAN 生成的影响

(起始反应条件: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, 反应时间 72 h)

Fig.2 Effect of TOC and Bromide ion concentration on DBAN formation

(Initial reaction conditions: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, disinfection time: 72 h)

2.1.3 溴离子投加量对 BNM 生成的影响

图 3 是在不同的 TOC 与溴离子浓度下,鱼油模拟水样经氯胺消毒后 BNM 的生成情况.从图中可以看出,在未投加溴离子的情况下,4 种不同 TOC 浓度下的鱼油模拟水样经氯胺消毒后,均未检测到 BNM 的生成.当溴离子的浓度增加到 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种不同浓度 TOC 下的模拟水样均检测到了 BNM 的生成.但是与 BAN 的生成规律不同, BNM 的生成量没有随着 TOC 浓度的增加而出现大幅的增长.这可能是因为,HNMs 的重要前体物是硝基化合物^[31],而本研究选取的模型化合物鱼油作为一种典型的支链脂肪烃类有机物,并不是 BNM 的重要前体物.另一方面,模拟水样中并不存在对 HNMs 的形成有重要影响的亚硝酸盐类物质,且亚硝酸盐经氯化后形成的 NO_2Cl ,与脂肪族化合物相比,更易与含有芳香族和共轭双键的化合物发生亲电取代产生硝基化合物^[32].

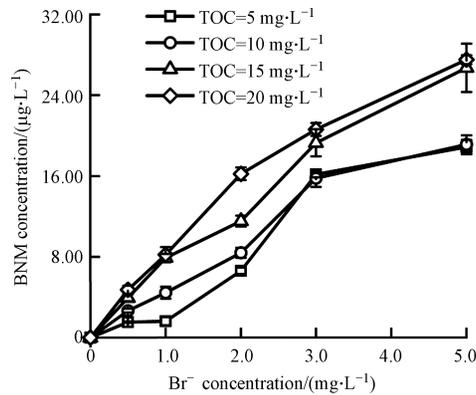


图 3 TOC 与溴离子浓度对 BNM 生成的影响

(起始反应条件: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, 反应时间 72 h)

Fig.3 Effect of TOC and Bromide ion concentration on BNM formation

(Initial reaction conditions: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, disinfection time: 72 h)

另外, 当水样的 TOC 浓度一定时, 随着溴离子浓度的增加, BNM 的生成量也逐渐增加, 在溴离子浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 种不同 TOC 下 BNM 的生成量分别为 18.87、19.12、26.71、27.52 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明溴离子浓度的增加, 使得水中生成的溴胺与溴氯胺增加, 溴胺与溴氯胺与有机物反应进而生成更多的 BNM.

2.1.4 TOC 与碘离子对 IAN 生成的影响

图 4 是在不同的 TOC 与碘离子浓度下, 鱼油模拟水样经氯胺消毒后 IAN 的生成情况. 从图 4 中可以看出, 在未投加碘离子的情况下, 4 种不同 TOC 浓度下的鱼油模拟水样经氯胺消毒后, 均未检测到 IAN 的生成, 而当碘离子的浓度增加到 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 种不同 TOC 浓度下的模拟水样均检测到了 IAN 的生成, 且 IAN 的生成量会随着水样 TOC 浓度的增加而出现明显的增长. 在 TOC 一定时, 随着碘离子投加量从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, IAN 的生成量逐渐增加. 当 TOC 为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 碘离子浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, IAN 的生成量达到最大值, 为 $106.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 远高于在 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴离子情况下 BAN 的生成量. 这可能是因为碘相比于溴, 具有更强的与有机前体物发生亲核取代的能力, 而 Liu 等^[33]也发现, 在消毒过程中, 卤素的消耗遵循碘>溴>氯的顺序. 此外, 对比 Wei 等^[24]研究可以发现, 氯胺消毒下, IAN 的生成规律与 I-THMs 的生成规律一致, 生成量都是随着碘离子浓度的增加而增加.

