

进展评述

饮用水含氮消毒副产物 NDMA 的形成与去除研究进展

楚文海 高乃云*

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

摘 要 *N*-亚硝基二甲胺(NDMA)是一种强致癌物质,普遍存在于食品、工业制品和污染大气之中。作为一种新发现的饮用水消毒副产物,NDMA 已逐渐成为水环境化学研究领域的一个热点。介绍了饮用水消毒副产物 NDMA 的相关背景,重点评述了 NDMA 在水中的形成机制,主要包括亚硝化和非对称二甲胂氧化两种途径,强调 NDMA 的前体物还有待进一步确认。对水中 NDMA 的去除方法进行了总结,包括物理方法、光解作用、生物降解和高级氧化技术。最后提出了饮用水含氮消毒副产物 NDMA 的若干研究方向。

关键词 *N*-亚硝基二甲胺 含氮消毒副产物 溶解性有机氮 亚硝化 高级氧化技术

Formation and Removal of Nitrogenous Disinfection By-products NDMA in Drinking Water

Chu Wenhai, Gao Naiyun

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) is a probable human carcinogen found in ng/L concentrations in chlorinated and chloraminated water. NDMA, a new-born disinfection by-product (DBP), would be the research hotspot in water environment field gradually. Relevant background of NDMA was introduced, and formation mechanism of NDMA was discussed including two pathways: nitrosification and indirect oxidation via unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) intermediate. Other formation pathways of NDMA and its precursors in water were still unclear, and further study was required urgently. The removal methods of NDMA in water including physical method, photolysis, biodegradation and advanced oxidation process were summarized. At last, several research trends for the future in NDMA were proposed.

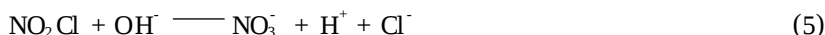
Keywords *N*-Nitrosodimethylamine, Nitrogenous disinfection by-products, Dissolved organic nitrogen, Advanced oxidation process

饮用水消毒是改善水质和消除水生疾病的主要措施,然而在消毒过程中会产生一系列消毒副产物(DBPs)。目前约有 600 多种 DBPs 已被报道^[1],并且研究主要集中在已被纳入规定的 DBPs,如三卤甲烷、卤乙酸、溴酸盐和亚氯酸盐等。然而有关研究发现,那些新发现但尚未被纳入管理规定的 DBPs 对人体会产生更大的危害^[2]。*N*-亚硝基二甲胺(NDMA)为 *N*-亚硝胺家族中的一员,可以导致人体和动物体发生癌变、突变和畸变。自从上世纪 60 年代起,各国化学家和毒理学家已经开始对亚硝胺进行研究,然而,大部分学者所研究的亚硝胺主要来源于食物和工业制品特别是啤酒、熏肉、烟草和橡胶制品中^[3]。

1998 年,在加拿大安大略湖首次检测到 NDMA 作为 DBPs 存在于饮用水中^[4]。由于 NDMA 并非常规污染物,目前各国制定的饮用水标准中并没有 NDMA 的浓度限定。不过,某些环境管理机构已经制定了 NDMA 管理条例,美国国家环保总局(USEPA)已将 NDMA 确定为高致癌风险物质,并且依据 NDMA 致癌风险水平 50ng/L,在综合风险信息系统中建议 NDMA 浓度应低于 7ng/L^[5];安大略湖环境与能

国家科技重大专项(2008ZX07421-002)、国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06)和国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z302)资助

