DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201801078

两种预氧化法与氯胺消毒联用对 polyamine 形成 NDMA 的影响

蒋绍阶[1],赵 翔[1],黄 雪[1],谈思颖[1],赖阳洲[2],杨朝晨[2]

(1.三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆大学),重庆 400045; 2.重庆市清泽水质检测有限公司,重庆 401331)

摘 要:预氧化处理与有机高分子絮凝剂联用会使含氮消毒副产物亚硝基二甲胺(NDMA)质量浓度上升,典型水处理工艺条件下NDMA的质量浓度为60~100 ng/L,为了解不同因素的影响及其反应机理,研究次氯酸钠氯化预氧化及高锰酸钾预氧化与聚环氧氯丙烷二甲胺(polyamine)在不同条件下联用并用氯胺消毒后NDMA的生成量.结果表明:随着预氧化剂投加量、pH、polyamine投加量及Br^-质量浓度的增加,NDMA的生成量也相应增加;低质量浓度NH_4^+会导致NDMA生成量增加17.5%左右,但随质量浓度增加,NDMA生成量逐渐减少至初始水平;随着NO_2^-质量浓度增加,NDMA生成量显著减少,当NO_2^-的质量浓度达到10 mg/L时,NDMA的生成量为最初的15%左右;氯化预氧化过程符合UDMH机理,而高锰酸钾预氧化过程包含UDMH机理及羟基自由基机理.

关键词:亚硝基二甲胺;预氧化;高锰酸钾;聚环氧氯丙烷二甲胺;消毒副产物

中图分类号:TU991 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2019)02-0039-05

Effect of two preoxidation methods with chloramine disinfection on NDMA formation from polyamine

JIANG Shaojie[1], ZHAO Xiang[1], HUANG Xue[1], TAN Siying[1], LAI Yangzhou[2], YANG Chaochen[2]

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education (Chongqing University), Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Qingze Water Quality Analysis Co., Ltd., Chongqing 401331, China)

Abstract: The combined use of preoxidation treatment and organic polymer flocculant can increase the concentration of nitroso-dimethylamine (NDMA), a nitrogen-containing disinfection by-product. The concentration of NDMA is about 60 – 100 ng/L under typical water treatment process. In order to understand the influence of different factors and the reaction mechanism, the amounts of NDMA produced after the polyamine reacted with sodium hypochlorite or potassium permanganate under different conditions and chloramine disinfection were studied. The results showed that with the increase of the amount of preoxidant, pH, polyamine, and Br^- concentration, NDMA production increased correspondingly. Low concentration of NH_4^+ could lead to an increase of up to 17.5% in NDMA production, but it gradually decreased to initial level with increased concentration. With the increase of NO_2^- concentration, NDMA production decreased significantly. When the concentration of NO_2^- reached 10 mg/L, the amount of NDMA production was about 15% of the initial level. The preoxidation process of chlorination conforms to the UDMH mechanism, while the preoxidation process of potassium permanganate involves the UDMH mechanism and hydroxyl radical mechanism.

Keywords: NDMA; preoxidation; potassium permanganate; polyamine; disinfection by-product

亚硝基二甲胺(NDMA)作为一种含氮消毒副产物,最早于1989年在加拿大安大略省的一座采用氯胺消毒技术的自来水厂出水中被检测.由于其致癌风险较三卤甲烷、卤乙酸等含碳消毒副产物高出数个数量级,被国外的水质标准均进行了限制,包括加拿大安大略省(9 ng/L)[1]、美国加州(10 ng/L)等[2].同时,研究证明NDMA的生成与氯胺消毒有关[3-5].国内目前还没有进行相关的标准制订,且NDMA已经在国内管网中发现质量浓度较高[6].因此,关于NDMA的研究是急需的.

Polyamine是无毒有机高分子絮凝剂的代表之一,其具有正电荷密度高、水溶性好、高效无毒、造价低廉等优点,是近年来国内外普遍重视、发展速度最快的一类水处理剂,在中国的水处理领域中也得到了越来越多的应用[7].同时,由于水环境的持续恶化,越来越多的水厂选择首先对原水进行预氧化的处理工艺[8-9].而研究[3]表明,预氧化工艺与无毒有机高分子絮凝剂相结合时,会使水中的NDMA生成

收稿日期:2018-01-15
基金项目:"十二五"国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B06-001)
作者简介:蒋绍阶(1956—),男,博士,教授
通信作者:蒋绍阶,15683628563@126.com

量增加. 目前关于此类研究的对象主要是聚二甲基二烯丙基氯化铵(polyDADMAC),关于 polyamine 的研究较少,且研究[10]证明 polyamine 比 polyDADMAC 的 NDMA 生成潜能更大,因此,对于影响因素以及机理的研究是急需的.