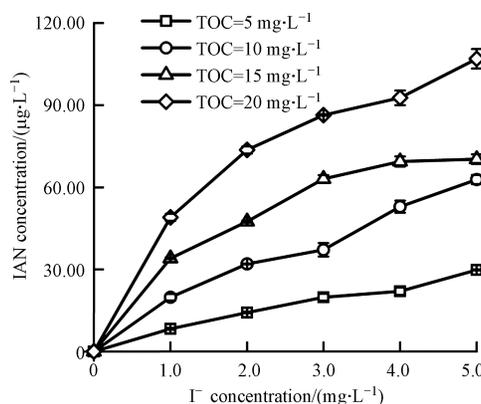


图 4 TOC 与碘离子浓度对 IAN 生成的影响

(起始反应条件: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, 反应时间 72 h)

Fig.4 Effect of TOC and Iodide ion concentration on IAN formation

(Initial reaction conditions: $C(\text{TOC}):C(\text{NH}_2\text{Cl})=1:5$, $\text{pH}=7.2$, disinfection time: 72 h)

2.2 氯胺投加量对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

图 5 是在不同的氯胺投加量下, 鱼油模拟水样经氯胺消毒后 BAN、DBAN、BNM 与 IAN 的生成情况. 从图 5 可以看出, 当氯胺的投加量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BAN、DBAN、BNM、IAN 的生成量分别为 4.62、33.75、3.75、10.29 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 而当氯胺的投加量增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 种 N-DBPs 的生成量均达到最大

值,分别为 49.69、218.40、22.34、123.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. BAN、DBAN、BNM、IAN 的生成量均随着氯胺投加量的增加而增大.这可能是因为增加氯胺的投加量,能够加速氧化溴离子产生更多的次溴酸,促进次溴酸与胺或氯胺反应,产生更多的溴胺和溴氯胺,从而促进了溴胺、溴氯胺与有机前体物反应,形成更多的溴代 N-DBPs.另一方面,氯胺浓度增加能够加速氧化碘离子成为次碘酸,次碘酸的亲核取代能力远远超过了次氯酸^[33],它与有机前体物反应产生使得碘代 N-DBPs 的生成量快速增加.

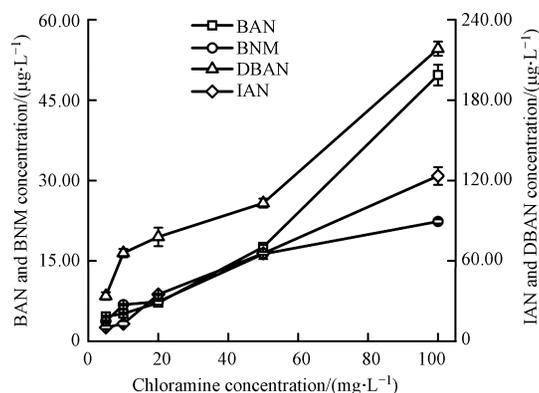


图 5 氯胺投加量对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

(起始反应条件: $\text{TOC}=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{Br}^-)=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{I}^-)=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.2$, 反应时间 72 h)

Fig.5 Effect of the dosage of chloramine on the formation of brominated and iodinated N-DBPs

(Initial reaction conditions: $\text{TOC}=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{Br}^-)=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{I}^-)=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.2$, disinfection time: 72 h)

2.3 消毒时间对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

图 6 展示了氯胺消毒时间对 BAN、DBAN、BNM 和 IAN 生成的影响.从图 6 中可以看出,在反应的前 12 h, BAN 与 BNM 的生成量缓慢增加,从 12 h 时开始, BAN 与 BNM 的生成量出现明显的增加,到反应的 72 h, BAN 与 BNM 的生成量均达到最大值,分别为 $19.09\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $16.36\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. DBAN 在反应的前 2 h 未检测到,之后随着反应时间的延长而缓慢增加,反应 24 h 后 DBAN 的生成量开始快速增加,到反应的 72 h 达到最大生成量,为 $107.62\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在反应的前 24 h, IAN 生成量基本保持在 $35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,从 24 h 时开始, IAN 的生成量出现明显的增加,到反应的 72 h, IAN 的生成量达到最大值,为 $63.60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 4 种 N-DBPs 的生成量均随着消毒时间的延长而增加.这是由于氯胺相对于氯,是更加稳定的化合物,氯胺在水中的分解较为缓慢,使得其与有机前体物反应的活性低于氯,难以在较短的时间氧化有机物进而产生 DBPs.此外,消毒 72 h 时,水样中溴代和碘代 N-DBPs 的生产量仍旧有增加的趋势,但是由于饮用水经水厂消毒后,通过供水系统到达用户,经过的时间一般在 72 h 以内,因此将消毒时间控制在 72 h.