2008-04-06 收稿,2008-11-07 接受

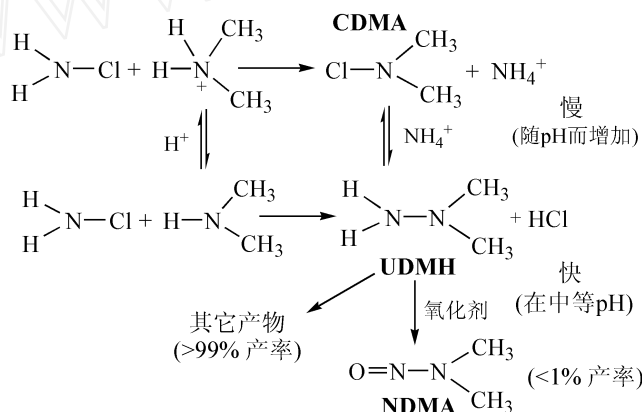


2007 年, Andrzejewski 等^[14]进一步论证了 HOCl 强化的亚硝化理论, 并提出在一定条件下, 即 HOCl 等氧化剂与 DMA 之比在一定范围内时, 都可以氧化 DMA 生成 NDMA。然而上述反应路径的实现建立在饮用水中需存有过量的亚硝酸盐。对于常规饮用水处理工艺, 滤后水中亚硝酸盐的含量处于较低水平, 单靠亚硝化作用无法满足氯化消毒生成 NDMA 的含量, 饮用水中 NDMA 的生成应该还有其它途径。

1.2 UDMH 氧化间接生成 NDMA

上世纪八九十年代已有关于在次氯酸盐用于处理含有 N,N-二甲基胍 (UDMH) 的火箭燃料废水时会产生 NDMA 的报道^[15], 铜离子、高锰酸钾、过氧化氢和氧气氧化 UDMH 的副产物中也含有 NDMA^[16]。当时大多数学者认为 NDMA 是由 UDMH 氧化所产生的, 凡是能生成 UDMH 的氯化反应, 便都可以产生 NDMA。Jobb 等^[17]阐述的 UDMH 的形成机理, 包括一氯胺与 DMA 反应以及 UDMH 的完全氧化反应, 但没有对 NDMA 的具体产生路径开展研究。

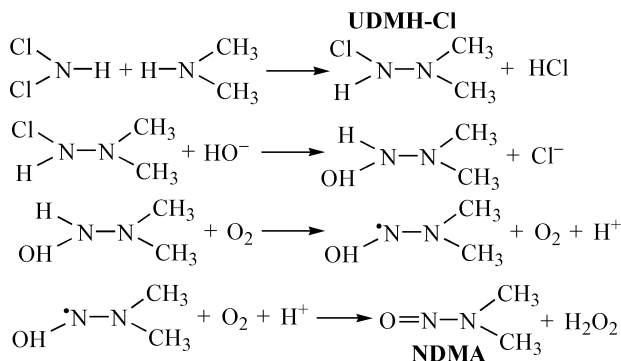
2000 年之后, Mitch 等以及 Choi 等^[12, 18~20]对 NDMA 的形成开展了较为系统地研究, 认为在加氯消毒过程中, UDMH 是 NDMA 的中间产物 (图式 2)。



图式 2 二甲胺以 UDMH 为中间产物氯化生成 NDMA 的途径

Scheme 2 Pathway for NDMA formation during chloramination of dimethylamine via a UDMH intermediate

2006 年, Schreiber 等^[21]认为二氯胺 (NHCl_2) 和溶解氧是形成 NDMA 的重要条件。NDMA 形成途径如图式 3 所示, 即 NHCl_2 与 DMA 反应生成 UDMH-Cl, 进而其被氧化生成 NDMA。该反应途径还未被其它相关研究所证实, 特别是 O_2 进入 N-Cl 键的可靠性引起了广泛争议^[22~24]。



图式 3 二甲胺以 UDMH-Cl 为中间产物氯化生成 NDMA 的途径

Scheme 3 Pathway for NDMA formation during chloramination of dimethylamine via a UDMH-Cl intermediate

总之, 亚硝化和 UDMH 两种生成 NDMA 的途径仍然有较多疑问存在, 两种生成途径对 NDMA 生成量的贡献大小, 是否存在其它生成 NDMA 的路径及其生成量多少等还需进一步研究。

1.3 NDMA 前体物

Fiddler^[25]发现,含有三甲胺官能团的季铵在亚硝化后产生的 NDMA 相比二甲胺的低了 4 个数量级。由于二甲胺之外的物质生成 NDMA 需要先打断 C—N 键,因而生成 NDMA 的效率较低^[26]。因此,主要的 NDMA 前体物目前被基本限定为二甲胺和含有二甲胺官能团的叔胺。但是,对于用于生成 NDMA 的前体物 DMA 浓度是否充足,或者说,是否有其它可以大量生成 NDMA 的前体物,这一问题还不明确,不过一般认为 NDMA 的前体物都包含在溶解性有机氮(DON)中。

