

饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展

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 饮用水消毒工艺的改进,降低了三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等消毒副产物 (DBPs) 在饮用水中的浓度,但导致出现毒性更大的含氮消毒副产物 (N-DBPs),卤化硝基甲烷 (HNMs) 便是其中的代表且具有强烈的细胞遗传毒性和致突变性,正逐渐引起人们的关注。结合国内外最新研究成果,简要介绍了饮用水消毒副产物研究历程,综述了国内外对 HNMs 的毒理学研究及其形成机制和分析方法,指出需要通过大量试验研究和工程应用,才能探明 HNMs 的形成机制并获得 HNMs 及其前体物的最佳控制方法。

关键词 饮用水 含氮消毒副产物 卤化硝基甲烷 形成机制

1 饮用水消毒副产物研究历程

对饮用水中消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 的研究始于 1974 年,研究发现,用氯作为消毒剂时,不仅可引起嗅觉和味觉上的反应,还可产生一类特殊的化合物——三卤甲烷 (THMs)^[1]。1976 年,美国环保局 (USEPA) 调查发现氯仿和其他 THMs 普遍存在于加氯消毒之后的饮用水中^[2]。同年,美国国家癌症协会研究发现,氯仿对动物具有致癌作用^[3]。因此,对饮用水中 DBPs 的研究开始引起人们的关注。20 世纪 90 年代,DBPs 研究的对象除 THMs 之外,主要是卤乙酸 (HAAs),其“三致”作用强^[4],单位致癌风险远高于三卤甲烷^[5]。2000 年之后,有关研究发现,那些新发现的还未被纳入法规的 DBPs,对人体所产生的危害远远大于 THMs 等 DBPs^[6~8]。因而,随着各种有机和无机卤化消毒副产物 (Halo-DBPs) 的出现,对 DBPs 的研究已不仅仅局限于 THMs 和 HAAs 两大类物质,而是展开对 Halo-DBPs 的广泛研究,如溴酸盐、氯酸盐、卤代醛、氯代酚和卤代呋喃酮 (其代表为 3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2 (5 氢) 一呋喃酮,简称 MX) 等^[8,9]。

2007 年 7 月 1 日,我国正式执行新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),对饮用水中 THMs 等 DBPs 含量的限制越来越严格,许多饮用水供给单位不得不更换消毒工艺,将传统的以氯为主的

消毒方式替换为以氯胺为主的消毒方式,并经常与臭氧或二氧化氯联用。随着多种消毒剂的单独或联合使用,越来越多的 DBPs 在饮用水中被检测出来,目前约有 600 多种 DBPs 已被报道,其中以含氮消毒副产物 (nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs) 毒性最大,分布范围最广^[10],逐渐成为当今 DBPs 研究的热点。

2 研究现状

目前对 N-DBPs 的研究主要集中于卤化乙晴 (HANs)、亚硝胺 (其代表为亚硝基二甲胺,简称 NDMA) 和卤化硝基甲烷 (halonitromethanes, HNMs) 三类物质。其中, HANs 和 HNMs 是卤化 N-DBPs 的代表,亚硝胺是非卤化 N-DBPs 的代表。由于 HANs 在饮用水中发现较早,因而得到了相对较多的研究^[11,12]。以 NDMA 为代表的亚硝胺类消毒副产物,由于其具有强致癌性,在国外已经成为非卤化 N-DBPs 的研究热点^[13],我国学者也已开始对其进行研究。而对 HNMs 的研究,国内还未见报道,国际上也仅仅处于起步阶段。HNMs 主要包括一氯硝基甲烷 (CNM)、二氯硝基甲烷 (DCNM)、三氯硝基甲烷 (TCNM)、一溴硝基甲烷 (BNM)、二溴硝基甲烷 (DBNM)、三溴硝基甲烷 (TBNM)、一溴一氯硝基甲烷 (BCNM)、一溴二氯硝基甲烷 (BDCNM) 和二溴一氯硝基甲烷 (DBCNM) 9 种卤化硝基烷烃,分子结构式如图 1 所示。