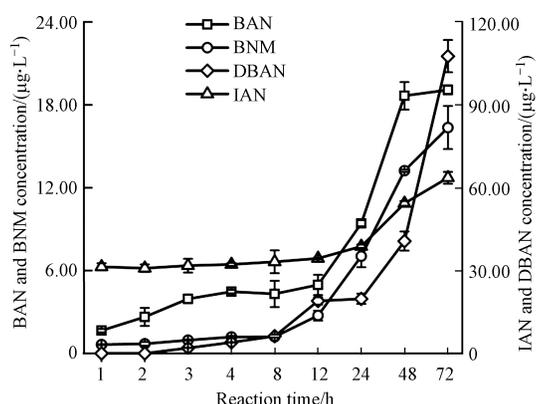


图 6 消毒时间对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

(起始反应条件: $\text{TOC}=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{NH}_2\text{Cl})=50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{Br}^-)=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{I}^-)=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.2$)

Fig.6 Effect of disinfection time on the formation of brominated and iodinated N-DBPs

(Initial reaction conditions: $\text{TOC}=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{NH}_2\text{Cl})=50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{Br}^-)=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{I}^-)=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.2$)

2.4 初始 pH 对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

pH 不仅可以影响一氯胺在水中的形态及其水解速率, 还会干扰 N-DBPs 的稳定性. 一般来说, 在酸性条件下, 氯胺更易水解释放游离氯, 在碱性条件下, 卤乙腈类物质容易发生水解. 此外, 当有机前体物不同时, 氯胺消毒后 N-DBPs 的生成也会随着 pH 的变化有着不同的规律. Yang^[34] 与 Nihemaiti^[35] 等发现, 酪氨酸作为前体物时, 当水样的 pH 从 5 增加至 9, DCAN 生成量一直减少, 而天冬酰胺作为前体物时, DCAN 随 pH 增加一直增加, 甲基吡咯与间二苯酚做前体物时, DCAN 先增加后减少. 因此, 本研究考察了鱼油在不同的初始 pH 情况下, 经氯胺消毒后, 溴代和碘代 N-DBPs 的生成情况.

图 7 是在不同的初始 pH 下, 鱼油模拟水样经氯胺消毒后 BAN、DBAN、BNM、IAN 的生成情况. 从图 7 中可以看出, 3 种卤乙腈类 N-DBPs 包括 BAN、DBAN 与 IAN 的生成量均随着 pH 的增加先增加再减少, 当 pH=8 时, BAN、DBAN 与 IAN 的生成量均最大, 分别为 $19.64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $118.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $68.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 当 pH 继续增大至 9 时, 由于在碱性环境中卤乙腈类物质更容易发生水解, 因而形成的卤乙腈类物质减少. 而 HNMs 的生成规律与 HANs 不同, 随着 pH 的增加, BNM 的生成量缓慢减少, 当 pH=5 时, BNM 的生成量最大, 为 $23.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 这可能是由于酸性条件下, 氯胺更易水解释放游离氯, 与溴离子结合形成更多的次溴酸, 促进了与有机前体物反应, 生成更多的 BNM.

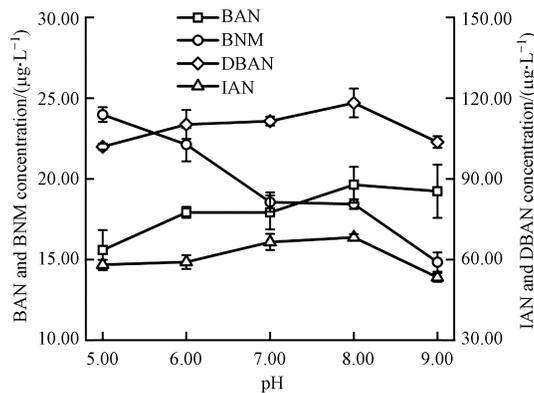


图 7 初始 pH 对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响

(起始反应条件: $\text{TOC}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{NH}_2\text{Cl})=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{Br})=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{I})=0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 72 h)

Fig.7 Effect of pH on the formation of brominated and iodinated N-DBPs

(Initial reaction conditions: $\text{TOC}=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{NH}_2\text{Cl})=50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{Br})=5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{C}(\text{I})=0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, disinfection time: 72 h)