2 NDMA 的去除

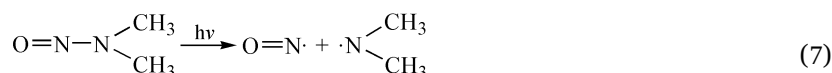
2.1 物理方法

20 时 NDMA 的蒸气压为 360 Pa^[27],并且 NDMA 在水中的溶解度较高,NDMA 的亨利常数较低(2.6×10^{-4} atm/mol)^[28],因而,通过从天然水中挥发和空气的吹脱,都无法有效去除溶解状态下的 NDMA。NDMA 分子小且不带电,故反渗透膜也不能对 NDMA 起到较好的去除效果^[29]。

由于极性官能团的存在,NDMA 具有亲水性,辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)为 -0.57^[30],所以它不容易吸附于土壤、活性碳和其它吸附剂。Fleming 等^[31]发现亲水性的二氧化硅、丙烯酸树脂和沸石对 NDMA 的吸附效果较差。Amborsorb572 碳吸附树脂是吸附 NDMA 最有效的吸附剂,然而,其 Freundlich 等温线常数 $K(9.65 \times 10^{-3} \text{ mg/g})$ 和 $1/n(1.17)$ 都比较低,提高了处理费用。

2.2 光解作用

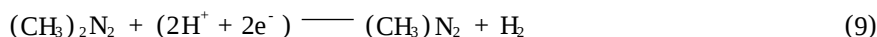
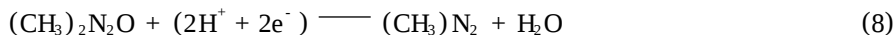
目前去除 NDMA 使用得最广泛的方法是紫外线辐照光解。NDMA 最易于吸收波长在 225 ~ 250 nm 之间的光线。NDMA 对紫外线的吸收导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的转变^[32],同时伴随着 N—N 键的断裂(式 7)。反应之后主要产物为二甲胺和亚硝酸盐,同时会生成少量的硝酸盐和甲醛,也可能生成三甲胺^[33]。但是,紫外线光解无法有效去除 NDMA 前体^[34],因此在消毒系统中,如果在紫外线处理之后进行加氯消毒,NDMA 可能再生。



NDMA 还有第二吸收点,波长在 300 ~ 350 nm 之间,在该波长范围内,产生 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,因而它也可以在日光下发生光解反应。Plumlee 等^[35]对 NDMA、亚硝基二乙胺(NDEA)、亚硝基二丙胺(NDPA)、亚硝基二丁胺(NDBA)等 7 类亚硝胺类物质的太阳光光解作用的研究发现,NDMA 的量子产量 Φ 为 0.41,其它 6 种亚硝胺类物质的 $\Phi = 0.43 \sim 0.61$,随着水中溶解性有机物(DOC)浓度的增加,NDMA 的光解效率会降低。因而,如何提高太阳光光解作用对 NDMA 的去除效率是今后 NDMA 去除研究的重要方向之一。

2.3 生物降解

细菌的加单氧酶(相似于细胞色素 P450 酶)可以催化决定 NDMA 氧化的还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADPH)的降解^[36]。在厌氧和好氧条件下培养的天然微生物土壤菌群可以降解 NDMA,半生期为 12 ~ 55 d^[37],并且 NDMA 在好氧环境下的生物降解过程明显快于厌氧的情况。无论厌氧或好氧条件下,数星期之后,NDMA 的生物降解速率将会下降^[39]。上述研究报道了包括三甲胺和甲醛等媒介的降解,但是没有阐明其降解路径。直到 2007 年,Chung 等^[40]考察了氢基生物被膜反应器(MBfR)对 NDMA 的去除效果,发现在特定条件下 MBfR 对 NDMA 的去除率高达 96%;并通过动力学研究发现, H_2 的活性是影响 NDMA 去除效果的最主要因素,他们提出了一个 NDMA 三步降解途径(式 8 ~ 10)。



