



TONGJI UNIVERSITY
College of Environmental Science and Engineering

饮用水中消毒副产物 的生成与控制研究

高乃云 楚文海

同济大学

2013. 6. 21

汇报提纲


消毒副产物的研究历程和分类

含氮消毒副产物的毒理性质

分析测定方法

氯消毒副产物的生成和控制

结论



消毒副产物的
研究历程和分类



◆ 饮用水的不安全性

- ⊕ 微生物不安全性（历史上霍乱、血吸虫病等水媒介传染病的出现）
- ⊕ 存在生物致病的风险（1975年发现产毒性大肠埃希氏菌，改变了人们认为大肠菌类不属致病菌的概念）

◆ 饮用水消毒的两面性

- ⊕ 微生物安全性：杀灭细菌病毒
- ⊕ 消毒副产物的不安全性





消毒副产物的研究历程

- **1974年**，美国人相继发现，用 Cl_2 消毒不仅可引起嗅觉和味觉上的反应，还可产生三氯甲烷。
- **1976年**，美国环保署调查发现三氯甲烷 (TCM)、一溴二氯甲烷 (BDCM)、二溴一氯甲烷 (DBCM)、三溴甲烷 (TBM) 等存在于氯消毒后的饮用水中，并将上述四种副产物之和称为总三卤甲烷 (TTHMs)。美国国家癌症协会还发现，三氯甲烷对动物具有致癌作用。
- **1983年**，Christman等发现卤乙酸 (HAAs) 普遍存在于氯化消毒后的饮用水中，并证实卤乙酸是致癌风险高于三卤甲烷的消毒副产物。



➤ 1983年发现臭氧消毒副产物溴酸盐 (Bromate)

臭氧消毒时并不生成三卤甲烷、卤乙酸或其他氯化消毒副产物，但水中有溴化物时也可能间接生成三卤甲烷。

臭氧消毒时可生成许多非卤代副产物，如醛类(甲醛、乙醛)、羧酸等低分子量有机副产物，其特点是比其前体物有高度的生物可降解性；还生成溴有机副产物，如溴仿、溴乙酸、溴丙酮等，其浓度随水中 Br^- 离子浓度的增加而增加，并且和pH有很大关系，**较低的pH有利于溴酸盐和溴有机副产物的生成**，但溴有机副产物的浓度低，以 $\mu\text{g/L}$ 计。

臭氧副产物的致突变活性一般小于加氯时。



➤ 1989年发现消毒副产物卤代呋喃酮 (MX)

呋喃酮 (MX) 最早在氯化漂白的纸浆废液中发现, 新近在饮用水中也检测到。MX为极性, 极易溶于水, 分子量为215.9 Da, 水-辛醇分配系数小, 因此使测定困难。

在氯与水中天然有机物或其他前体物相互反应时可生成MX, 在低pH值、高有机物含量及高投氯量条件下, MX生成量较高, 它是很强的致突变物。许多国家的饮用水中都检测到了MX, 浓度约为几ng/L到100ng/L, 但饮用水中的MX浓度远低于对人体引起毒性的浓度。



➤ 1990年 发现消毒副产物卤乙腈 (HANs)

- 卤乙腈是饮用水中经常发现的消毒副产物, 浓度至少比THMs和HAAs低一个数量级, 常小于 $1 \mu\text{g/L}$, 稳定性差, 易受pH和接触时间的影响, 高pH时水解反应快。卤乙腈在投加消毒剂后即可生成, 之后与剩余氯进行碱催化水解反应或转化为THMs和HAAs。
- 在美国和荷兰饮用水中检出了二氯乙腈 ($1.0 \sim 2.2 \mu\text{g/L}$)、溴氯乙腈 ($0.5 \mu\text{g/L}$) 和二溴乙腈 ($< 0.3 \mu\text{g/L}$)。在荷兰9个水处理厂调查中发现, 氯化后卤乙腈浓度为 $0.04 \sim 1.05 \mu\text{g/L}$, 相当于三卤甲烷浓度的5%, 卤乙腈的检出浓度高达 $40 \mu\text{g/L}$ 。



➤ **1997和2000年先后**发现卤代硝基甲烷消毒副产物

- 研究表明，卤代硝基甲烷（HNMs）的动物细胞的遗传毒性甚至超过了卤代呋喃酮，HNMs所包括的9种物质都对会对胆固醇细胞中的DNA造成严重破坏，具有强烈致突变性。
- 尤其是溴代硝基甲烷和典代硝基甲烷对人体健康危害更大，已被USEPA列入优先控制消毒副产物的最高等级。



➤ 1998年发现消毒副产物亚硝基二甲胺

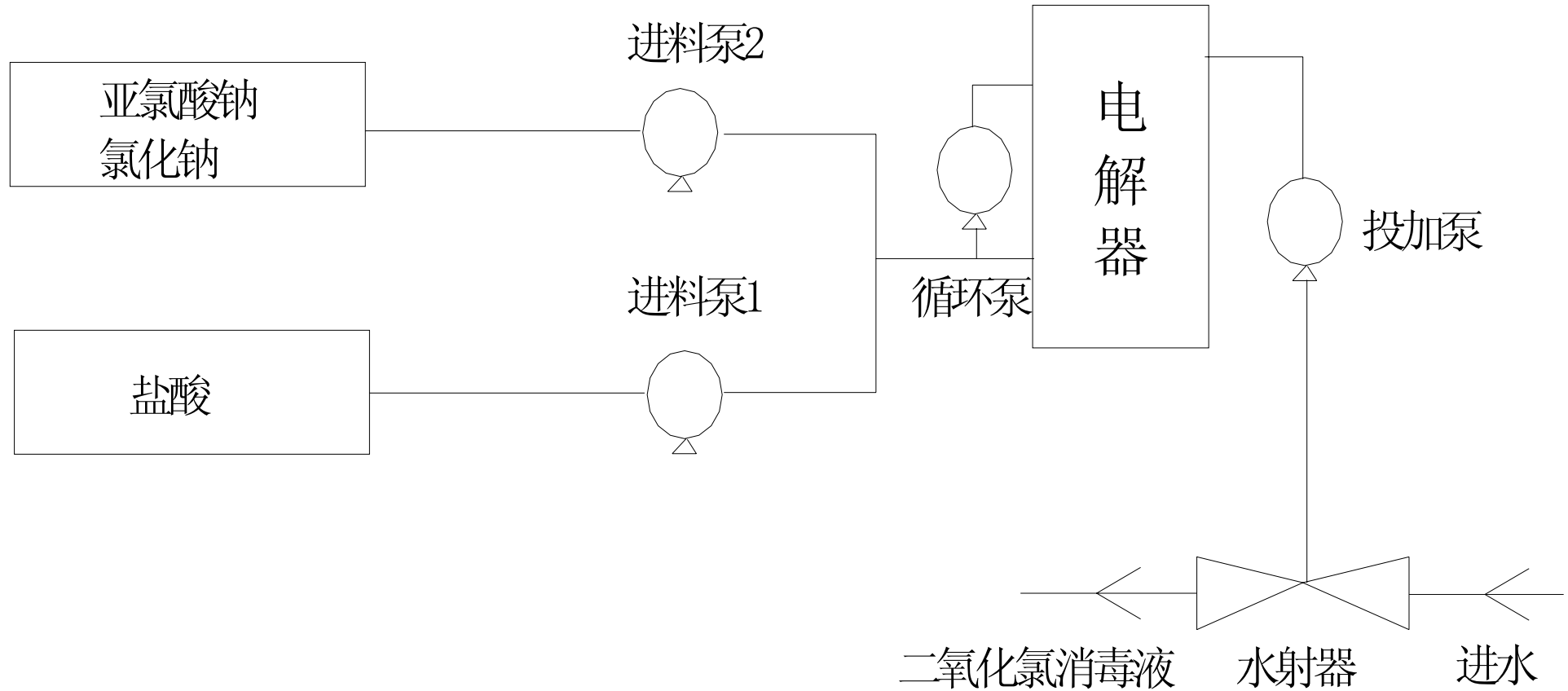
亚硝胺类被确认为饮用水消毒副产物，包括**N-亚硝基二甲胺 (NDMA)**、**N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)**、**N-亚硝基吗啉 (NMOR)**、**N-亚硝基吡啶 (NPiP)**和**N-亚硝基二苯胺 (NDPHA)**。其中**NDMA**是亚硝胺类消毒副产物的典型代表，是氯胺化时重要的消毒副产物，当水的pH值大时其生成量减少，它的前体物是地表水中的亲水性有机物。**NDMA**易溶于水，不会生物积累、吸附、生物降解或挥发，常规水处理难以将其去除。饮用水中NDMA的浓度约在9-10ng/L左右，因在水中的浓度低，并由于水/辛醇分配系数小，使NDMA浓度的测定非常困难。美国环境保护署限定NDMA的最大浓度为7ng/L。



➤ 2000年发现二氧化氯消毒副产物

- 氯酸盐 (ClO_3^-) 和亚氯酸盐 (ClO_2^-) 过量时均可引起健康问题。氯酸盐长期接触可导致溶血性贫血, 亚氯酸盐浓度高时会增加高铁血红蛋白。
- 水龙头放水时可能有极少量的二氧化氯废气, 有时可能产生臭味。

二氧化氯产生的基本流程



二氧化氯发生流程

二氧化氯消毒机理

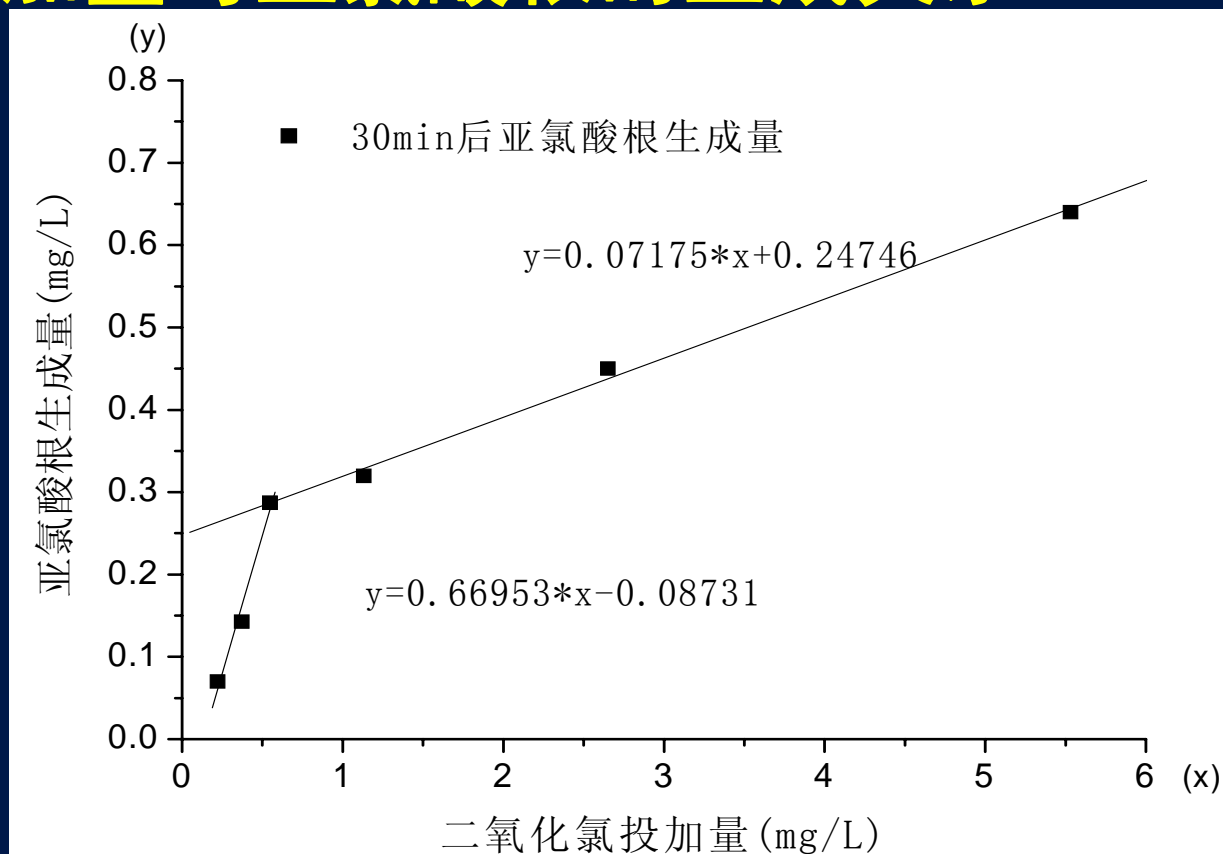
二氧化氯氧化能力极强，其消毒机理是二氧化氯分子直接渗透到细菌的细胞壁，且通过氧化微生物、细菌细胞中可溶性部分(包括酶系统)而达到快速抑制微生物蛋白质的合成，杀灭细菌、病毒的目的。