3 结论(Conclusions)

本研究选择鱼油作为模型化合物来模拟原水中广泛存在的天然有机物和生物源有机物的脂肪类组成成分, 采用氯胺作为消毒剂, 分别考察无机前体物(溴、碘离子)浓度、氯胺投加量、消毒时间、初始 pH 等因素对溴代和碘代 N-DBPs 生成的影响, 得出了以下结论:

鱼油经氯胺消毒后, 生成的溴代和碘代 N-DBPs 主要包括 BAN、DBAN、BNM 和 IAN. 其中, BAN、DBAN 与 BNM 的生成量随溴离子和 TOC 浓度的增加而增加, IAN 的生成量则随碘离子浓度和 TOC 的增加而增加.

增加氯胺的投加量可使 N-DBPs 的生成量快速增加; 当氯胺的投加量从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BAN、DBAN、BNM 与 IAN 的生成量分别从 $4.62 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $33.75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $49.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $218.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $22.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $123.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

消毒时间与 4 种 NDBPs 的生成量高度正相关, 在氯胺消毒 72 h 后, 4 种 N-DBPs 的生成量均达到最大值.

pH 能够影响一氯胺的形态、水解速率与 N-DBPs 的稳定性, 进而影响溴代和碘代 N-DBPs 的生成. 3 种卤乙腈类 N-DBPs(BAN、DBAN 与 IAN)的生成量均随初始 pH 的增加呈现出先增加后减少的趋势, 而 BNM 的生成量则随初始 pH 的增加而不断减少.

N-DBPs 作为一类新兴的消毒副产物, 由于具有较高的细胞毒性和遗传毒性, 已成为当前消毒副产

物领域研究的热点,未来关于 N-DBPs 的研究将从以下几个方面展开:一、目前关于 N-DBPs 的研究多集中在 HNMs、HANs、HAcAms、NAs 这几类物质,而其他的含氮消毒副产物,特别是一些极性较强的溴代和碘代 N-DBPs,尚未被识别和检测出;二、氯代、溴代和碘代含氮消毒副产物间的相互转换路径及溴代和碘代含氮消毒副产物的生成机理仍未得到确定;三、溴代和碘代含氮消毒副产物的生成对水体整体生物毒性变化的影响仍有待毒理学研究进行确定。

参考文献 (References)

- [1] ROOK J. Formation of haloform during chlorination of natural water [J]. *Water Treatment and Examination*, 1972, 21: 259.
- [2] HU J, SONG H, ADDISON J W, et al. Halonitromethane formation potentials in drinking waters [J]. *Water Research*, 2010, 44(1): 105-114.
- [3] JEONG C H, POSTIGO C, RICHARDSON S D, et al. Occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(23): 13749-13759.
- [4] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 64-76.
- [5] XIA Y, LIN Y L, XU B, et al. Iodinated trihalomethane formation during chloramination of iodate-containing waters in the presence of zero valent iron [J]. *Water Research*, 2017, 124: 219-226.
- [6] ZHANG H F, YANG M. Characterization of brominated disinfection byproducts formed during chloramination of fulvic acid in the presence of bromide [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 118-124.
- [7] LI X F, MITCH W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: Multidisciplinary challenges and opportunities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1681-1689.
- [8] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D, et al. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(18): 4713-4722.
- [9] MUELLNER M G, WAGNER E D, McCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 645-651.
- [10] WHITEHEAD D C. The distribution and transformations of iodine in the environment [J]. *Environment International*, 1984, 10(4): 321-339.
- [11] SIDDIQUI M S, AMY G L, RICE R G. Bromate ion formation: A critical review [J]. *Journal - American Water Works Association*, 1995, 87(10): 58-70.
- [12] MAGAZINOVIC R S, NICHOLSON B C, MULCAHY D E, et al. Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4): 329-335.
- [13] WANG N, ZHANG G, XIONG R X, et al. Synchronous moderate oxidation and adsorption on the surface of γ -MnO₂ for efficient iodide removal from water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(13): 9417-9427.
- [14] WANG Y, CUI Y S, CHEN C, et al. Stopping the supply of iodized salt alone is not enough to make iodine nutrition suitable for children in higher water iodine areas: A cross-sectional study in Northern China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 188: 109930.
- [15] ZHA X S, LIU Y, LIU X, et al. Effects of bromide and iodide ions on the formation of disinfection by-products during ozonation and subsequent chlorination of water containing biological source matters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4): 2714-2723.
- [16] ZHANG Y, ZHANG N, ZHAO P, et al. Characteristics of molecular weight distribution of dissolved organic matter in bromide-containing water and disinfection by-product formation properties during treatment processes [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 179-189.
- [17] KRISTIANA I, LIEW D, HENDERSON R K, et al. Formation and control of nitrogenous DBPs from Western Australian source waters: Investigating the impacts of high nitrogen and bromide concentrations [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 102-115.
- [18] 高乃云, 赵璐, 楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的质量浓度分布 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(2): 251-255.
- GAO N Y, ZHAO L, CHU W H. Concentration distribution of typical nitrogenous disinfection by-products HANs in drinking water [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2012, 40(2): 251-255 (in Chinese).
- [19] ZHAI H Y, CHENG S Z, ZHANG L Y, et al. Formation characteristics of disinfection byproducts from four different algal organic matter during chlorination and chloramination [J]. *Chemosphere*, 2022, 308(Pt 1): 136171.
- [20] 付顺, 孙越. 碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施 [J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1153-1163.
- FU S, SUN Y. Formation mechanism and control measures of iodinated disinfection by-products in drinking water process [J].

- Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1153-1163(in Chinese).
- [21] LI X, RAO N R H, LINGE K L, et al. Formation of algal-derived nitrogenous disinfection by-products during chlorination and chloramination [J]. Water Research, 2020, 183: 116047.
- [22] WANG X X, LIU B M, LU M F, et al. Characterization of algal organic matter as precursors for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts formation: Comparison with natural organic matter [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 282: 111951.
- [23] HONG H C, MAZUMDER A, WONG M H, et al. Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition [J]. Water Research, 2008, 42(20): 4941-4948.
- [24] WEI Y Y, LIU Y, MA L M, et al. Speciation and formation of iodinated trihalomethane from microbially derived organic matter during the biological treatment of micro-polluted source water [J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1529-1535.
- [25] YANG Y, KOMAKI Y, KIMURA S Y, et al. Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12362-12369.
- [26] YE Z, LIU W J, SUN W J, et al. Role of ammonia on haloacetonitriles and halonitromethanes formation during Ultraviolet irradiation followed by chlorination/chloramination [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 275-281.
- [27] CARTER R A A, LIEW D S, WEST N, et al. Simultaneous analysis of haloacetonitriles, haloacetamides and halonitromethanes in chlorinated waters by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2019, 220: 314-323.
- [28] 顾允轩, 仇付国, 刘子奇, 等. 水中溴代消毒副产物的生成综述 [J]. 环境化学, 2022, 41(6): 1934-1946.
GU Y X, QIU F G, LIU Z Q, et al. Brominated disinfection by-products formation in water: A review [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(6): 1934-1946(in Chinese).
- [29] ALLARD S, HU W, le MENN J B, et al. Method development for quantification of bromochloramine using membrane introduction mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(14): 7805-7812.
- [30] ALLARD S, CADEE K, TUNG R, et al. Impact of brominated amines on monochloramine stability during in-line and pre-formed chloramination assessed by kinetic modelling [J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 1431-1439.
- [31] BOND T, TEMPLETON M R, GRAHAM N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water: A critical review and analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235/236: 1-16.
- [32] HONG H C, QIAN L Y, XIAO Z Q, et al. Effect of nitrite on the formation of halonitromethanes during chlorination of organic matter from different origin [J]. Journal of Hydrology, 2015, 531: 802-809.
- [33] LIU Y S, LIU K Q, PLEWA M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination and chloramination: Roles of dissolved organic matter type, bromide, and iodide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 117: 151-160.
- [34] YANG X, SHEN Q Q, GUO W H, et al. Precursors and nitrogen origins of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile during chlorination/chloramination [J]. Chemosphere, 2012, 88(1): 25-32.
- [35] NIHEMAITI M, le ROUX J, HOPPE-JONES C, et al. Formation of haloacetonitriles, haloacetamides, and nitrogenous heterocyclic byproducts by chloramination of phenolic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1): 655-663.