上述研究考察 NDMA 去除效果时,往往受一些复杂因素(如 H_2 的活性、亚硝酸盐和硫酸盐等)影响,并且没有确定到底是哪种微生物,也没有对所假设的降解路径进行深入研究。

2.4 高级氧化技术(AOPs)

AOPs 是一种高效降解有机物的方法,在降解饮用水 DBPs 的研究中得到广泛应用。近年来,国外许多研究人员将 AOPs 应用于 DBPs 的去除,包括紫外线、臭氧、双氧水、Fenton 试剂和超声等多种工艺的联用。不过,众多联用工艺中,都存在一个共同的问题,即 AOPs 对 DBPs 的去除效率受到羟基自由基的限制。Hiramoto 等^[41]报道,Fenton 试剂对 NDMA 具有较好的去除效果,但是在对 NDMA 的降解过程中,最终会产生 NO,它会对 DNA 和蛋白质分子造成非酶性破坏,同时,Fenton 试剂氧化降解 NDMA 起主要作用的仍然是羟基自由基,只有在强酸性环境中 Fenton 试剂才能获得大量的羟基自由基,对于供水量较大的给水单位而言,pH 回调的成本过高,因此,Fenton 试剂无法大规模使用。总之,目前利用 AOPs 技术去除饮用水中 NDMA 的系统研究还不多见,随着 AOPs 快速发展和 NDMA 研究进一步升温,AOPs 技术对 NDMA 的去除研究将成为水处理研究中的一大热点。

3 结语

如上所述,关于饮用水中含氮消毒副产物 NDMA 的形成和去除已经开展了一些研究,然而对其形成机理的认识还很不充分,去除研究也还存在很多空白,需要做更深入的研究。尤其是:(1) 先前研究主要集中于氯胺消毒,而臭氧、二氧化氯和紫外照射消毒是否会产生 NDMA 以及相应的形成机制需要进一步研究,包括使用各种化学提取分离方法筛选确认 NDMA 前体物、提出 NDMA 的形成路径以及考察消毒剂量、pH、温度、水质等因素对 NDMA 形成的影响;(2) 氯胺消毒产生 NDMA 已是不争的事实,然而对于生成 NDMA 时,一氯胺和二氯胺所起的作用尚存广泛争议,需要通过大量研究,进一步查明氯胺消毒时一氯胺和二氯胺对生成 NDMA 所起作用的权重;(3) DON 与氯胺反应还有可能生成其它亚硝胺类物质,如 NDEA、NDPA、NDBA 等,它们都具有致癌作用,因而需要对 NDMA 为代表的亚硝胺类消毒副产物开展广泛深入的研究;(4) 需要寻找一种更为经济、有效、生态型的 NDMA 处理技术。明确 NDMA 前体物,在饮用水消毒之前先将其前体物去除将是今后去除 NDMA 研究中的重要手段。

参 考 文 献

- [1] S D Richardson. Trends Anal. Chem., 2003, 22 (10): 666 ~ 684.
- [2] M J Plewa, E D Wagner, S D Richardson et al. Environ. Sci. Tech., 2004, 38 (18): 4713 ~ 4722.
- [3] D M Perez, G G Alatorre, E B Alvarez et al. Food Chem., 2008, 107(3): 1348 ~ 1352.
- [4] C C Robert, J H Cordelia, A T Cynthia et al. J. Amer. Water Works Assoc., 2006, 98(12): 82 ~ 96.
- [5] <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>.
- [6] <http://www.ene.gov.on.ca/envision/water/sdwa/legislation.htm>.
- [7] <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/history.htm>.
- [8] 阎春林,刘永东,王云海等.化学学报,2007,65(16):1568~1572.
- [9] C L Lv, Y D Liu, R G Zhong et al. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 2007, 802(1-3): 1 ~ 6.
- [10] W A Mitch. Environ. Eng., 2003, 36: 389 ~ 404.
- [11] L K Keefer, P P Roller. Science, 1973, 181: 1245 ~ 1247.
- [12] W A Mitch, D L Sedlak. Environ. Sci. Tech., 2002, 36(4): 588 ~ 595.
- [13] J Choi, R L Valentine. Environ. Sci. Tech., 2003, 37, 4871 ~ 4876.
- [14] P Andrzejewski, H B Kasprzyk, J Nawrocki. Water Res., 2008, 42(4-5): 863 ~ 870.
- [15] K L Brubaker, J R Stetter, J C Demargian et al. JANNAF Safety and Environ. Protect. Subcommittee Meeting, Monterey, CA, USA, 1985.
- [16] G Lunn, E B Sansone. Chemosphere, 1994, 29(7): 1577 ~ 1590.
- [17] D B Jobb, R B Hunsinger, O Meresz et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from the Ohsweken (Six Nations) water supply final report. Ontario Ministry of Environment and Energy, Queen's Printer for Ontario, 1994.
- [18] J Choi. Dissertation Abstracts International, 2002, 63-07: 3419.
- [19] J Choi, R L Valentine. Water Res., 2002, 36(4): 817 ~ 824.
- [20] W A Mitch, D L Sedlak. Water Sci. Tech. Water Supply, 2002, 2(3): 191 ~ 198.
- [21] I M Schreiber, W A Mitch. Environ. Sci. Tech., 2006, 40(19): 6007 ~ 6014.
- [22] P B Andrzejewski, H B Kasprzyk, J Nawrocki et al. Desalination, 2005, 176(1-3): 37 ~ 45.
- [23] J W A Charois, S E Hrudey. Water Res., 2007, 41(3): 674 ~ 682.