随着氯胺消毒在国内水厂中越来越多的应用,针对其产生 NDMA 的机理也有不同的猜想,包括亚硝化机理、不对称二甲肼机理[11]、氯化 UDMH 机理[12]、自由基机理[13]等,了解其消毒副产物 NDMA 在不同水质条件下的生成情况有利于氯胺消毒的继续推广使用. 因此,研究了次氯酸钠与高锰酸钾两种常用预氧化工艺中预氧化剂投加量、pH、反应时间、polyamine 投加量、Br^-、NH_4^+、NO_2^-等因素对预氧化-氯胺消毒工艺中 NDMA 生成量的影响,分析了 NDMA 生成的机理,为水厂的工艺选择提供参考.

1 实 验

1.1 试剂

实验所用絮凝剂 Polyamine 选用工业级(固含量50%),购自无锡蓝波化学品有限公司. 实验中次氯酸钠、氯化铵、高锰酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、亚硝酸钠及硫代硫酸钠试剂均为分析纯,购自成都华夏化学试剂有限公司. 溴化钠、腐殖酸也为分析纯,购自上海原叶生物科技有限公司. 标准物 NDMA、NDMA-d_6、NDPA-d_{14} 购自百灵威科技有限公司.

1.2 分析方法

NDMA:固相萃取-气质联用法(SPE-GC/MS). 气相色谱条件为:使用 HP-5 型毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);采用不分流进样模式,进样量为 1 μL;炉温条件:初始温度为 35 ℃,保持 1 min,以 35 ℃/min 的速率升至 200 ℃,保持 3 min,然后以 10 ℃/min 的速率升至 230 ℃,最后持续 14 min. 质谱检测器温度为 220 ℃. 预处理过程见文献[14].

1.3 实验仪器

超纯水系统:Millipore ZMQS50001;固相萃取仪:Auto SPE 06;气相色谱-质谱联用仪:Thermo Fisher DSQ II.

1.4 实验方法

1.4.1 预氧化实验

以 0~2.5 mg/L(默认为 0 mg/L)的次氯酸钠或 0~10 mg/L(默认为 0 mg/L)的高锰酸钾在 pH 为 5.0~9.0(默认为 5.0)的条件下,于琥珀色硼硅酸玻璃瓶中与 0.5~10 mg/L(默认为 5 mg/L)的 polyamine 进行反应,反应时间为 0~60 min(默认为 0 min),反应温度为室温. 反应完成后,用磷酸盐缓冲液将 pH 调制 7.5,并加入 0.1 g 硫代硫酸钠淬灭余氯,之后进行氯胺消毒实验.

1.4.2 消毒实验

向预氧化后的水样中加入一氯胺,使水样中氯质量浓度达到 10 mg/L(10 mg/L 有效氯,以 Cl_2 mg/L 计),搅拌均匀后,将水样放置于 25 ℃的培养箱,避光反应 24 h. 反应完成后,向水样中加入 0.1 g 的硫代硫酸钠淬灭剩余的氯,然后进行 SPE-GC-MS 分析 NDMA 的生成量. 所有的实验都进行 2 组平行样,实验结果取均值,误差在一个标准误差范围内.

为研究溴离子、氨氮、亚硝酸盐及叔丁醇对高锰酸钾预氧化过程中 NDMA 生成量的影响,在高锰酸钾质量浓度为 10 mg/L、pH 为 7.5、polyamine 质量浓度为 10 mg/L、反应时间为 30 min 的条件下,分别在反应体系中加入 250~1 000 g/L 溴离子、0.1~1 mg/L氨氮、0.1~10 mg/L 亚硝酸盐及 1~10 mmol/L 叔丁醇进行实验.

