

刘豹, 孙谦, 李鑫, 等. 典型含氮有机物氯化消毒过程中碘代三卤甲烷生成特征[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 3221-3224.

LIU Bao, SUN Qian, LI Xin, et al. Formation of iodo-trihalomethanes during the chlorination of typical nitrogenous organics[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (9): 3221-3224.

典型含氮有机物氯化消毒过程中碘代三卤甲烷生成特征*

刘豹¹ 孙谦² 李鑫¹ 王行通¹ 徐康¹ 郑兴^{1**}

(1. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安, 710048; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200233)

摘要 碘代消毒副产物因其较强的细胞和遗传毒性给人们的饮用水安全造成了安全风险. 本研究选取了水中常见的典型含氮有机物, 包括氨基酸、多肽、蛋白质以及腐殖酸, 对其氯化后碘代三卤甲烷(I-THMs)的生成规律予以研究. 探讨了反应时间、氯投加量和pH对I-THMs生成的影响. 结果表明, 碘仿是最主要的I-THMs, I-THMs的生成速率, 种类和数量与前体物的结构相关. 色氨酸、赖氨酸和蛋白质氯化后I-THMs产量分别达到47.40、37.64、65.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. pH主要影响水中HOI的分布从而影响I-THMs的生成. 高氯投加量和Br⁻会抑制I-THMs的生成, 但也增加其他消毒副产物的生成风险.

关键词 含氮有机物, 碘代三卤甲烷, 氯消毒, 碘离子.

Formation of iodo-trihalomethanes during the chlorination of typical nitrogenous organics

LIU Bao¹ SUN Qian² LI Xin¹ WANG Xingtong¹ XU Kang¹ ZHENG Xing^{1**}

(1. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, China; 2. Shimadzu Enterprise Management (China) Co., LTD, Shanghai, 200233, China)

Abstract Iodinated disinfection byproducts pose threats to drinking water safety because of the cytotoxicity and genotoxicity. In this research, the formation of iodo-trihalomethanes(I-THMs) after chlorination of typical nitrogenous organics, including amino acids, peptides, proteins and humic acids, were studied. The effects of reaction time, active chlorine dosage, pH and bromide on I-THMs production were investigated. The results showed that iodoform is the most important I-THMs after chlorination, and the rate, type and quantity of I-THMs were related to the structure of the precursors. The total I-THMs of Tryptophan, lysine and protein was 47.40, 37.64, 65.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively after chlorination. The distribution of HOI was strongly associated with solution pH, thus influence the formation of I-THMs. Generally, high chlorine dosages and bromine ions could restrain the formation of I-THMs, but also increased the risks of other disinfection byproducts.

Keywords nitrogen-organics, iodo-trihalomethanes, chlorination, iodide.

碘代消毒副产物(I-DBPs)在水中的检出含量虽然较低, 但比常规氯代和溴代表现出更强的细胞毒性和遗传毒性^[1]. 有研究表明, 三碘甲烷, 碘乙酸和碘乙腈的毒性分别是其同类的氯代物质146^[2]、500、74倍^[3-4]. Mahmut的研究表明, 当水中的碘离子的浓度为40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 碘代三卤甲烷(I-THMs)生成量由30 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至250 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上^[5]. 此外, 碘代的显影剂如碘帕醇, 泛影酸盐等也是I-DBPs的重要碘源和前驱体. 在北美地区一些水厂的调查中, 即使水中的碘离子的浓度很低, 但仍在出水中监测到了一定量的I-DBPs^[6].

含氮有机物是广泛存在于自然水体中的一类重要的天然有机物, 主要来自于人类生产生活用水排放, 动植物腐败以及土壤溶出等, 包括氨基酸、多肽、蛋白质、嘌呤和硝基腐殖酸等物质^[7]. 含氮有机物是水体消毒过程中亚硝酸胺、

* 国家自然科学基金(52170053)资助.

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xingzheng@xaut.edu.cn

卤代硝基甲烷以及卤乙腈等消毒副产物最重要的前驱物,因而受到了广泛的研究和关注^[8].但是,关于水中含氮有机物在氯化过程中 I-DBPs 的生成规律研究则较少. Li 等研究了色氨酸在氯化后 I-THMs 的生成量为 $27.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,是常规三卤甲烷的 1.3 倍^[9].查晓松等用鱼油模拟天然水体中生物源有机物对氯胺消毒过程中碘乙腈(IAN)等含氮消毒副产物的生成趋势,在实验条件下,IAN 的最大生成量为 $106.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, IAN 的生成量则随 I 和总有机碳浓度的增加而增加^[10].有别于在复杂水质条件下的消毒研究,对典型含氮有机物,如氨基酸、多肽、蛋白质等的消毒副产物生成研究,有助于针对性的制定前体物的去除工艺以及消毒策略,控制 I-DBPs 对人类饮用水的健康风险.