- [24] J Kim, T E Clevenger. J. Hazard. Mater. , 2007, 145(1-2) : 270 ~ 276.
- [25] W A Mitch, D L Sedlak. Environ. Sci. Tech. , 2004, 38(5) : 1445 ~ 1454.
- [26] A C Gerecke, D L Sedlak. Environ. Sci. Tech. , 2003, 37(7) : 1331 ~ 1336.
- [27] R G Klein. Toxicology , 1982, 23: 135 ~ 147.
- [28] A R Tricker, R Preussmann. Mutation Res. ,1990, 259: 277 ~ 289.
- [29] J L Daugherty. Masters Abstracts International , 2002, 41(3) : 0841.
- [30] D Gunnison, M E Zappi, C Teeter et al. J. Hazard. Mater. , 2000, 73(2) : 179 ~ 197.
- [31] E C Fleming, J C Pennington, B G Wachob et al. J. Hazard. Mater. , 1996, 51(1-3) : 151 ~ 164.
- [32] M I Stefan, J R Bolton. Helvetica Chimica Acta , 2002, 85:1416 ~ 1426.
- [33] P Swaim, A Royce, T Smith et al. Ozone-Sci. Eng. , 2008, 30: 34 ~ 42.
- [34] C Lee, J Yoon. J. Photochem. Photobio. A: Chem. , 2007, 189(1) : 128 ~ 134.
- [35] M H Plumlee, M Reinhard. Environ. Sci. Technol. , 2007, 41(17) : 6170 ~ 6176.
- [36] C Lee, J Yoon, U VonGunten et al. Water Res. , 2007, 41(3) : 581 ~ 590.
- [37] A J Friedrich, J R Shapley, T J Strathmann. Environ. Sci. Tech. , 2008, 42(1) : 262 ~ 269.
- [38] K Hiramoto, Y Ryuno, K Kikugawa et al. Mutation Res./Genetic Toxicol. Environ. Mutagenesis , 2002, 520(1-2) : 103 ~ 111.
- [39] P M Bradley, S A Carr, R B Baird et al. Bioremediation J. , 2005, 9(2) : 115 ~ 120.
- [40] J Chung, C H Ahn, Z Chen et al. Chemosphere , 2007, 70(3) : 516 ~ 520.
- [41] K Hiramoto, Y Ryuno, K Kikugawa. Mutation Res. , 2002, (520) : 103 ~ 111.



楚文海

1983 年 1 月生于山东济宁

2005 年毕业于浙江工业大学本科

现系同济大学环境科学与工程学
院博士生

从事水环境化学理论与技术研究

Email :feedwater . 2008 @163. com



高乃云

1950 年 1 月生于陕西省府谷县

1974 年毕业于同济大学本科

后获同济大学硕士、博士学位

现系同济大学教授、博士生导师

从事水环境化学理论与技术研究

Email : feedwater-2008 @163. com