由于其理论上不与有机物发生氯代反应，因此在理论上没有三卤甲烷等氯化物生成，并且相对于氯消毒，二氧化氯杀菌能力更强，剩余量更稳定，作用更持久。

二氧化氯投加量与亚氯酸根的生成关系

消毒30分钟后生成的亚氯酸根的浓度随着二氧化氯投加量的增加而增加，且在二氧化氯投加量为0.55 mg/L处出现折点。

二氧化氯投加量小于0.55mg/L时，亚氯酸根的转化率较二氧化氯投加量大于0.55 mg/L时高。这是因为



二氧化氯投加量低于0.55mg/L时，大部分二氧化氯与水中的有机物质发生反应生成亚氯酸根；而二氧化氯投加量大于0.55mg/L时，水中能与二氧化氯反应的有机物质已基本反应完，此时生成的亚氯酸根大部分是剩余的二氧化氯自身衰减而得，亚氯酸根的转化率降低。投加量越大，生成的亚氯酸根越高，斜线上升。

亚硝酸盐和硝酸盐的控制措施

1. 采用氯和二氧化氯联用消毒技术
2. 先用二氧化氯消毒, 投加量一般控制在0.5mg/L左右, 不超过0.7mg/L
3. 再根据需要投加适量氯出厂

我国最新生活饮用水卫生标准规定

| 项目 | 单位 | 限值 |
|---------------------|------|-----|
| 亚氯酸盐 (只用于二氧化氯消毒) | mg/L | 0.7 |
| 氯酸盐 (只用于二氧化氯消毒) | mg/L | 0.7 |



➤ 2002年发现卤乙酰胺 (HAcAms) 消毒副产物

卤乙酰胺 (HAcAms) 是饮用水中继HANs、HNMs和NDMA之后发现的高毒性消毒副产物。在2000-2002年，美国对12家水厂出水中消毒副产物的浓度分布进行调查，**发现**HAcAms广泛存在于美国水厂加氯之后的饮用水中，并且其浓度为 $\mu\text{g/L}$ 级。毒理学研究发现，相对于THMs、HAAs和MX以及HANs、HNMs和NDMA等消毒副产物来说，HAcAms具有更高的慢性细胞毒性和急性遗传毒性。



2006年前后发现UV消毒副产物

- 水经过UV直接照射后会产生直接的消毒副产物——甲醛
- 甲醛经过臭氧或后续氯化过程中会生成氯化氰 (CNCl)
- 水先经过UV消毒 (低压汞灯或者中压汞灯) 后再经过自由氯消毒 (或者一氯胺消毒), 产生的消毒副产物同水中的NOM相关联, 不同水质在UV消毒后产生的副产物不相同。Chi i Shang等在实验中发现经过UV消毒的水会增加氯仿 (三氯甲烷)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA) 和氯化氰 (CNCl) 的生成量, 在四种副产物的形成中, 经过UV消毒的水产生的氯仿含量增加最明显 (达 $40\mu\text{g}/\text{L}$)



消毒副产物详细研究历程总结



1974年 氯仿(CF)

1976年 三卤甲烷(THMs)

1983年 卤乙酸(HAAs)

1983年 溴酸盐 (Bromate)

1989年 3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5氢)-咪喃酮 (MX)

1990年 卤乙腈(HANs)

1997年 氯代硝基甲烷 (HNMs)

1998年 亚硝基二甲胺 (NDMA)

2000年 亚氯酸盐(Chlorite)

2000年之后 溴代/碘代DBPs

2002年 卤乙酰胺(HAcAms)

2006年 甲醛

近700 DBPs



消毒副产物的分类

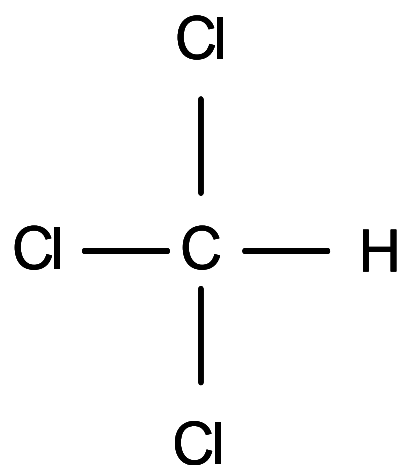
- 2007年有人提出，将消毒副产物分为**含氮消毒副产物 (N-DBPs)**和**含碳消毒副产物 (C-DBPs)**，N-DBPs是指在其分子结构式中含有氮(N)原子的一类消毒副产物，主要是由水中的溶解性有机氮(DON)类化合物与消毒时所投加的消毒剂反应生成。而THMs、HAAs和MX等分子结构中未含有氮(N)，但含碳(C)原子的消毒副产物，则称为含碳消毒副产物(C-DBPs)。



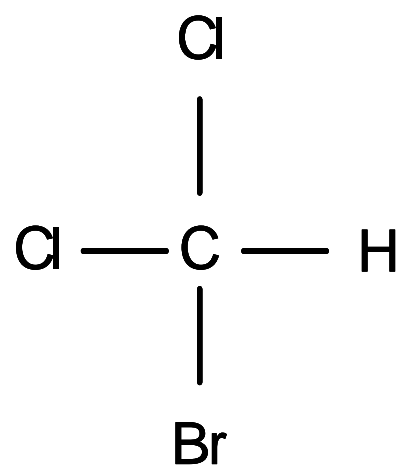
含碳消毒副产物的分类（ THMs、 HAAs和MX ）

含碳消毒副产物——三卤甲烷（THMs）

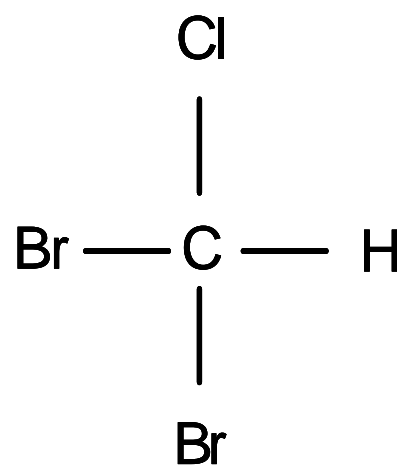
包括：三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷



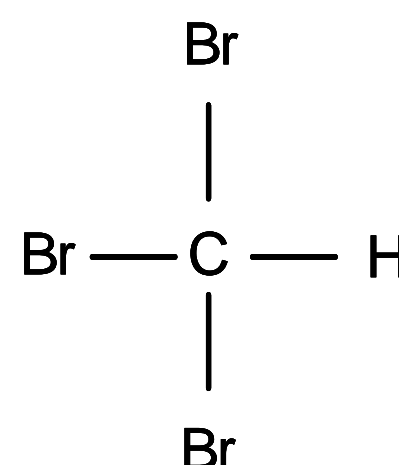
三氯甲烷



二氯一溴甲烷



二溴一氯甲烷



三溴甲烷



含碳消毒副产物——卤乙酸 (HAAs)

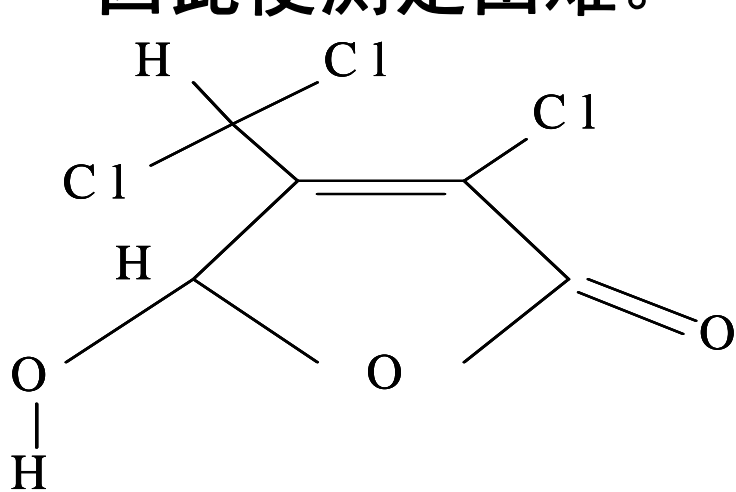
卤乙酸是在氯化或氯胺消毒水中检出的难挥发卤代有机物, 在饮用水消毒副产物中浓度占第二位, 检出的频率和生成因素与三卤甲烷相同。它包括:

| 名称 | 一氯乙酸 | 二氯乙酸 | 三氯乙酸 | 二氯一溴乙酸 | 一氯二溴乙酸 |
|-------|--|---|--|--|--|
| 分子结构式 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ |
| 名称 | 一溴乙酸 | 二溴乙酸 | 三溴乙酸 | | |
| 分子结构式 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$ | | |



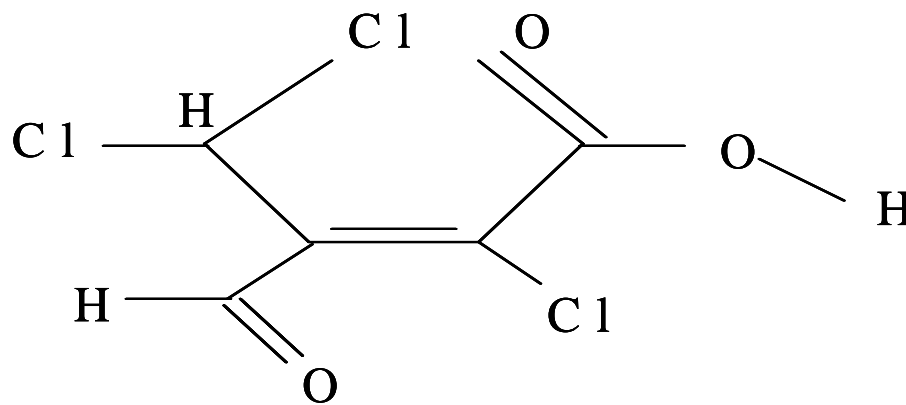
含碳消毒副产物——卤代呋喃酮 (MX)

- 卤代呋喃酮 (MX) 最早在氯化漂白的纸浆废液中发现, 新近在饮用水中也检测到。MX具有极性, 极易溶于水, 分子量为215.9Da, 水-辛醇分配系数小, 因此使测定困难。



10:42

MX



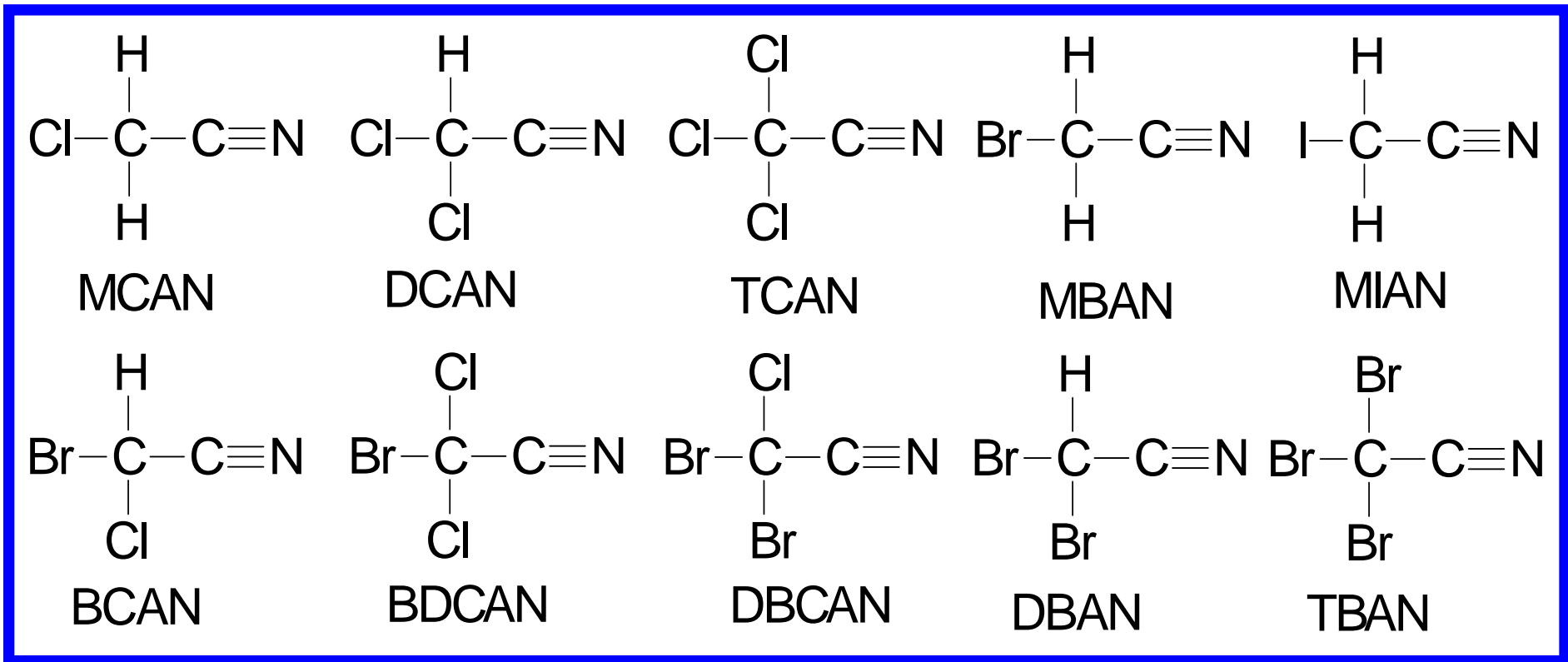
E - MX



含氮消毒副产物的分类

含氮消毒副产物——卤乙腈(HANs)(10种)