本文选取了 6 种典型的含氮有机物,包括 3 种氨基酸,多肽,硝基腐殖酸,蛋白质等,对其氯化消毒后的 I-THMs 的生成潜能进行了系统的研究,为 I-DBPs 的生成控制提供的一定参考依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 药品与试剂

一溴二氯甲烷 (BDCM)、二溴一氯甲烷 (DBCIM)、二氯一碘甲烷、溴氯碘甲烷 (CBIM)、二溴一碘甲烷 (DBIM)、一氯二碘甲烷、一溴二碘甲烷 (BDIM)、碘仿 (TIM) 标准样品购自 CanSyn 公司 (多伦多,加拿大),苯丙氨酸 (Phe)、色氨酸 (Trp)、甘氨酸 (Gly)、牛血清蛋白 (BSA)、谷胱甘肽 (Glu)、硝基腐殖酸 (NHA) 购自 Sigma-Aldrich 公司 (密苏里州,美国).其余均购自国药集团化学试剂有限公司 (上海,中国).

1.2 氯化消毒实验

在棕色的试剂瓶中加满超纯水后,移除一定量的溶液,随后加入磷酸盐缓冲液.再依次加入反应物,溴化钾,碘化钾溶液,充分混匀后,并加入一定量的 NaClO 溶液,最后用超纯水灌满瓶口,不留空隙.取样时,先加入硫代硫酸钠对体系中的活性氯进行淬灭取样.取样后依次加入 3 g 无水硫酸钠和 2 mL MtBE,充分震荡均匀,静置 10 min 后,取上层约 1 mL 萃取液进行 GC-MS 分析.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 反应时间对消毒副产物生成量的影响

从图 1 可以看出,当体系中含有一定的 I 时,典型含氮有机物氯化消毒后可以生成一定量的 I-THMs.其中 DCIM 和 TIM 是最主要的成份. Gly 由于结构较为简单,反应较为迅速,在 60 min 时 I-THMs 的生成量就达到 $27.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,之后在 24 h 内逐步减少至 $15.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Phe、Trp 以及 Glu 在氯化消毒后 120 min 时, I-THMs 的生成量最大,分别为 47.40 、 37.64 、 $20.99 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,之后开始逐渐下降.这可能是随着氯化反应的进行, I-DBPs 被转换成其他物质. BSA 生成 I-THMs 的总量由在第 10 分钟的 $35.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至结束时的 $65.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 CHI_3 从 $32.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $61.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. NHA 的氯化消毒后 I-THMs 的总量在前 120 分钟变化较少,之后逐渐下降.但是除 CHI_3 以外的其他 I-THMs 有所增加,主要表现在 DCIM 从第 10 分钟的 $0.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 1440 min 的 $5.83 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; DICM 从最开始的 $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $1.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.这有可能是 NHA 相比于其他含氮有机物结构较为稳定,随着反应的进行,生成的 I-DBPs 的稳定性较差,从而容易在 HClO 或者其他中间产的作用下进行分解转化.