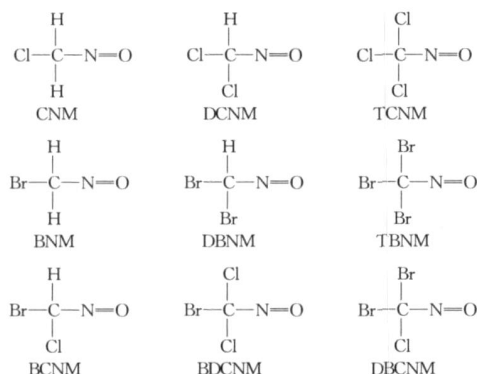


图1 9种HNMs分子结构式

2.1 HNMs遗传毒性和致突变性

国外对HNMs的研究主要局限在毒理学方面^[14]。研究表明,HNMs的动物细胞遗传毒性甚至超过了卤化呋喃酮(MX),HNMs所包括的9种物质都会对胆固醇(CHO)细胞中的DNA造成严重的破坏^[8],具有强烈的致突变性^[15]。其细胞遗传毒性和致突变性的等级次序分别为:DBNM > BDCNM > BNM > TBNM > BDCNM > BCNM > DCNM > CNM > TCNM和DBNM > BDCNM > TBNM > TCNM > BNM > BDCNM > BCNM > DCNM > CNM。尤其是9种物质中的溴代硝基甲烷类对人体健康的危害更大,已被USEPA列入优先控制消毒副产物的最高等级^[16]。

2.2 HNMs形成机制与控制方法

虽然有关HNMs对人体和动物毒副作用的研究报道逐渐增多,但有关HNMs在饮用水消毒过程中的形成机理及有效控制方法的研究鲜见报道。研究表明,大部分HNMs都可以在使用氯或氯胺消毒后的饮用水中检测出,当氯或氯胺与某些氧化剂联用消毒时,消毒后饮用水中的HNMs含量明显增高,说明某些氧化剂对HNMs的生成产生较大影响^[8]。HNMs中的TCNM最先被确认为饮用水消毒副产物,其在消毒过程中的形成机制有少量报道。我国学者曾对污水再利用消毒过程中产生的HNMs生成潜能进行研究,发现20种氨基酸的氯化消毒副产物中,THMs和HAAs的生成量最大,其次是就是HANs和HNMs^[17]。国外学者曾提出过TCNM的生成路径^[18],即亚硝酸盐与次氯酸反应生成硝酰氯(ClNO₂),ClNO₂与水中的酚类物质或腐

殖酸(HA)反应生成硝基化的小分子有机物,如硝基甲烷(NM)等,这种带有硝基的小分子有机物与氯反应生成TCNM,假设生成路径如图2所示。



图2 TCNM假设生成路径

但是由于消毒过程中自由性余氯和较高浓度的亚硝酸盐不能共存,水中的氯很容易将亚硝酸盐氧化为硝酸盐,因而该反应路径并没有得到多数学者的认可。TCNM在农业中可以作为土壤的熏蒸剂,因而仅见有对于在土壤中的TCNM降解研究的报道,即在低温情况下,土壤中的TCNM光解可生成亚硝酰氯^[19]。然而还未见有关饮用水中HNMs控制方法的研究报道。

2.3 HNMs分析技术

HNMs中氯代硝基甲烷(CNM、DCNM和TCNM)研究相对较多,特别是TCNM,大多数研究都是按照USEPA的标准方法测定^[20]其在饮用水中的含量,即采用液液萃取(LLE)和带有电子捕获检测器的气相色谱(GC/ECD)进行检测。然而,溴代硝基甲烷则无法通过GC/ECD测定,Plewa等人采用GC/MS(离子源离化方式为电子轰击电离,EI)对9种HNMs进行测定,以便对HNMs的基本化学性质和毒性进行研究。HNMs具有热不稳定性,在使用GC/ECD或GC/MS对其进行测定过程中,由于GC进样口温度较高,HNMs容易受热分解,大大降低了GC/ECD或GC/MS的检测精度。

3 结语

HNMs是继THMs、HAAs、溴酸盐、亚氯酸盐、HANs、MX及其同系物和NDMA等亚硝胺类物质之后,又一个DBPs研究热点,对其形成机理和控制方法开展深入系统的研究,在一定程度上可促进我国饮用水安全研究领域的快速发展,具有较高的学术理论价值。HNMs具有强烈的细胞遗传毒性和致突变性,并且在常用的氯、氯胺和臭氧消毒工艺中都被检出,对人们的身体健康会产生极大危害,而通过对HNMs的形成机理和控制方法的研究,可以较好地控制HNMs的产生,并能有效地对其进行去除,在一定程度上可提高饮用水的安全性,保护人们的生命健康安全,具有很大的实际意义。