具有强致畸性

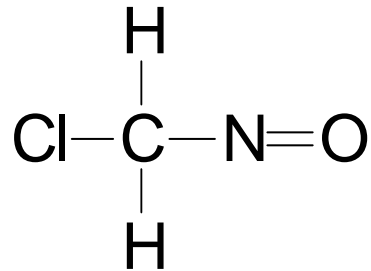




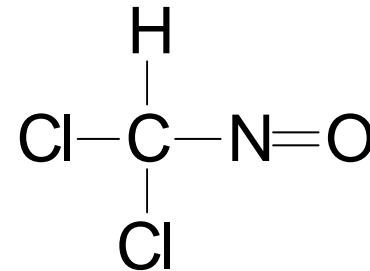
含氮消毒副产物——

卤代硝基甲烷 (HNMs) (10种)

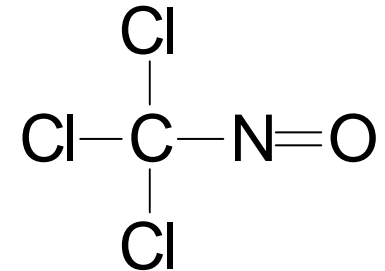
强致突变性



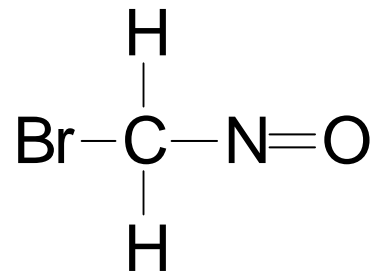
MCNM



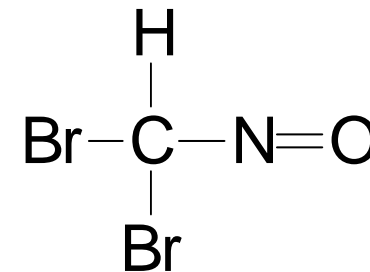
DCNM



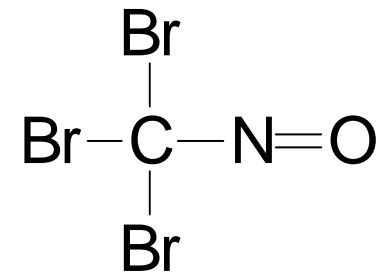
TCNM



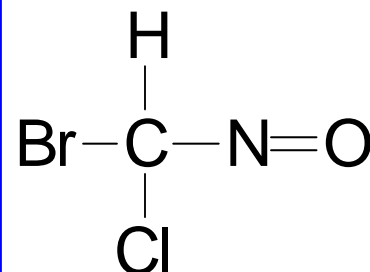
MBNM



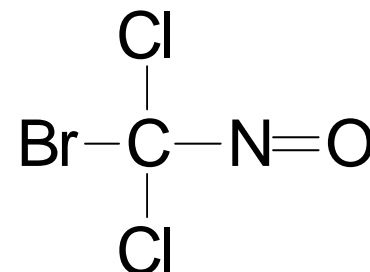
DBNM



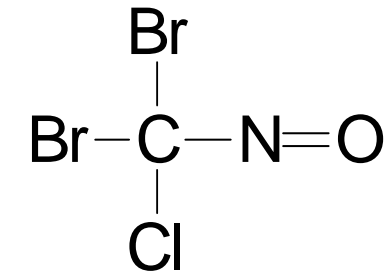
TBNM



BCNM



BDCNM



DBCNM

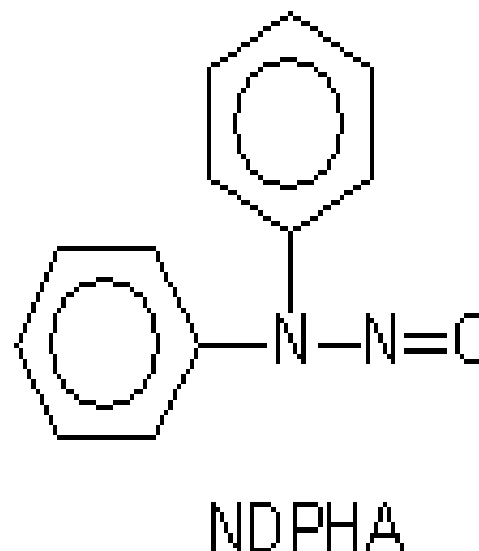
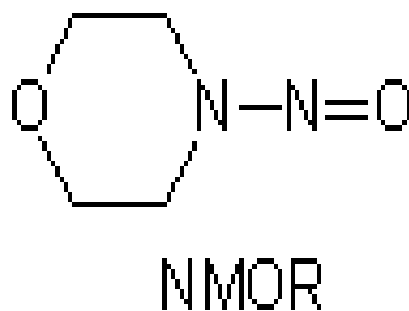
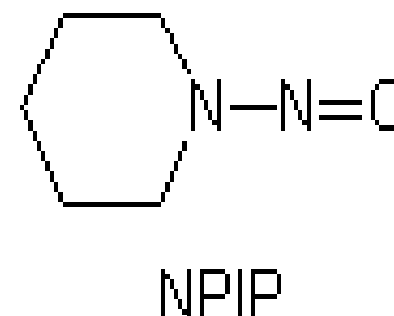
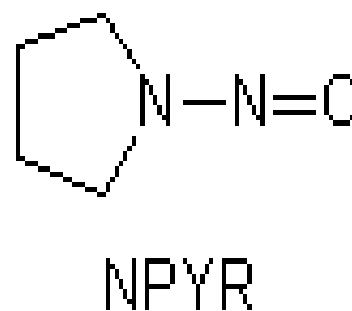
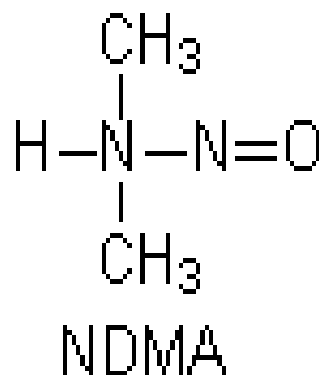


含氮消毒副产物——

亚硝酸胺

强致癌性

- N-亚硝基二甲胺
- N-亚硝基吡咯烷
- N-亚硝基吡啶
- N-亚硝基吗啉
- N-亚硝基二苯胺



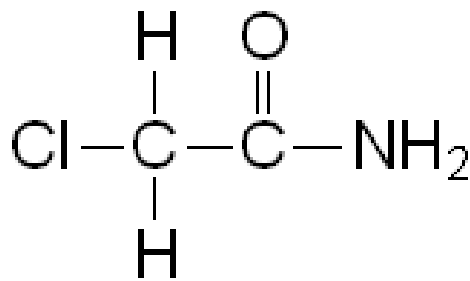


含氮消毒副产物——

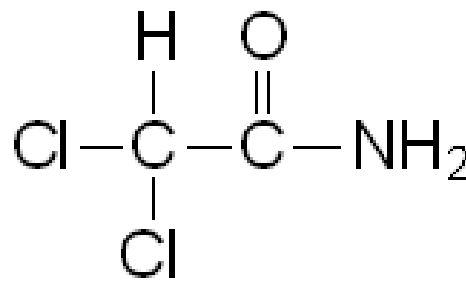
卤乙酰胺 (HAcAms)

强致癌性

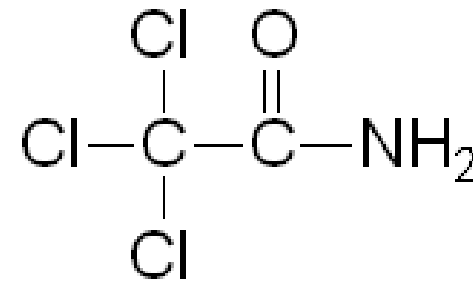
其中二氯乙酰胺 (DCAcAm) 在饮用水中存在的浓度较高，分布较为广泛，TCAcAm次之。