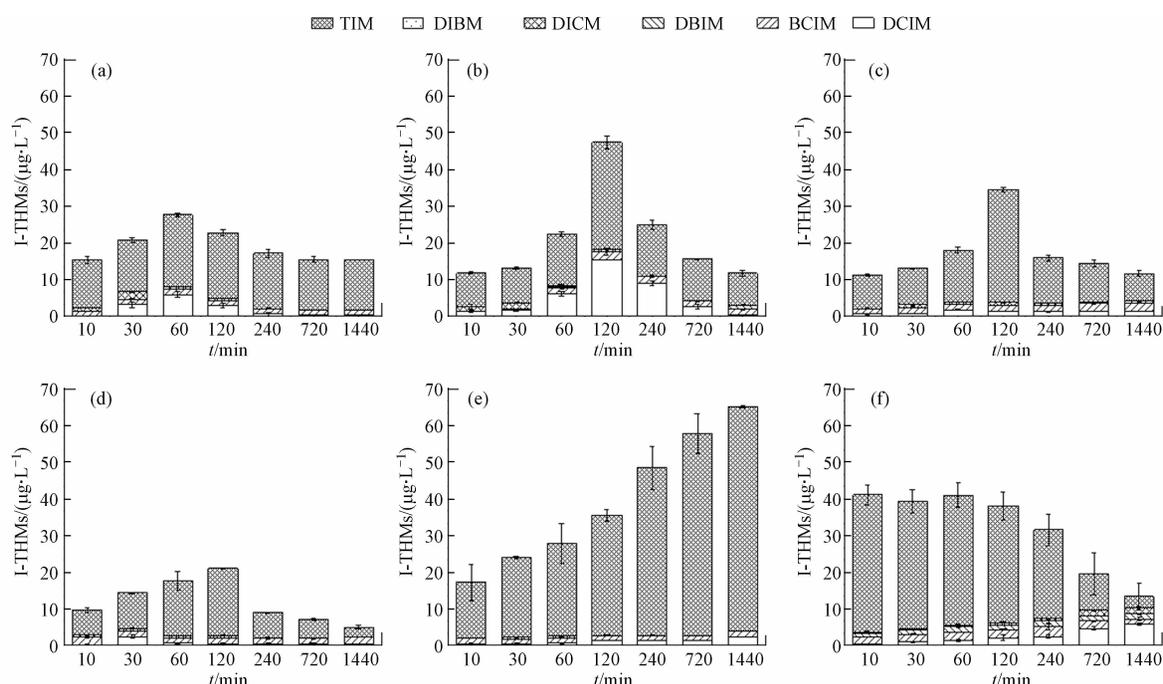


图 1 反应时间对 I-THMs 生成量的影响

(a)-(f), Gly, Phe, Trp, Glu, BSA, FA

Fig.1 Effect of time on the formation of iodo-trihalomethanes

2.2 氯投加量

如图 2(a)所示, 对于低分子量的 Gly 而言, 随着氯投加量的增加, I-THMs 生成总量减少, 尤其是碘仿的降低更为明显, DCIM 随之增加. 如图 2(c)所示, Trp 经氯化消毒后, I-THMs 的种类和数量有所增加. DCIM 和 BCIM 的生成量分别从 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 $5.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.92 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 $5.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $34.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 碘仿的生成量由 $13.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 减少至 $1.72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. BSA 氯化消毒后, TIM 含量在氯投加量 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的时候达到最大; 增至为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DCIM 的含量增加了 $22.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 氯投加量对 I-DBPs 的生成主要有几方面的作用, 在低氯浓度下, 浓度增加, 促进了苯环开环, 共价键断裂等, 容易生成更多的氯代消毒副产物. 在本研究中 Trp 的氯化过程中, 随着氯的增加, 对色氨酸吲哚基团的破坏增强, 导致 I-THMs 生成量和种类增加. 但对于结构更为复杂的 NHA 和 BSA, 有效氯投加量从 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, I-THM 分别由 26.00 、 $34.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 28.84 、 $71.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 当有效氯投加量由 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, I-THMs 的生成量反而分别减少至 9.20 、 $60.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 这可能是由于氧化剂增加会促进更多的 I-被直接氧化成 IO-3, 导致 HOI 的减少, 进而使得 I-THMs 的生成量减少.