然而,关于饮用水消毒副产物HNMs的研究尚

处于初级阶段,HNMs 的形成机理仍然很不明确,HNMs 的控制方法研究存在大量空白。因此,还需要做更深入的研究:

(1) 采用各种样品前处理技术(MLL、CSPE 和 SMPE 等)和分析方法(HPLC、GC/MS/MS 和 LC/MS/MS 等),建立一种精确有效的 HNMs 及其前体物的检测方法。

(2) 掌握 HNMs 在加氯、氯胺和臭氧消毒工艺中的生成潜能和形成机制,确定影响 HNMs 形成的因素及影响程度,如温度、pH、臭氧、氯、氯胺和溴化物及其浓度等,查明 HNMs 的主要形成路径,从而明确 HNMs 的形成机制,为饮用水含氮消毒副产物 HNMs 的控制提供理论依据。

(3) 根据不同水源水质状况,提出最佳饮用水消毒工艺路线,同时通过试验研究获得一种经济有效的 HNMs 处理方法,使得 HNMs 及其前体物质得到很好的控制。

参考文献

- 1 Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. Determining volatile organics at microgram per litre levels by gas chromatography. *Journal of American Water Works Association*, 1974, 66: 703~706
- 2 Kopfler F C, Melton R G, Lingg R D, et al. In identification and analysis of organic pollutants in water. New York, USA: Ann Arbor Science Publishers, 1976
- 3 National cancer institute report on carcinogenesis bioassay of chloroform, carcinogenesis program. Bethesda, USA: Division of cancer cause and prevention, 1976
- 4 伍海辉,高乃云,乐林生,等.高级氧化技术降解卤乙酸效果及动力学研究. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39(12): 1974~1978
- 5 Rodriguez M J, Serodes J, Danielle R. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water Research*, 2007, 41(18): 4222~4232
- 6 Zhao Y Y, Boyd J, Hrudey S E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environment Science and Technology*, 2006, 40(24): 7636~7641
- 7 Plewa M J, Wagner E D, Richardson S D, et al. Chemical and biological characterization of newly discovered haloacetic acid drinking water disinfection byproducts. *Environment Science and Technology*, 2004, 38(18): 4713~4722
- 8 Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. *Environment*

- Science and Technology*, 2004, 38(1): 62~68
- 9 Hang X, Gao N Y, Deng Y. Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination process for bromide-containing water. *Journal of Environment Science*, 2008, 20: 246~251
- 10 Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 666~684
- 11 Williams D T, Lebel G L, Benoit F M. Disinfection byproducts in Canadian drinking water. *Chemosphere*, 1997, 34: 299~316
- 12 Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection byproducts in United States drinking water. *Journal of American Water Works Association*, 1989, 81: 41~53
- 13 Mitch W A. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environment Engineering*, 2003, 36: 389~404
- 14 Plewa M J, Kargalioglu Y, Vankerk D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection byproducts. *Environment Science and Technology*, 2004, 40(2): 134~142
- 15 Kundu B, Richardson S D, Swartz P D. Mutagenicity in salmonella of halonitromethanes: a recently recognized class of disinfection byproducts in drinking water. *Mutation Research*, 2004, 562: 39~65
- 16 Woo Y T, Lai D, McLain J L, et al. Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection byproducts. *Environment Health Prospect*, 2002, 110(1): 75~87
- 17 王超,胡洪营,王丽莎,等.典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 9~12
- 18 Joo S H, Mitch W A. Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines. *Environment Science and Technology*, 2007, 41(4): 1288~1296
- 19 Wade E A, Reak K E, Parsons B F, et al. Photochemistry of chloropicrin in cryogenic matrices. *Chemical Physics Letters*, 2006, 365: 473~479
- 20 Weinberg H S, Krasner S W, Richardson S D, et al. The occurrence of disinfection byproducts (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study, EPA/600/R02/068, 2002

○通讯处: 200092 同济大学环境科学与工程学院 高乃云

电话: (021) 65982691

E-mail: feedwater_2008@163.com

收稿日期: 2008-03-26

修回日期: 2008-04-30