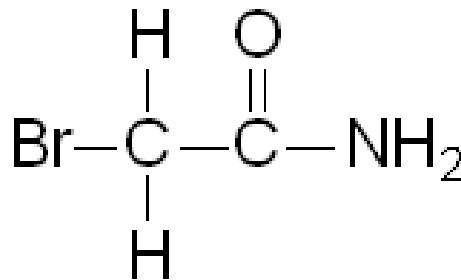
MCAcAm



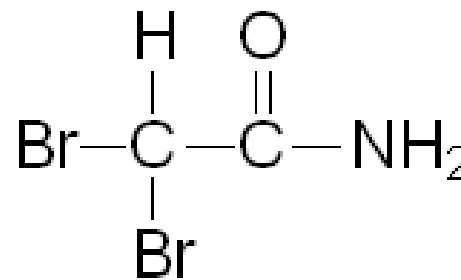
DCAcAm



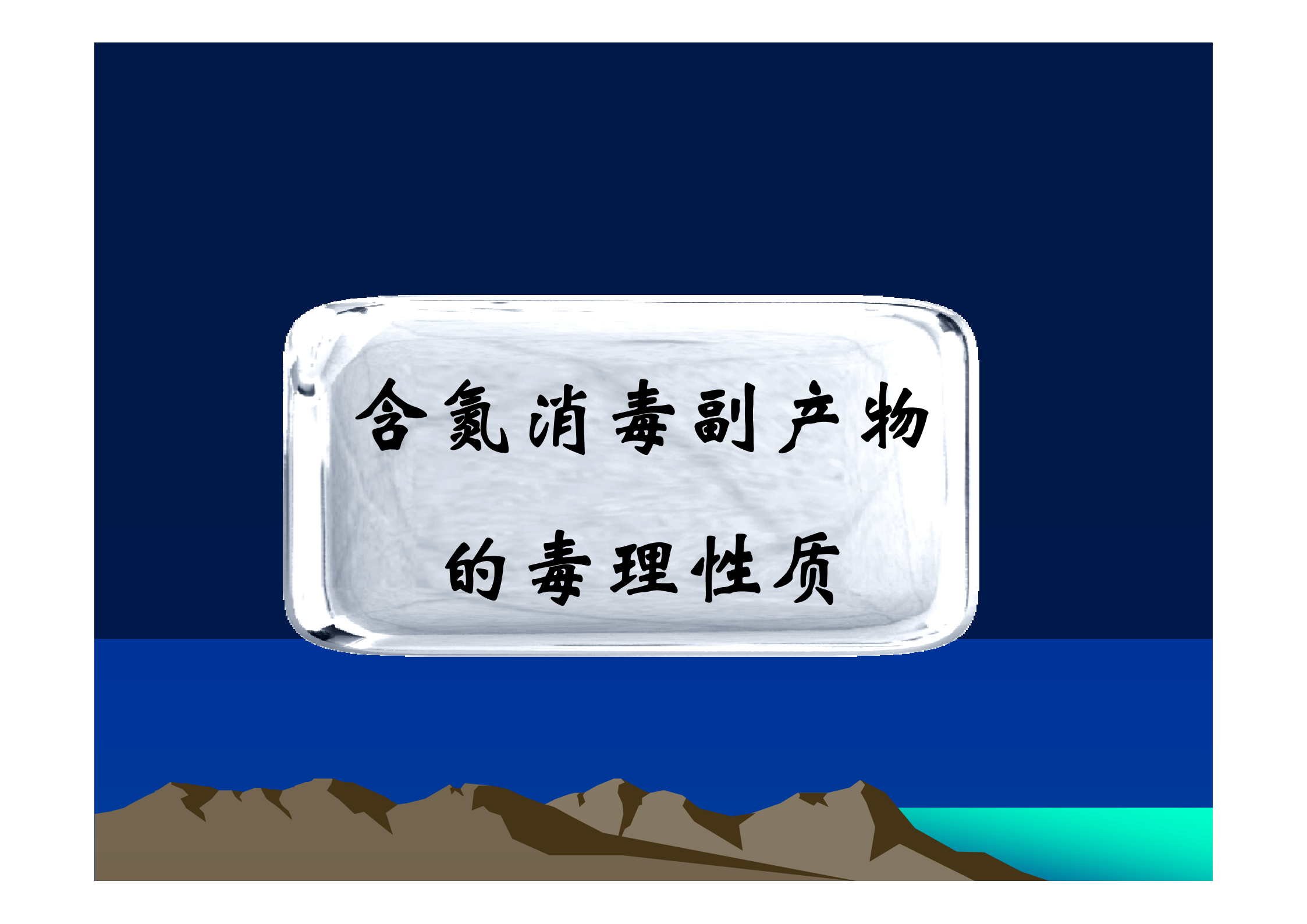
TCAcAm



MBAcAm



DBAcAm



含氮消毒副产物
的毒理性质



1. 上世纪80年代，体内致畸实验研究发现卤乙腈（HANs）具有胚胎毒性，并使产期仔鼠存活率下降以及生长发育缓慢
2. 卤代硝基甲烷（HNMs）所包括的9种物质都会对老鼠细胞中的DNA造成严重的破坏，具有强烈的致突变性
3. 亚硝胺类化合物（如NDMA）可以导致人体和动物体发生癌变、突变和畸变。
4. 典型含氮消毒副产物卤乙酰胺（HAcAms）具有很高的慢性细胞毒性和急性遗传毒性



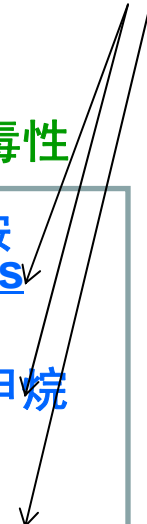
毒理性质比较

N-DBPs

慢性细胞毒性

急性遗传毒性

| | |
|--|--|
| <p><u>卤乙酰胺</u> HAcAms</p> <p>></p> <p>卤乙腈HANs</p> <p>></p> <p>卤代硝基甲烷 HNMs</p> <p>></p> <p>呋喃酮 MX</p> <p>></p> <p>HAA s</p> <p>></p> <p>卤代酮HKs</p> <p>10:42 ></p> <p>THMs</p> | <p><u>卤乙酰胺</u> HAcAms</p> <p>></p> <p>卤代硝基甲烷 HNMs</p> <p>></p> <p>卤乙腈HANs</p> <p>></p> <p>呋喃酮 MX</p> <p>></p> <p>HAA s</p> <p>></p> <p>卤代酮HKs</p> <p>></p> <p>THMs</p> |
|--|--|



HAA13
HAA5
HANs
HAcAms
HNMs





氯胺消毒

- 氯胺消毒主要是一氯胺 (NH_2Cl) 的作用，由于对饮用水中 THMs 和 HAAs 浓度的允许标准日趋严格，有些国家的水厂用氯胺消毒在逐渐增加，例如美国在 50 个州的 363 个水厂，其中服务人口在万人以上的水厂大约有 30% 用氯胺进行二次消毒。
- 投加氯胺时生成的消毒副产物有：三卤甲烷 (先加氯后加氨时)、卤乙酸、硝酸盐/亚硝酸盐、亚硝胺、氯化氰、溴化氰和 1,1-二氯丙酮等；氯胺消毒时生成的 TOX，THMs 和 HAAs 比加氯消毒时少得多，但生成的 THMs 和 HAAs 可减少 3%-30%。投加一氯胺时可生成与加氯时浓度相同的二氯乙酸 (DCAA)，或生成



浓度高于加氯时的氯化氰。二氯乙酸的生成量随着反应时间的延长而增加,其在管网中最高生成部位视生物降解条件而定。但仍可生成二氯乙酸,而氯化氰的生成量比氯化时多。

N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 和其他亚硝胺是突发的消毒副产物,地表水的pH高时,NDMA的生成量减少,NDMA的前体物是亲水性有机物,控制方法是消毒时先加氯后加氨,但这样会增加THM和HAA的生成量。

过量的剩余氯胺可能有毒,应注意氯胺对透析病人是致命的,含氯胺的水用于养鱼也应注意。

氯胺副产物的致畸活性较低,而氯化副产物则较高。



氯胺消毒时，氯与氨投加的先后顺序会影响副产物的生成，可能生成其他卤代有机物，当水中有氨基酸时，可生成乙醛类产生嗅味的化合物，预先配好的氯胺，副产物的生成量可较少。

投加一氯胺时可引起管网系统的硝化现象，如美国有30%的氯胺消毒的水厂出现过硝化事件。硝化菌利用 NH_3 作为能源，产生亚硝酸盐，从而加速化合氯的损失，同时增加了异养菌平板计数，增大水的嗅味。



出现硝化现象时，还有其他缺点如剩余氯胺减少，亚硝酸盐 NO_2^- 和硝酸盐 NO_3^- 浓度增大，碱度、pH和溶解氧浓度下降。

因此硝化作用是投加氯胺时的主要问题。它的控制方法是提高剩余氯胺浓度、增加 Cl_2/N 比、化合余氯至少为 $1-2\text{mg/L}$ ，定期折点加氯和减少消毒剂与水的接触时间。



分析测定方法



分析测定方法

N-DBPs和C-DBPs的分析测定方法

HAcAms分析方法的建立

卤乙腈分析方法的建立

卤代硝基甲烷分析方法的建立

卤代丙酮分析方法的建立

三卤甲烷分析方法的改进

2-氯酚分析方法的建立

样品前处理技术
液液萃取 (LLE)

酸催化水解

吹扫捕集 (P&T)

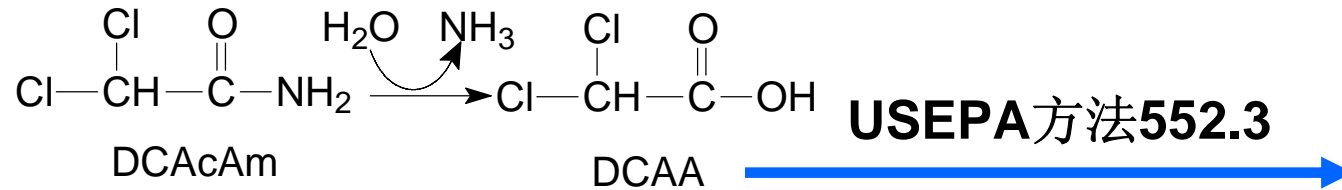
GC/MS、GC/MS/MS、
LC/MS/MS、等仪器分析

仪器分析条件的设定
标准工作曲线的建立
准确度和精确度
检测限和回收率

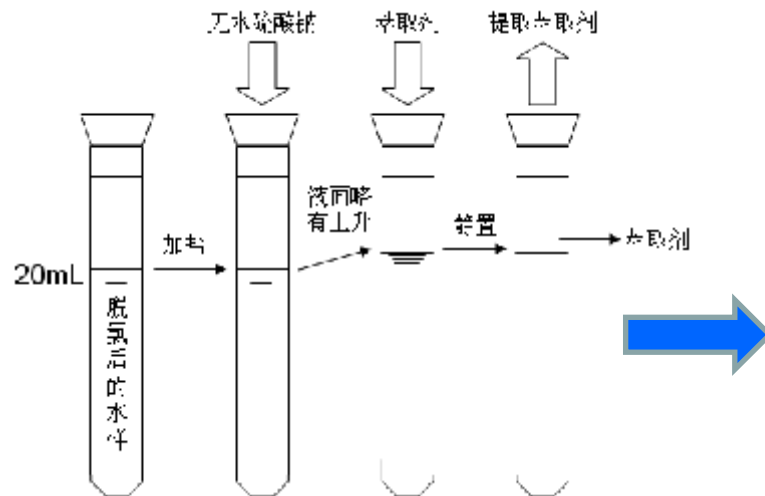


卤乙酰胺HAcAms分析方法的建立

✗方法1: 酸催化水解 + GC/ECD (电子捕获)



☑方法2: LLE + GC/MS



GC/ECD



GC/MS





样品前处理技术和回收率对比

不同分析方法和不同萃取剂所测得HAcAms加标回收率

| 方案 | 分析方法 | 萃取剂 | 测得浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 标准浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 (%) |
|----|-----------|--------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| 1 | 酸催化水解 | 甲基叔丁基醚 | 113.2 | 201.2 | 56.3 |
| 2 | LLE+GC/MS | 甲基叔丁基醚 | 157.3 | 200.0 | 78.7 |
| 3 | 酸催化水解 | 乙酸乙酯 | 163.7 | 201.2 | 81.4 |
| 4 | LLE+GC/MS | 乙酸乙酯 | 173.7 | 200.0 | 86.9 |

甲基叔丁基醚: MTBE; 乙酸乙酯: ETAC;

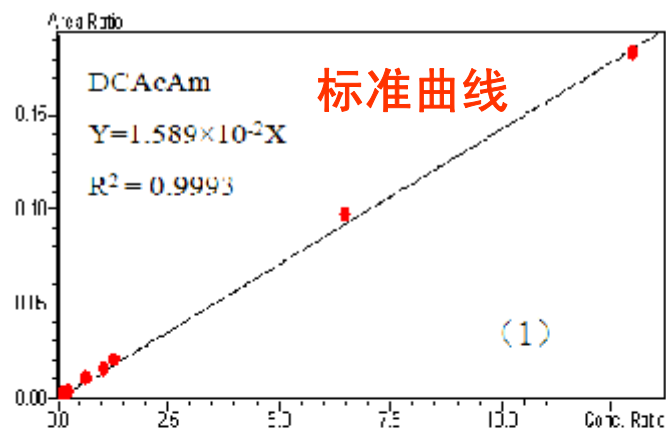
MTBE: 国际上常将其用于中等极性DBPs的萃取剂;

ETAC: 本研究通过筛选多种有机溶剂, 发现其对HAcAms的萃取效果优于**MTBE**,且其为绿色溶剂。

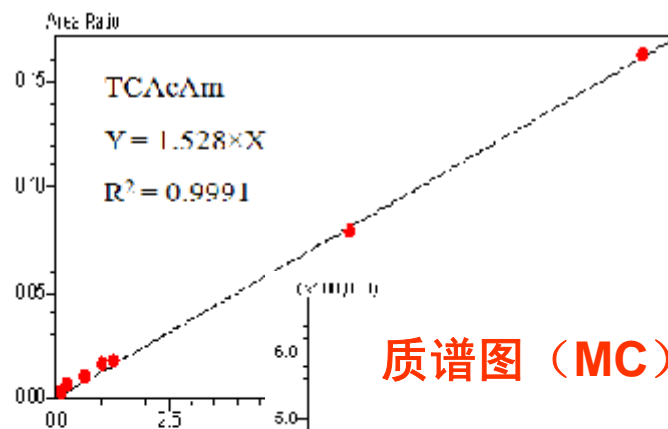


标准曲线、精密度和准确度

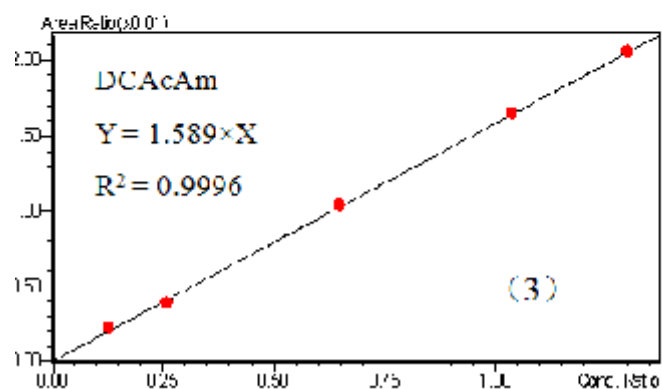
回收率: 82.0%~111.9 %
相对标准偏差RSD < 10%
方法检测限MDL < 0.1 $\mu\text{g/L}$