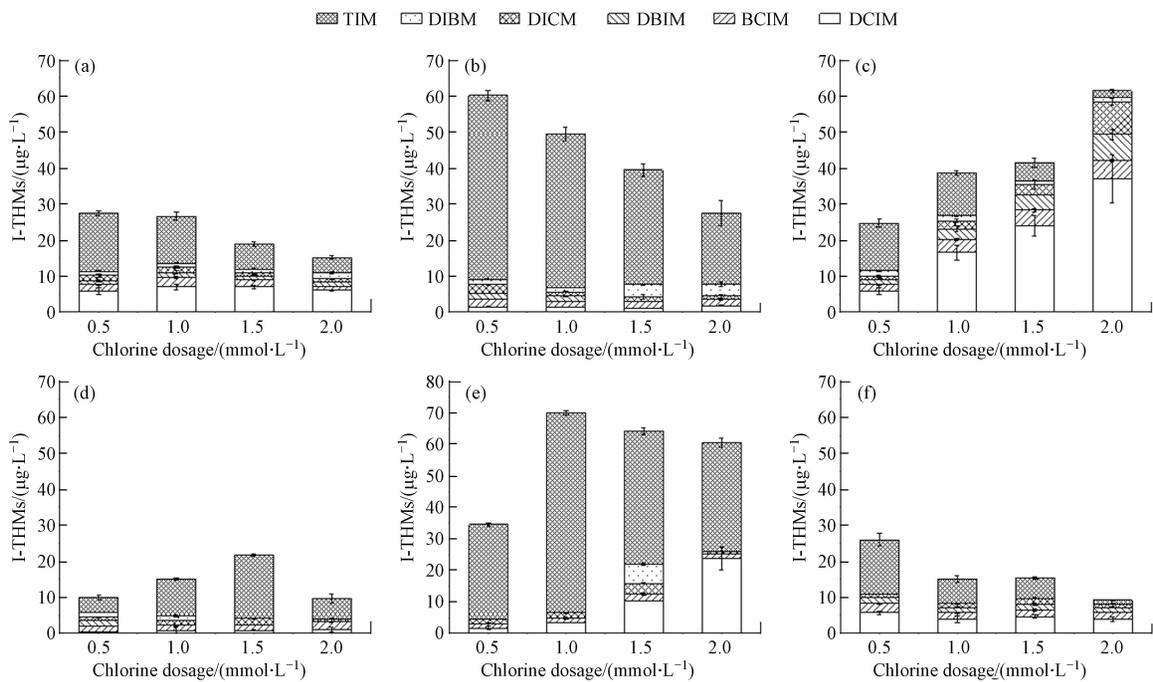


图 2 有效氯投加量对碘代三卤甲烷生成量的影响

(a)—(f), Gly, Phe, Trp, Glu, BSA, FA

Fig.2 effect of chlorine dosage on formation of I-THMs

2.3 pH 值

如图 3 所示, 在 pH 小于 8 时, Gly, BSA 和 HA 氯化后 I-THMs 的生成量和种类随着 pH 值的增加而增加. 例如, 在 pH=5 时, Gly 氯化后的产物主要为 TIM, 浓度为 $6.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, I-THMs 的总量为 $7.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. pH=8 时, TIM、DCIM、DBIM、DIBM 都有出现, 浓度分别为 24.27 、 6.44 、 2.77 、 $3.99 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, I-THMs 的总量也增加到了 $39.39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 Phe、Glu、BSA 和 NHA 条件下和 pH=8 时, I-THMs 的总量也分别增加到了 70.29 、 43.03 、 130.74 、 $59.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 研究表明, HOI 是形成碘代消毒副产物的重要先决条件, HOI 的生成速率和生成量直接影响碘代消毒副产物的生成速率和生成量^[11]. HOI 的分布主要与溶液中 HClO、 NH_2Cl 、HBrO 等氧化剂的氧化活性以及溶液的 pH 值密切相关^[12]. 在酸性条件下, HClO 的氧化性较强, 生成的 HOI 会被快速氧化成 IO-3, 不利于 I-THMs 的生成. 在氯化体系中, 当体系 pH 值为 8 时, HOI 的生成量最大^[1, 13-14]. 此外, 碘代消毒副产物的生成路径主要包括烯醇化, 碘化和水解^[12]. 在低 pH 的条件下, 虽然 HClO 的活性会加强, 有利于氯代消毒副产物的生成, 但是不利于前体物质的烯醇化和碘化, 从而在一定程度上抑制了 I-THMs 的生成. 在较高的 pH 条件下, HClO 的氧化能力减弱, 更有利于 HOI 的形成, 但同时水解反应会受到抑制, 会有利于 I-THMs 的生成, 这是二者综合作用的结果.

由此说明, HOI 的产生是影响 I-THMs 生成最主要的因素. 从某些方面来看, 低 pH 值会抑制碘代消毒副产物的生成. 但其他研究表明, 在低 pH 条件下, 三卤甲烷、卤乙腈、卤乙酸等其他消毒副产物的生成势能会增加. 因此, 水厂在消毒的过程中应严格控制反应体系的 pH 值, 尤其是在含碘较为丰富的水体中, 从而避免生成毒性更强风险更大的 I-THMs.