2 结果与讨论

2.1 预氧化条件的影响

图 1~4 分别为 NDMA 在不同预氧化剂投加量、反应时间、pH、polyamine 投加量情况下的生成量. 通过氯化进行预氧化时,次氯酸钠的投加量从 0.1 mg/L 增加到 0.5 mg/L 时,NDMA 生成量增大了约 130%,但继续增加投加量后 NDMA 的增量不明显;预氧化反应时间及 pH 的变化对于 NDMA 生成量的影响不大;影响最大的是 polyamine 投加量,当投加量为 0.1 mg/L 时,NDMA 的生成量为 28.385 ng/L,当投加量增加 9,49,99 倍时,NDMA 的生成量增大了约 1,12,30 倍. 而高锰酸钾预氧化过程中,低质量浓度的高锰酸钾投加量减少了 NDMA 的生成,高锰酸钾质量浓度为 0.1 mg/L 时,生成量减少了 25% 左右,而随着高锰酸钾质量浓度的增加,NDMA 的生成量最终增大了约 6 倍;预氧化反应时间对于 NDMA 生成量的影响不大;与次氯酸钠不同,pH 对于高锰酸钾预氧化过程中 NDMA 的生成有较大影响,NDMA 生成量随 pH 增加而增加,pH 为 9.0 时的生成量达到了 pH 为 5.0 时的 25 倍左右;而随着 polyamine 投加量的增加,NDMA 生成量也大幅度上升,polyamine 的投加量为 0.5 mg/L 时,NDMA 的生成量为 146.378 ng/L,投加量增加 1,9,19 倍时,生成量分别增大了约 2,9,13 倍.

NDMA 的生成量在两种预氧化-消毒处理过程中,都随着 polyamine 投加量的增加而大幅增加,可以证明 NDMA 的生成路径主要为预氧化剂降解

polyamine 生成前质物 DMA，之后由 DMA 进而生成 NDMA，即符合不对称二甲肼（UDMH）机理；而高锰酸钾预氧化–消毒处理过程中 NDMA 生成量受 pH 及高锰酸钾投加量的影响较大，且在 pH 为 8，9 时，水中产生了棕黄色的悬浮固体，合理推测该悬浮物为二氧化锰（MnO_2）. Andrzejewski 等[15] 的研究表明，高锰酸钾与 DMA 反应过程中，生成的 MnO_2 对 NDMA 的形成具有催化作用，因此，在高 pH 的情况下，MnO_2 的催化效果使得 NDMA 的生成量明显增加.