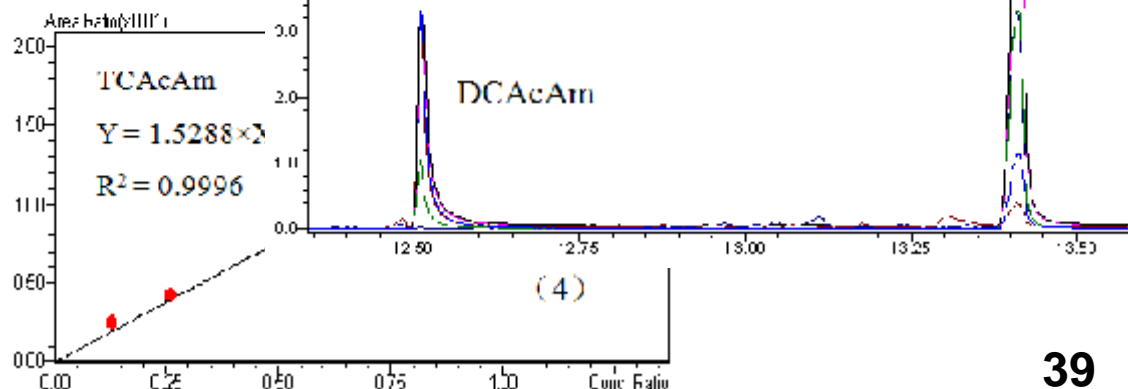
10 $\mu\text{g/L}$ ~ 1000 $\mu\text{g/L}$



质谱图 (MC)



10:42



10 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$



THMs分析方法的改进

LLE+GC/MS: MDL > 500 ng/L



P&T+GC/MS

| THMs | SD (μ g/L) | MDL (ng/L) | RQL (ng/L) | RSD (%) | 回收率 (%) |
|------|--------------------|---------------|---------------|------------|------------|
| CF | 0.0214 | 67.4 | 222 | 2.13 | 97.3~102.5 |
| BDCM | 0.0357 | 112 | 371 | 3.46 | 99.1~107.8 |
| DBCM | 0.0595 | 187 | 617 | 5.76 | 97.9~115.1 |
| BF | 0.0497 | 156 | 515 | 4.88 | 97.6~111.0 |



DBPs浓度分布调查

N-DBPs和C-DBPs的浓度分布调查

HAcAms浓度分布的调查

HANs浓度分布的调查

HNMs浓度分布的调查

HAces浓度分布的调查

THMs浓度分布的调查

TOX浓度分布的调查

不同工艺出水DBPs浓度

不同月份的沉淀出水

不同月份的过滤出水

不同月份的出厂水

卤代丙酮

DBPs的浓度预测

DON

DOC

NO_3^-

温度

.....