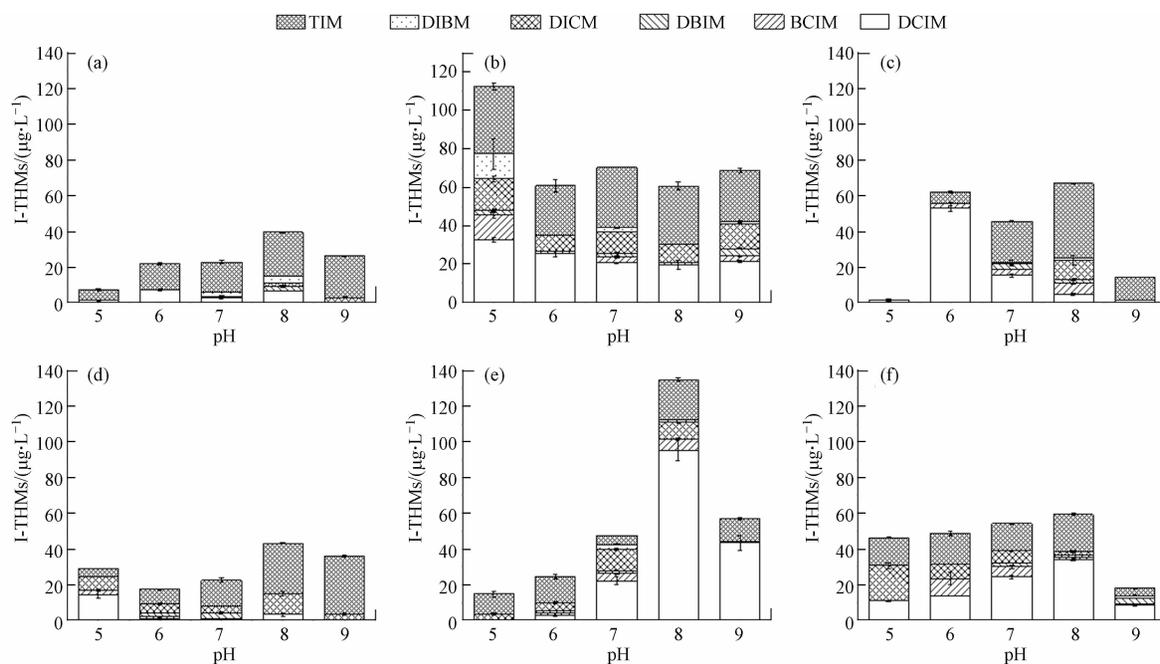


图3 pH 值对碘代三卤甲烷生成量的影响

(a)—(f), Gly, Phe, Trp, Glu, BSA, FA

Fig.3 effect of pH on the formation of I-THMs

3 结论 (Conclusions)

1) 在含有 I 的条件下, 氯化消毒后的含氮有机物容易生成 I-THMs, 其中 Phe, Trp 和 BSA 的生成量最大. TIM 是氯化后最主要的碘代消毒副产物.

2) 低浓度条件下, 增加氯投加量促进 I-THMs 的生成, 而在较高的氯投加量则会抑制 I-THMs 的产生.

3) pH 值通过影响水中 HClO 的活性以及 HOI/I/O₃⁻ 的分布对消毒副产物的种类和浓度产生作用. 除 NHA 以外, 大部分的含氮有机物经过氯化消毒后在 pH=8 时 I-THMs 达到最大. 实际消毒过程中应根据水体特性合理选择消毒策略, 控制消毒副产物生成的综合风险.

参考文献 (References)

- [1] YE T, XU B, LIN Y L, et al. Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide [J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3006-3014.
- [2] 李宏伟, 丁顺克, 肖融, 等. Fe³⁺对氯消毒体系中碘代消毒副产物生成影响研究 [J]. *给水排水*, 2021, 57(2): 27-34.
- [3] POSTIGO C, RICHARDSON S D, BARCELÓ D. Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 127-134.
- [4] POSTIGO C, ZONJA B. Iodinated disinfection byproducts: Formation and concerns [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 7: 19-25.
- [5] ERSAN M S, LIU C, AMY G, et al. Chloramination of iodide-containing waters: Formation of iodinated disinfection byproducts and toxicity correlation with total organic halides of treated waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134142.
- [6] TUGULEA A M, ARANDA-RODRIGUEZ R, BÉRUBÉ D, et al. The influence of precursors and treatment process on the formation of Iodo-THMs in Canadian drinking water [J]. *Water Research*, 2018, 130: 215-223.
- [7] CHANG H H, WANG G S. Correlations between surrogate nitrogenous organic precursors and C-, N-DBP formation [J]. *Water Science and Technology*, 2011, 64(12): 2395-2403.
- [8] BOND T, HUANG J, TEMPLETON M R, et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4341-4354.
- [9] LI C, LIN Q F, DONG F L, et al. Formation of iodinated trihalomethanes during chlorination of amino acid in waters [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 355-363.
- [10] 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.
- [11] HU S Y, GONG T T, XIAN Q M, et al. Formation of iodinated trihalomethanes and haloacetic acids from aromatic iodinated disinfection byproducts during chloramination [J]. *Water Research*, 2018, 147: 254-263.
- [12] GUO W H, SHAN Y C, YANG X. Factors affecting the formation of iodo-trihalomethanes during oxidation with chlorine dioxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 91-97.
- [13] YE T, ZHANG T Y, TIAN F X, et al. The fate and transformation of iodine species in UV irradiation and UV-based advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2021, 206: 117755.
- [14] ALLARD S, NOTTLE C E, CHAN A, et al. Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMs [J]. *Water Research*, 2013, 47(6): 1953-1960.