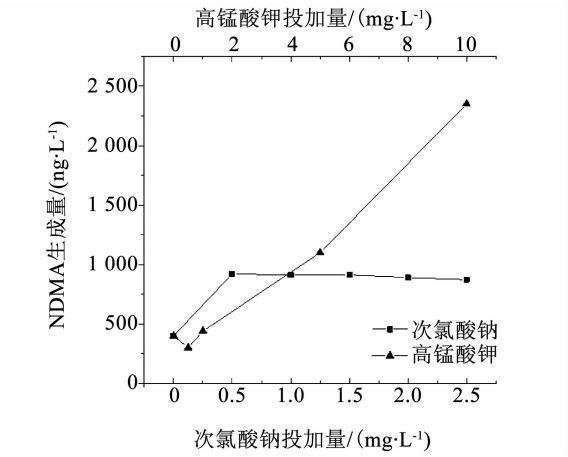


图 1　预氧化剂投加量对 NDMA 生成量的影响

Fig. 1　Impact of preoxidant dosage on formation of NDMA

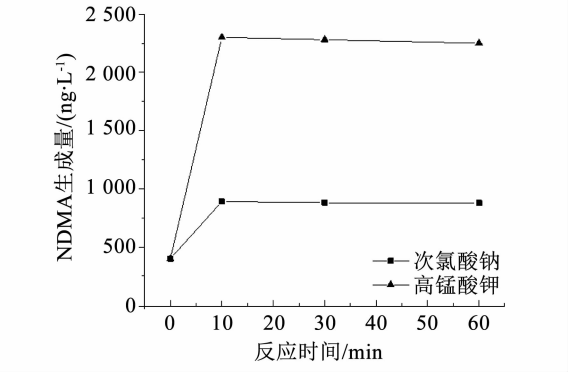


图 2　反应时间对 NDMA 生成量的影响

Fig. 2　Impact of reaction time on formation of NDMA

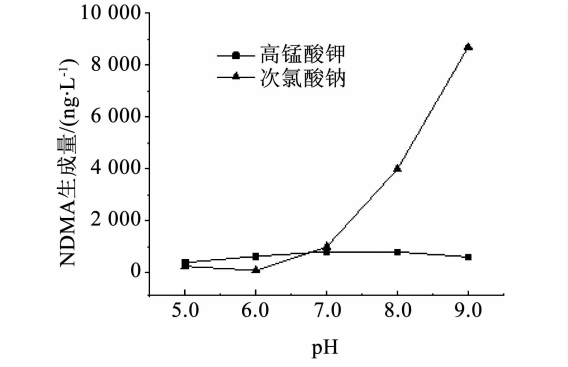


图 3　pH 对 NDMA 生成量的影响

Fig. 3　Impact of pH on formation of NDMA

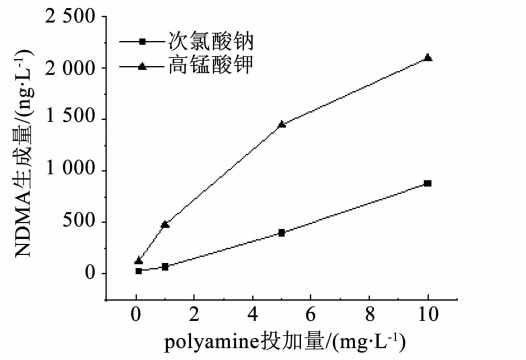


图 4　polyamine 投加量对 NDMA 生成量的影响

Fig. 4　Impact of polyamine dosage on formation of NDMA

2.2　Br^- 的影响

图 5 为不同 Br^- 质量浓度下 NDMA 的生成量. 可以看出，溴离子的存在增加了 NDMA 的生成. 溴离子的质量浓度为 250 和 750 μg/L 时，NDMA 的生成量增加了约 300 ng/L；溴离子的质量浓度为 500 和 1 000 μg/L 时，NDMA 的生成量增加了约 600 ng/L. 但随着溴离子质量浓度的增加，NDMA 生成量没有一定的变化规律.

NDMA 生成量的增加可能是由于 Br^- 在高锰酸钾的作用下转化为比 NH_2Cl 及 $NHCl_2$ 活性更强的 NHBrCl，进而与 DMA 反应生成更易生成 NDMA 的 UDMH-Br[16-17].

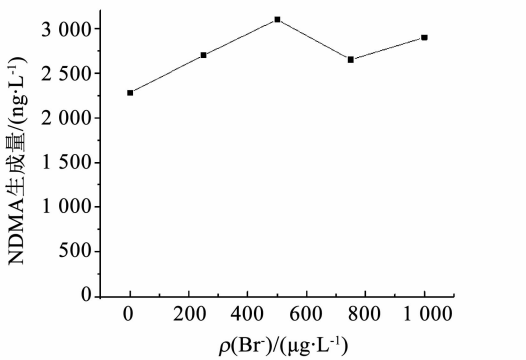


图 5　高锰酸钾质量浓度为 10 mg/L 时 Br^- 对 NDMA 生成量的影响

Fig. 5　Impact of Br^- on formation of NDMA with 10 mg/L potassium permanganate

2.3　NH_4^+ 的影响

图 6 为不同 NH_4^+ 质量浓度下 NDMA 的生成量. 可以看出，低质量浓度 NH_4^+ 增加了 NDMA 的生成量，在 0.1 mg/L 时，生成量增加了 17.5% 左右；而随着 NH_4^+ 质量浓度增加，NDMA 的生成量逐渐恢复正常水平.

NH_4^+ 的存在会对反应体系产生如下影响：1）NH_4^+ 被高锰酸钾氧化为 N_2O_4 和 N_2O_3 等亚硝化试剂，促进 NDMA 的生成，从而增加了 NDMA 的生成

量[17];2) NH_4^+ 的存在会消耗高锰酸钾,使得 DMA 的释放量减少,从而减少了 NDMA 的生成量. 因此,在低质量浓度时,由于亚硝化反应而使 NDMA 的生成量增加,但随着 NH_4^+ 质量浓度的增加,$KMnO_4$ 的消耗增多,DMA 的释放减少,所以,NDMA 生成量会随着 NH_4^+ 的增加而减少.