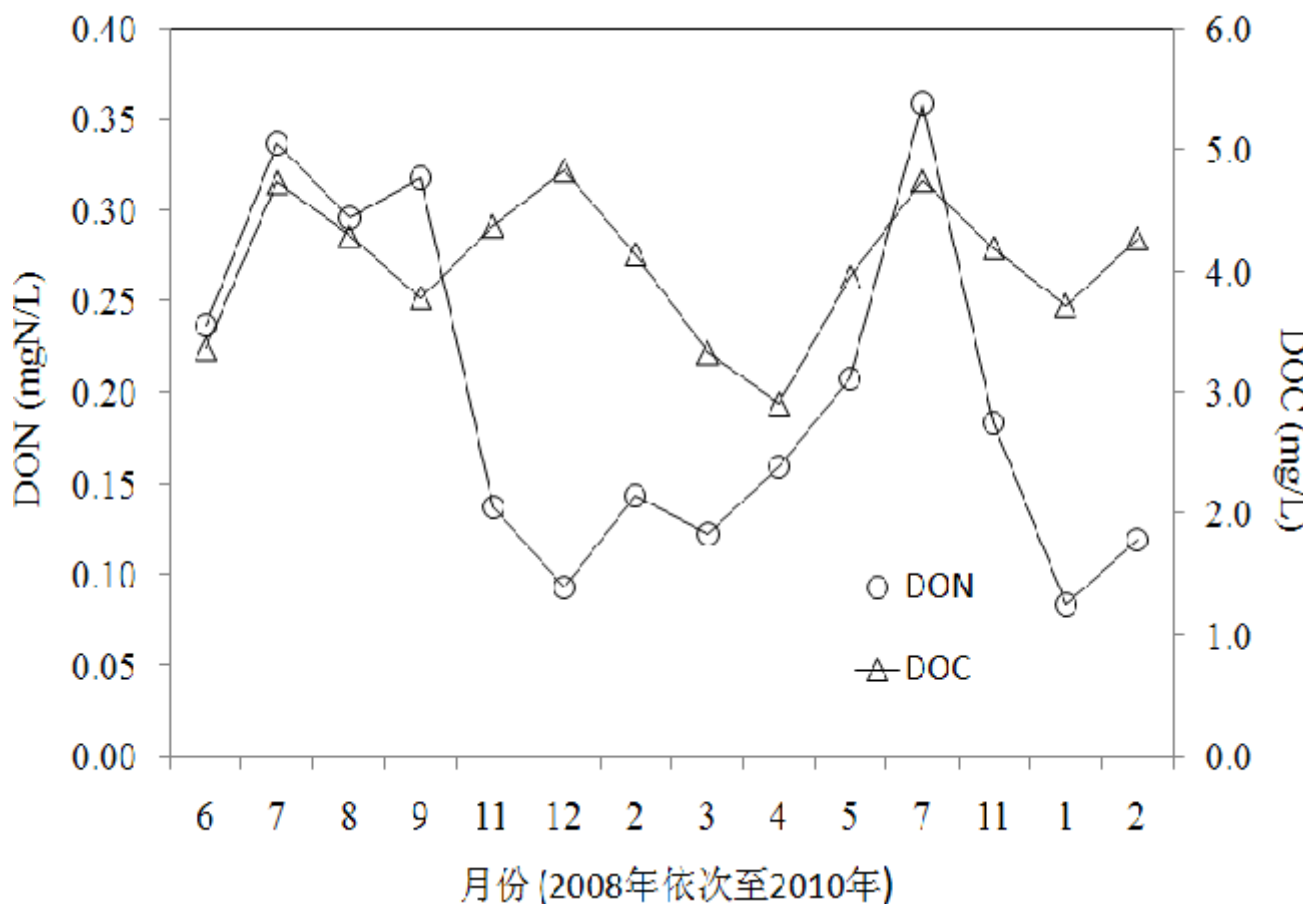
黄浦江原水中的DON和DOC调查

DON类化合物包含了N-DBPs的最主要前体物，而DOC则是THMs等C-DBPs的重要前体物指标。

在2008年6月至2010年2月期间，共测定了14个月

DON在0.14~0.36 mg/L，平均值为0.20 mg/L；

DOC在2.9~4.8 mg/L之间，平均值为4.0 mg/L。



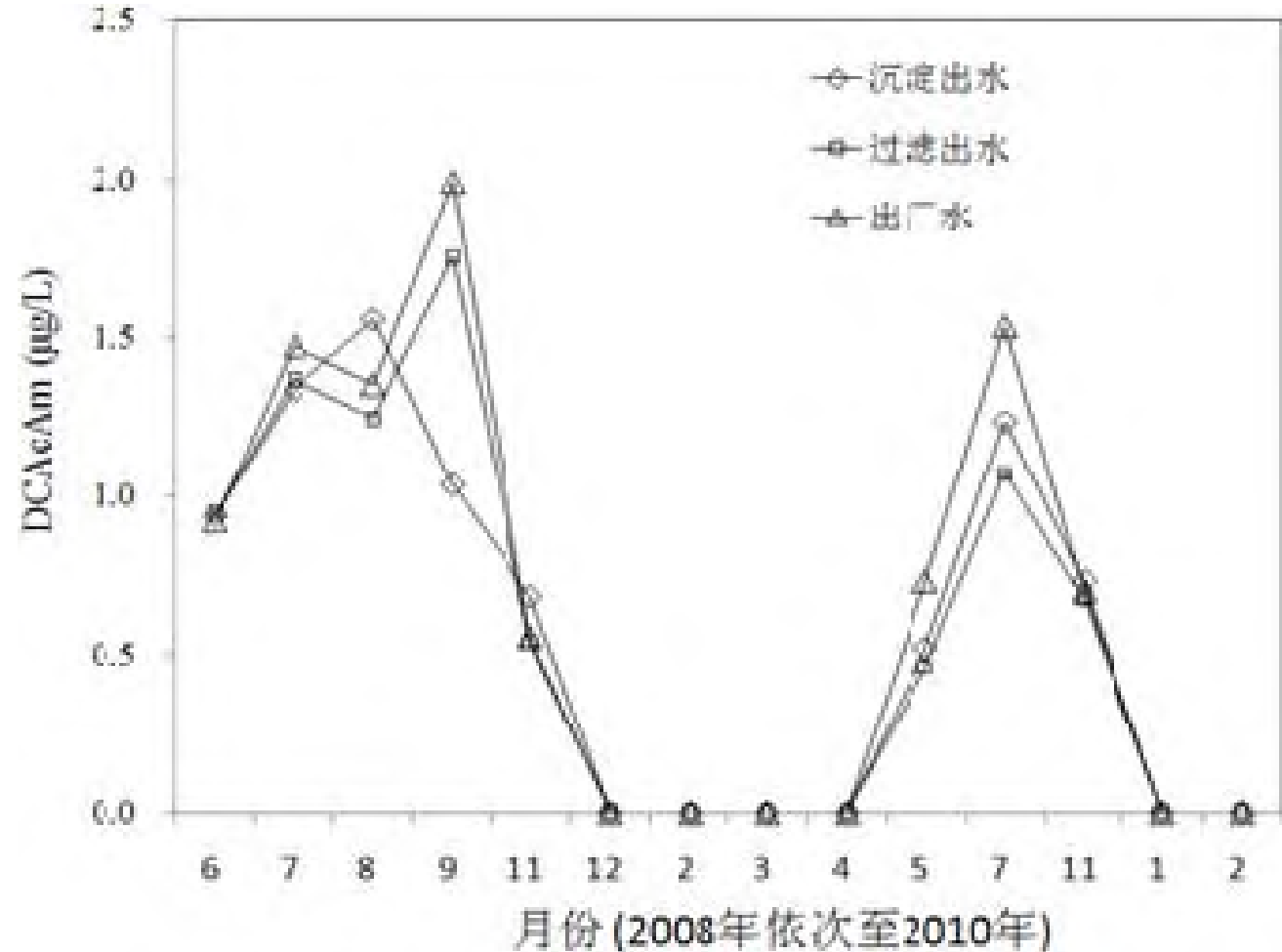
黄浦江原水DON和DOC随季节变化



DCAcAm浓度分布调查

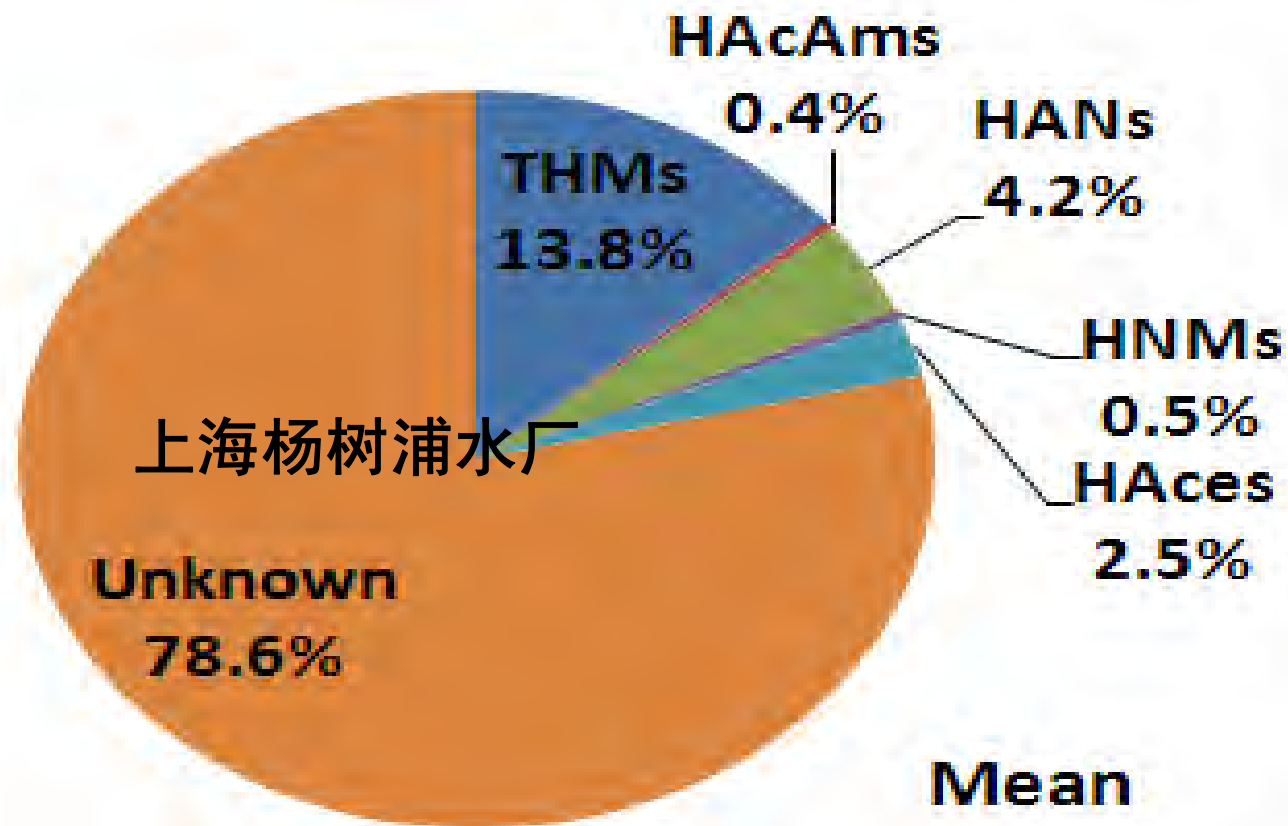
黄浦江水源水厂

夏季和初秋时节黄浦江原水经预氯化 and 后氯化后生成的DCAcAm产率最高，这与黄浦江原水的DON值随季节变化的规律相类似。






黄浦江原水氯化后DBPs占总有机卤素（TOX）的比例



- HAcAms → DCACAm
- HANs → DCAN
- HNMs → TCNM



氯消毒副产物
的生成和控制



消毒副产物的前体物

- **前体物**是指可以和消毒剂发生反应生成消毒副产物的有机物和无机物。
- 绝大多数水体中，消毒副产物的前体物是腐植质。在土壤、沉积物和水体中都含有腐植质，主要来自自动、植物腐烂后的最终产物，其成份包括亲水酸、糖类、羧酸、氨基酸等。腐植质是溶解性有机碳(DOC)的主要成份，其浓度占DOC的50%-90%。
- 腐植质有很大的三卤甲烷和其他氯化副产物的生成潜能，其中亲水酸和氨基酸的副产物生成潜能大于糖类和羧酸。

腐植质分为腐植酸、富里酸和胡敏酸三类

- 三者都不是单一的化合物，而是相同来源的范围广的化合物，许多性质相同。**腐植酸**是指溶于碱性溶液而在酸性溶液 ($\text{pH} < 2$) 中沉淀的一类有机物；**富里酸**是在碱性和酸性溶液中都可溶解的一类有机物；**胡敏酸**是在碱性和酸性溶液中都不溶解的有机物，因为其溶解度低，反应性弱小，并不认为是主要的前体物。
- 富里酸含有较多的氧和较少的氮，分子量小于腐植酸。按照富里酸、腐植酸和胡敏酸的顺序，在颜色强度、聚合度、分子量、含碳量方面逐渐增大，而在酸度、含氧量和溶解度方面则顺序减小。

前体物还有藻类和其他水生植物

藻类细胞和胞外产物会分泌到水中成为前体物。藻类前体物的性质根据藻的种类有所不同，有时胞外产物可生成较多的三卤甲烷，生成量随藻类生长期而异。

藻类的影响是变化的，只是在短时期内对有机物量产生影响，因为很快就被生物降解，并不会在很长时间内，对水体的难降解有机物量产生影响。

废水排放是人为来源的前体物

废水中含有许多合成有机物，已经认为是三卤甲烷前体物的工业药剂有乙醇、乙醛、甲基酮、仲醇等。许多城市排出的废水中，在污水生物处理时的最终产物可能是前体物的主要来源。



三卤甲烷的前体物



天然大分子有机物，如腐植酸、富里酸等，腐植酸比富里酸耗氯量大，三卤甲烷生产量也相对较高；还有小分子有机物，如酚类化合物、苯胺、苯醌、1,3-环己二酮、氨基酸等多种有机物；水中无机溴化物(Br^-)也是前体物。一般认为在两个羟基之间含有一个碳原子结构的芳烃类化合物，是三卤甲烷的最强前体物。此外，藻类及代谢产物也是三卤甲烷的主要前体物，其生成量不低于腐植酸和富里酸等前体物。



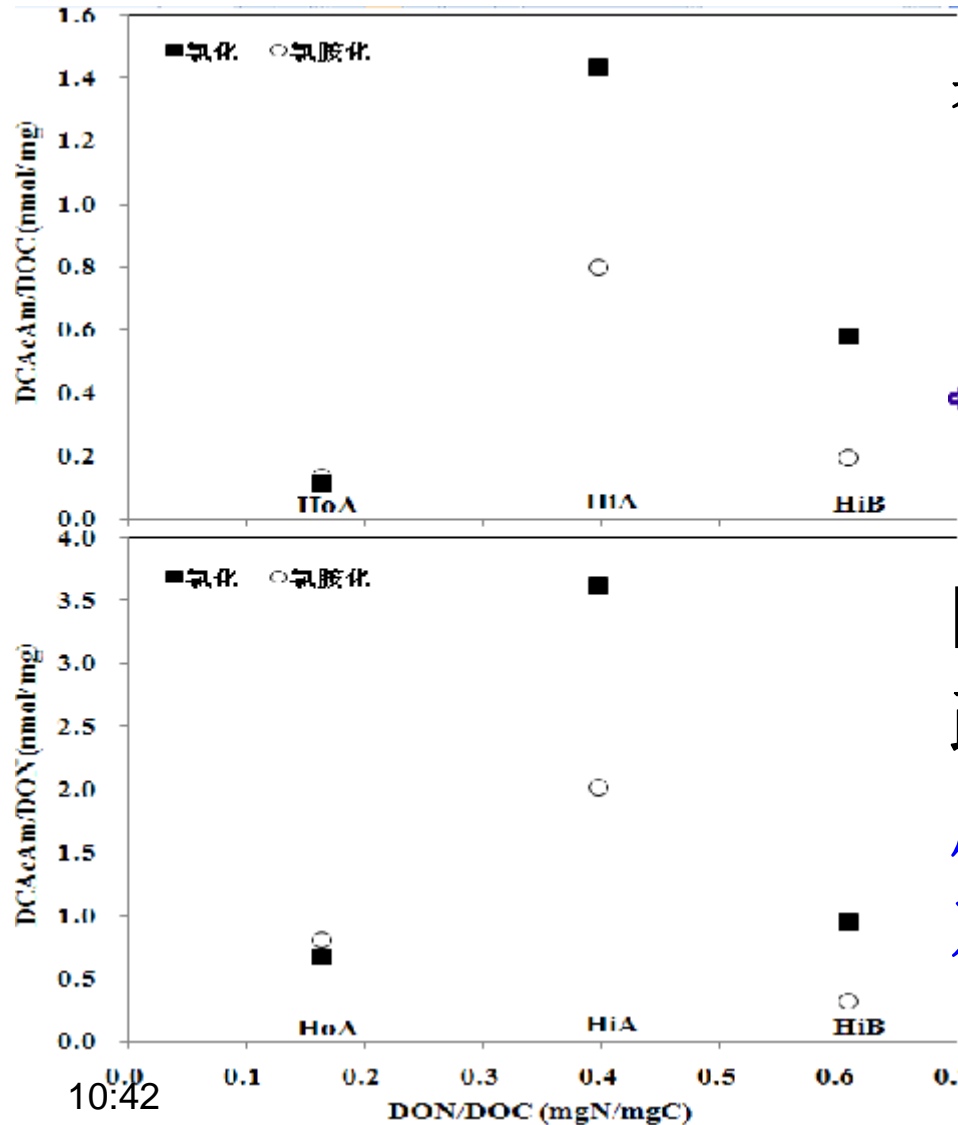
卤乙酸的前体物

腐植酸和富里酸等大分子天然有机物也是卤乙酸的主要前体物，腐植酸氯化后的卤乙酸生成量高于相应的富里酸；此外，氨基酸也是卤乙酸的前体物；苯酚氯化后也有较高的三氯乙酸生成量。当水中有溴化物时，随着Br/Cl浓度比例-的增大，溴代乙酸的种类和浓度都有所增加，相应的二氯乙酸和三氯乙酸生成量则呈下降趋势，即卤乙酸在水中的分布向着溴代卤乙酸方向转移。



含氮消毒副产物卤乙酰胺的前体物

不同组分的DCAcAmFP



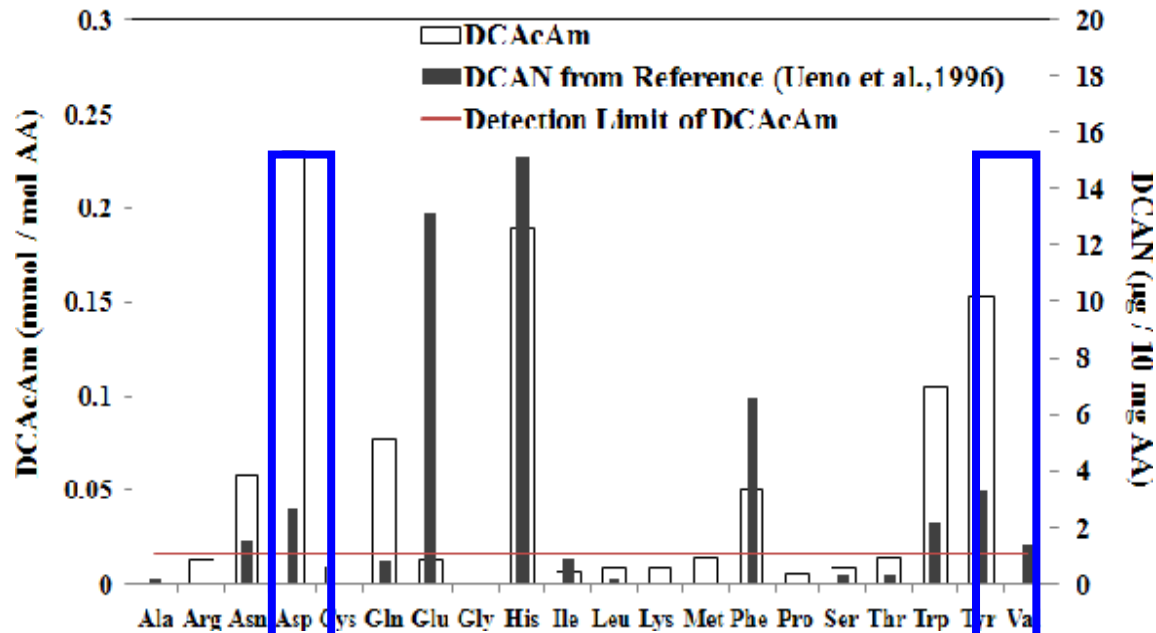
◆亲水酸性溶解性有机物具有最高的 卤乙酰胺 (DCAcAm) 生成潜能 (FP)

◆亲水碱性、疏水酸性的 DCAcAmFP 很低

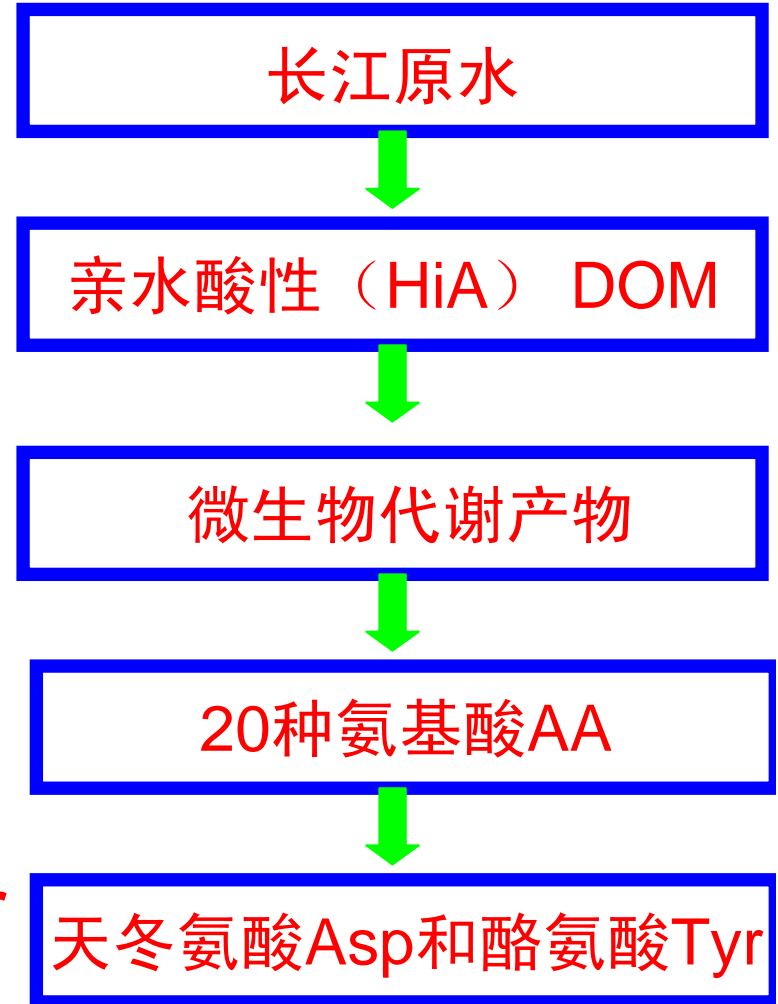
□疏水碱性、亲水中性和疏水中性，三个组分的生成潜能 (FP) 测试中未发现 DCAcAm 的生成



20种氨基酸(AA)的DCAcAm产率



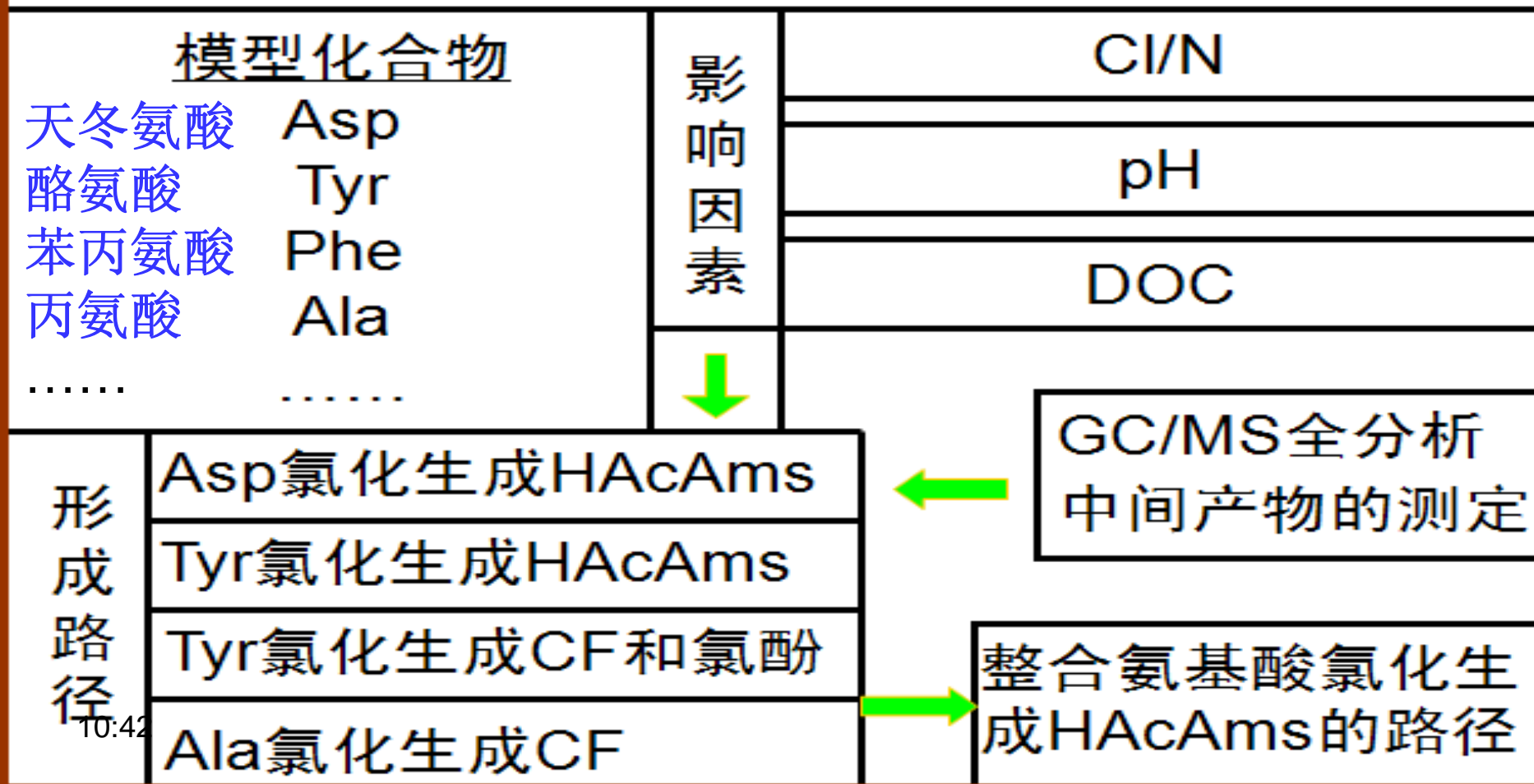
20种基本AA中，天冬氨酸Asp是最重要的DCAcAm前体物质，而酪氨酸Tyr则是最重要的芳香性DCAcAm前体物质





HAcAms生成机理

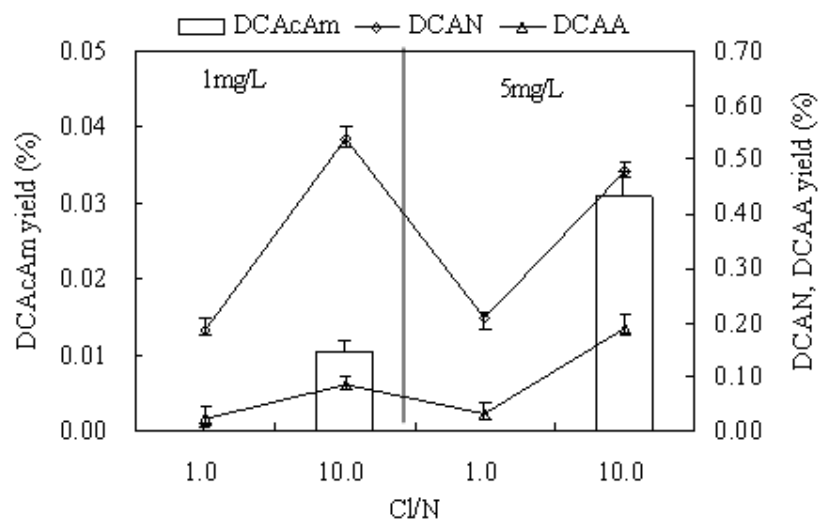
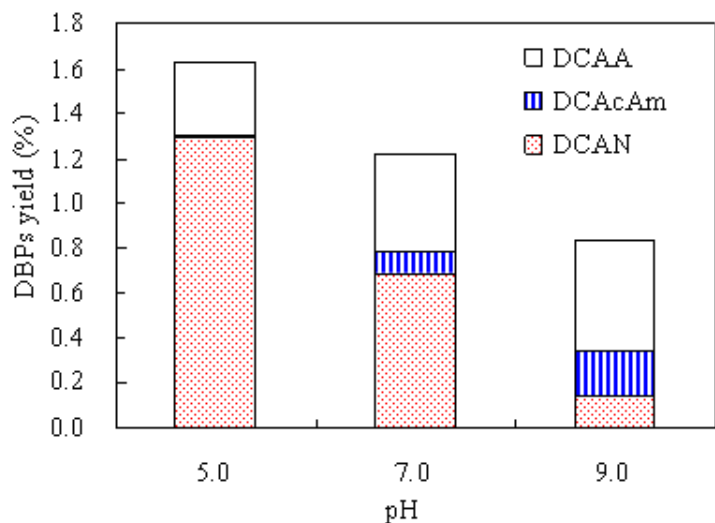
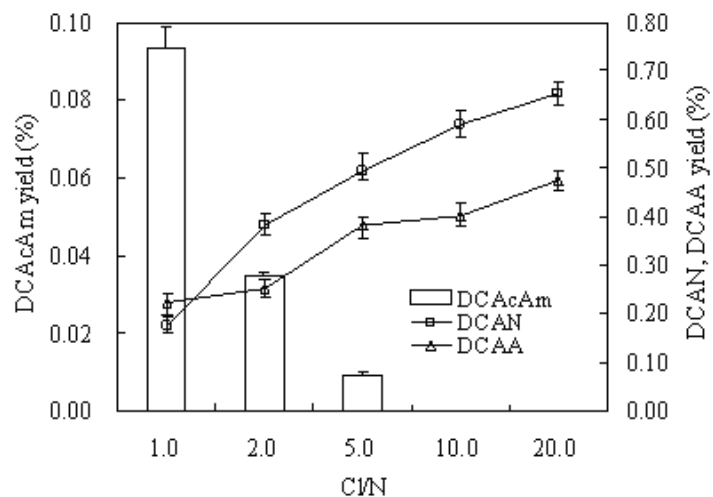
HAcAms的形成机制之模型化合物研究





天冬氨酸 (Asp) 氯化生成DCAcAm的影响因素

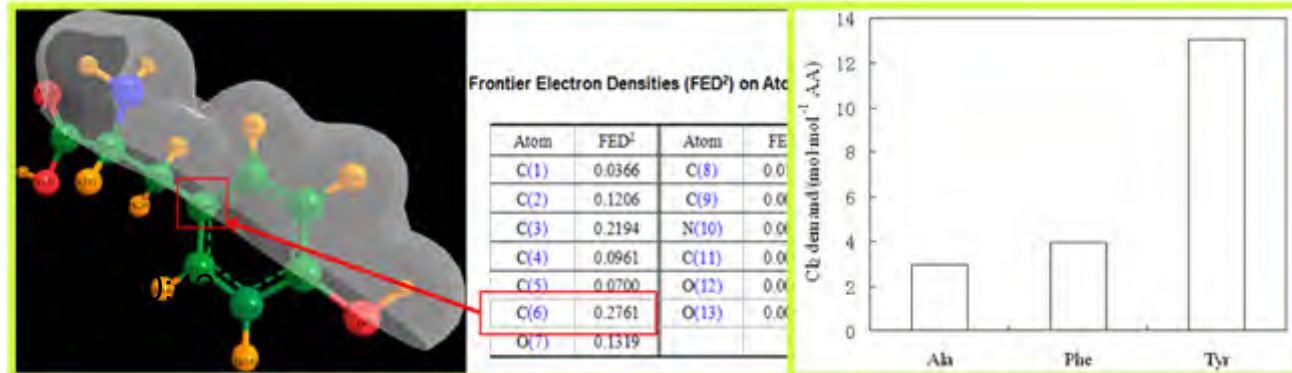
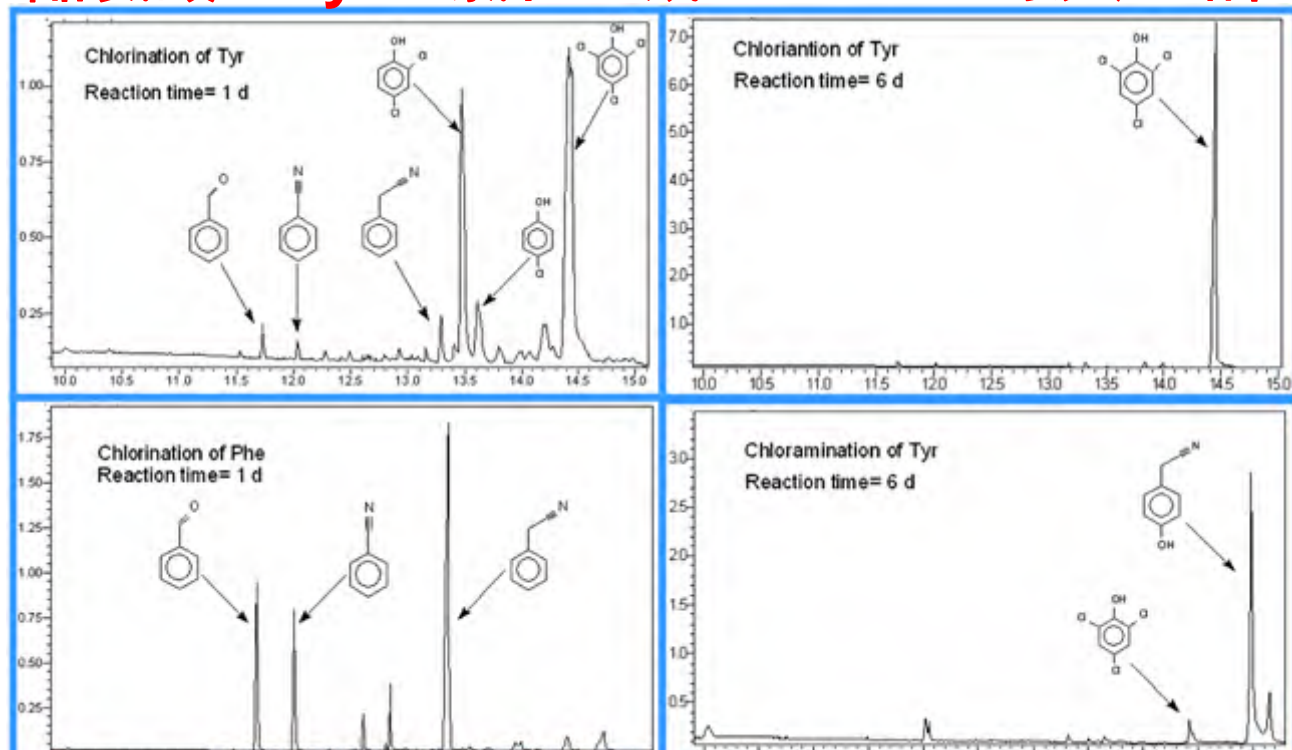
- ◆ 氯氮比(CI/N)的影响
- ◆ pH的影响
- ◆ 溶解性有机炭(DOC)的影响