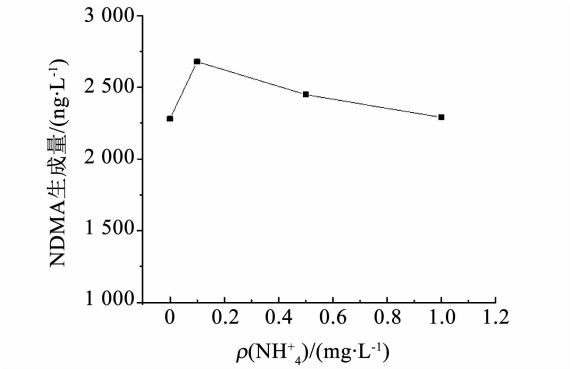


图 6 高锰酸钾质量浓度为 10 mg/L 时 NH_4^+ 对 NDMA 生成量的影响

Fig. 6 Impact of NH_4^+ on formation of NDMA with 10 mg/L potassium permanganate

2.4 NO_2^- 的影响

图 7 为不同 NO_2^- 质量浓度下 NDMA 的生成量. 可以看出,NO_2^- 的存在降低了 NDMA 的生成量,并且随着 NO_2^- 质量浓度的增加,NDMA 的生成量也显著下降. 当 NO_2^- 的质量浓度达到 10 mg/L 时,NDMA 的生成量为最初的 15% 左右. NO_2^- 存在的影响主要是由于 NO_2^- 具有还原性,能够与氧化剂高锰酸钾进行反应,从而消耗了高锰酸钾的量,使得降解 polyamine 生成前质物 DMA 的量减少,最终使 NDMA 生成的量大幅减少.

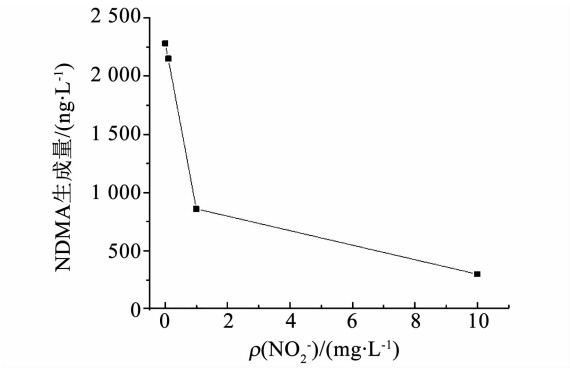


图 7 高锰酸钾质量浓度为 10 mg/L 时 NO_2^- 对 NDMA 生成量的影响

Fig. 7 Impact of NO_2^- on formation of NDMA with 10 mg/L potassium permanganate

2.5 叔丁醇的影响

图 8 为不同质量浓度叔丁醇作用下 NDMA 的生成情况. 叔丁醇为羟基自由基泯灭剂,可以看出,在叔丁醇的作用下 NDMA 的生成量明显下降,证明在该反应过程中,羟基自由基的存在促进了 NDMA 的生成,因此,可以证明高锰酸钾预氧化过程中除了 UDMH 机理外,还存在羟基自由基机理.

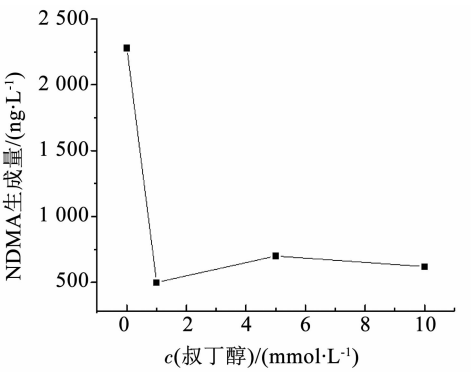


图 8 高锰酸钾质量浓度为 10 mg/L 时叔丁醇对 NDMA 生成量的影响

Fig. 8 Impact of ert-butyl alcohol on formation of NDMA with 10 mg/L potassium permanganate

3 结 论

1) 在使用 polyamine 作为絮凝剂的处理工艺中,氯化预氧化产生的 NDMA 主要是通过 UDMH 机理生成,而高锰酸钾预氧化过程中除了 UDMH 机理外,还有羟基自由基的存在而导致的额外 NDMA 的生成. 因此,高锰酸钾预氧化后经氯胺消毒生成的 NDMA 的质量浓度更大.

2) Polyamine 投加量、Br^-、NH_4^+ 等均会造成 NDMA 生成量的增长,因此,在实际生产过程中,应尽量减少 polyamine 投加量以及原水中 Br^- 及 NH_4^+ 的质量浓度. 而 NO_2^- 虽然能够减少 NDMA 的生成量,却是以消耗氧化剂为代价,同样会减弱预氧化的效果,因此,在原水中也应尽量消除.