酪氨酸 (Tyr) 氯化生成DCAcAm的反应路径

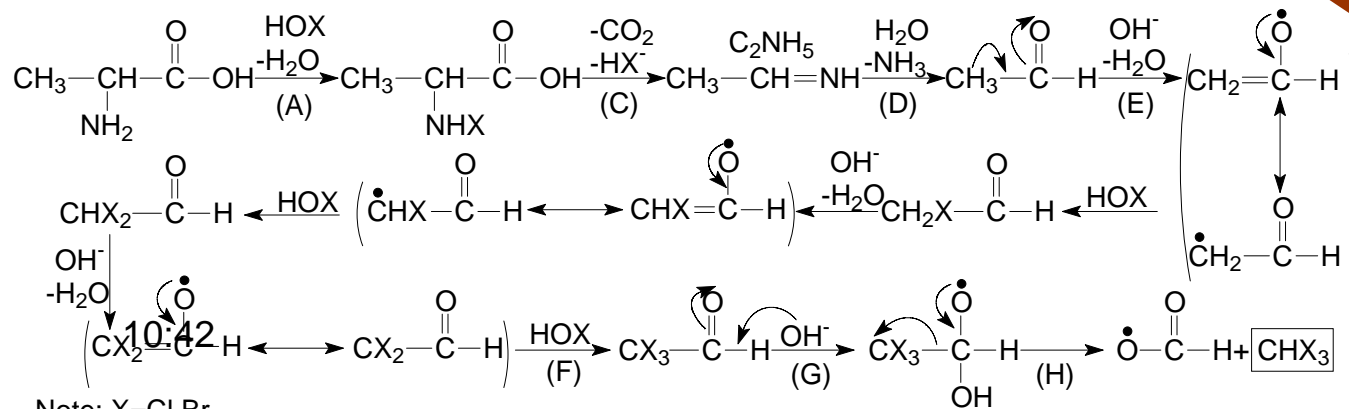
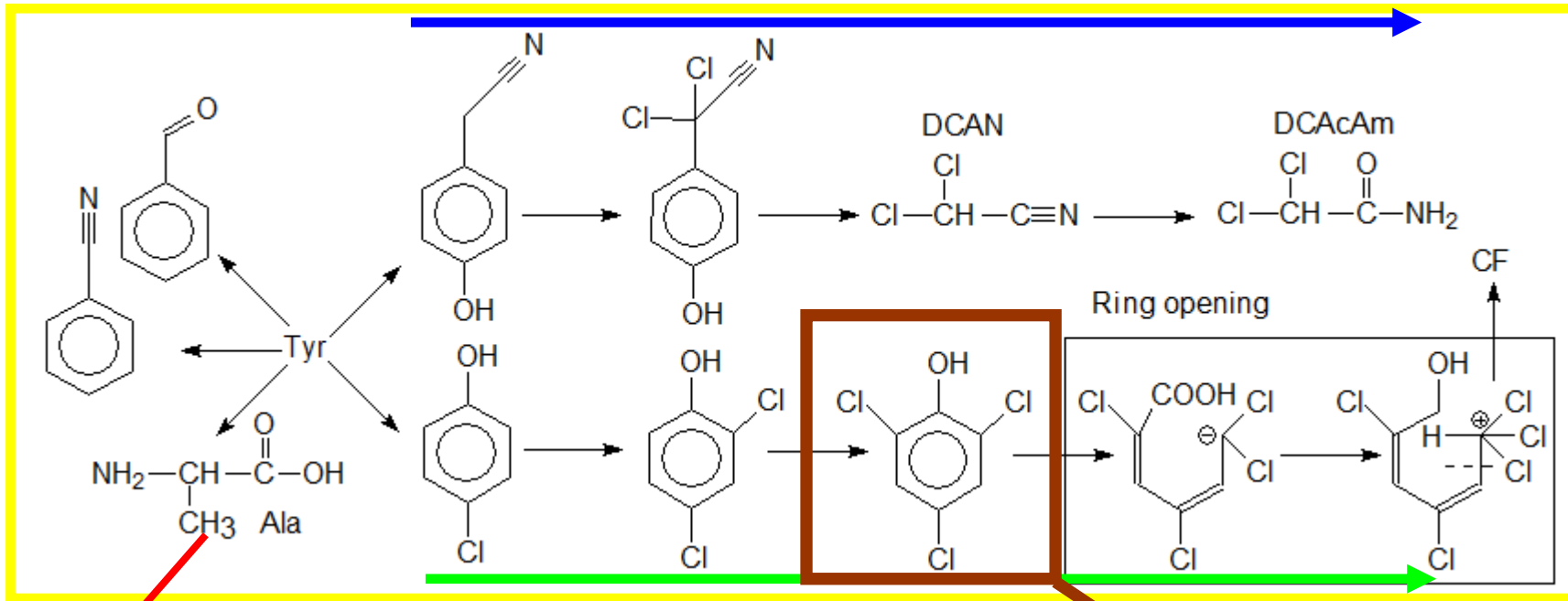
GC/MS产物分析



前线轨道理论
计算最高已占分子轨道
(HOMO) 的电荷密度



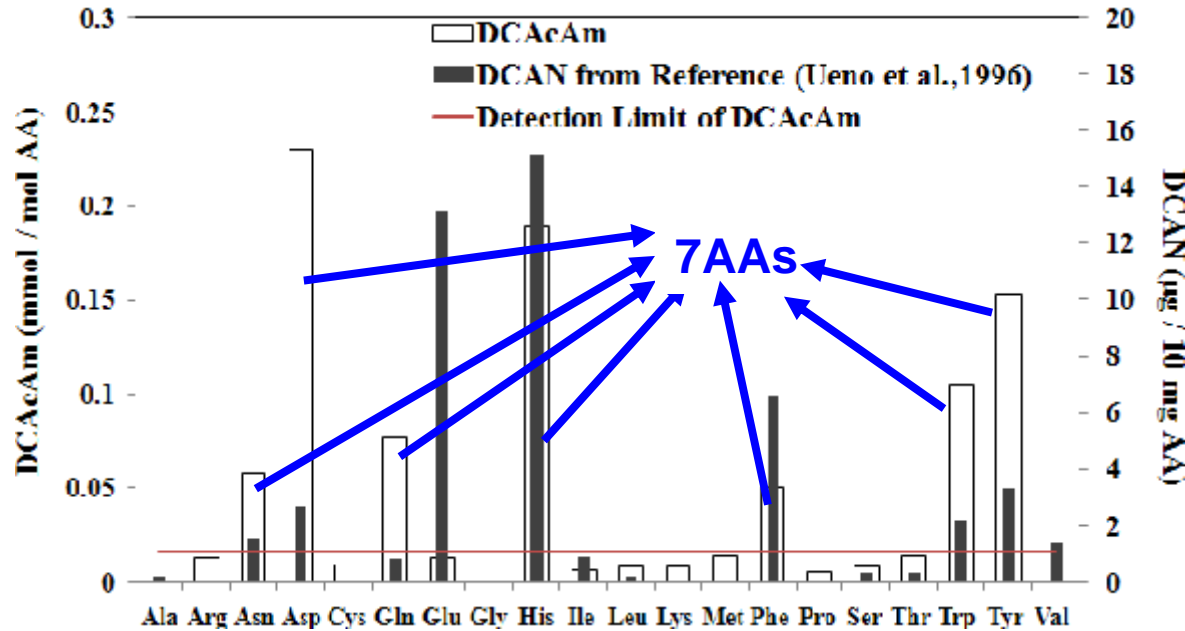
Tyr氯化生成DCAcAm和CF的反应



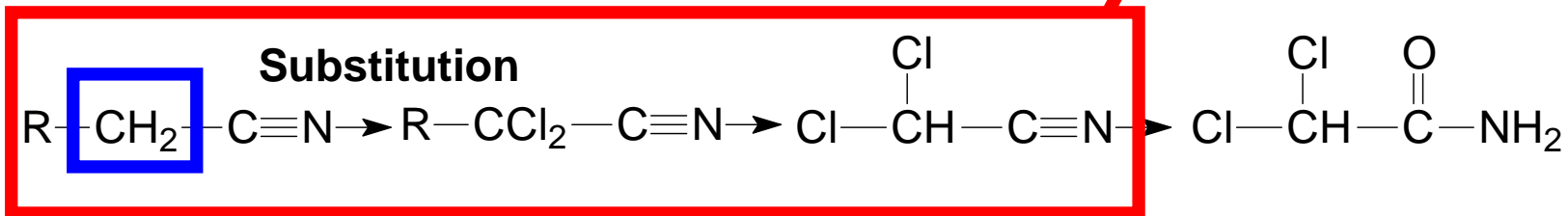
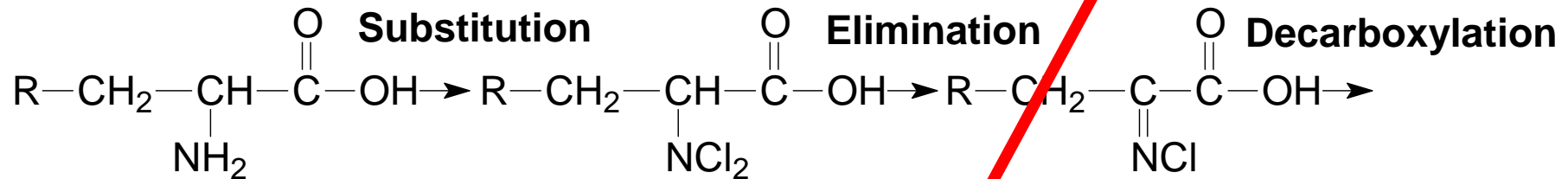
消毒副产物
臭味物质
内分泌干扰物



氨基酸 (AA) 氯化生成DCAcAm的一般反应路径



与氨基酸 (AA) 主链相连的第一个甲基 (-CH₂-) 上是否能够发生氯化取代反应以及取代反应速率的高低则可能是影响DCAcAm生成的关键因素。





结论

1. 氯胺消毒降低了三卤甲烷和卤乙酸的生成量，但增强了卤乙酰胺的生成量。
2. 生成卤乙酰胺的前体物是天冬氨酸和酪氨酸，研究消毒副产物的前体物的目的是为了更有效的去除这些前体物。
3. 目前的认识水平和研究现状证明，加氯量和出厂水余氯量需要谨慎控制，对于城市大、管线长的地方，为了保证管网末梢的余氯量，建议采用“分段加氯”的方式。在满足标准要求前提下，加氯量越少越好。因为加氯量越大，消毒副产物浓度越高，致畸、致突变、致癌物越多。



TONGJI UNIVERSITY
College of Environmental Science and Engineering

谢谢!