参考文献

[1] CHARROIS J W A, BOYD J M, FROESE K L, et al. Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems [J]. Journal of Environmental Engineering & Science, 2007, 6(1): 103. DOI:10.1139/s06-031

[2] MITCH W A, SEDLAK D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(4): 588. DOI:10.1021/es010684q

[3] CHOI J, VALENTINE R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product[J]. Water Research, 2002, 36(4): 817. DOI:10.1016/s0043-1354(01)00303-7

[4] KRASNER S W, MITCH W A, MCCURRY D L, et al. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review [J]. Water Res, 2013, 47(13): 4433. DOI:10.1016/j.watres.2013.04.050

[5]覃操，徐斌，夏圣骥，等. 饮用水处理工艺中 NDMA 的生成与去除特性研究[J]. 中国给水排水，2010，26(21)：16
QIN Cao，XU Bin，XIA Shengji，et al. Formation and removal characteristics of NDMA in drinking water treatment process[J]. China Water & Wastewater，2010，26(21)：16

[6]梁闯，徐斌，夏圣骥，等. SPE/LC/MS/MS 检测水中痕量二甲基亚硝胺[J]. 中国给水排水，2009，25(14)：82
LIANG Chuang，XU Bin，XIA Shengji，et al. Detection of trace NDMA in drinking water by SPE/LC/MS/MS[J]. China Water & Wastewater，2009，25(14)：82. DOI：10.3321/j.issn：1000－4602.2009.14.022

[7]赵谨. 国内有机高分子絮凝剂的开发及应用[J]. 工业水处理，2003，23(3)：9
ZHAO Jin. Development and application of organic polymer flocculant in China[J]. Industrial Water Treatment，2003，23(3)：9. DOI：10.3969/j.issn.1005－829X.2003.03.003

[8]殷娣娣，陆纳新，袁君，等. 不同预氧化剂对铜绿微囊藻细胞的灭活[J]. 哈尔滨工业大学学报，2015，47(2)：74
YIN Didi，LU Naxin，YUAN Jun，et al. Inactivation of Microcystis aeruginosa by different pre-oxidants[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2015，47(2)：74. DOI：10.11918/j.issn.0367－6234.2015.02.014

[9]杨艳玲，南军，李星，等. 几种预氧化工艺在污水回用中的效能评价[J]. 哈尔滨工业大学学报，2007，39(4)：661
YANG Yanling，NAN Jun，LI Xing，et al. Efficiency of combined application process of potassium permanganate and chlorine or chloramines in wastewater reuse[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2007，39(4)：661. DOI：10.3321/j.issn：0367－6234.2007.04.035

[10]PARK S H，WEI S，MIZAIKOFF B，et al. Degradation of amine-based water treatment polymers during chloramination as N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors[J]. Environmental Science & Technology，2009，43(5)：1360. DOI：10.1021/es802732z

[11]SHARMA V K. Kinetics and mechanism of formation and destruction of N-nitrosodimethylamine in water：A review[J]. Separation & Purification Technology，2012，88(2)：1. DOI：10.1016/j.seppur.2011.11.028

[12]SCHREIBER I M，MITCH W A. Nitrosamine formation pathway revisited：The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen[J]. Environmental Science & Technology，2006，40(19)：6007. DOI：10.1021/es060978h

[13]YANG L，CHEN Z，SHEN J，et al. Reinvestigation of the nitrosamine-formation mechanism during ozonation[J]. Environmental Science & Technology，2009，43(14)：5481. DOI：10.1021/es900319f

[14]杨磊，陈忠林，沈吉敏，等. 对水中痕量二甲胺传统检测方法的改进[J]. 中国给水排水，2010，26(8)：93
YANG Lei，CHEN Zhonglin，SHEN Jimin，et al. Improved method for determining trace dimethylamine in water by gas chromatography[J]. China Water & Wastewater，2010，26(8)：93

[15]ANDRZEJEWSKI P，NAWROCKI J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA)[J]. Water Research，2009，43(5)：1219. DOI：10.1016/j.watres.2008.12.005

[16]LUH J，MARIÑAS B J. Bromide ion effect on N-nitrosodimethylamine formation by monochloramine[J]. Environmental Science & Technology，2012，46(9)：5085. DOI：10.1021/es300077x

[17]LE R J，GALLARD H，CROU J P. Formation of NDMA and halogenated DBPs by chloramination of tertiary amines：The influence of bromide ion[J]. Environmental Science & Technology，2012，46(3)：1581. DOI：10.1021/es203785s

（编辑　刘　彤）