WATER & WASTEWATER ENGINEERING

·科技信息综述·

饮用水中典型含氮消毒副产物二氯乙腈的研究进展

赵 璐 高乃云 楚文海

(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 二氯乙腈(DCAN)是氯化消毒过程中产生的一种含氮消毒副产物(N-DBPs)。DCAN具有强烈的遗传毒性和致突变性,逐渐引起人们的广泛关注。结合国内外最新研究成果,介绍了DCAN的分析方法,以及影响其产生的因素,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词 二氯乙腈 消毒副产物 影响因素 饮用水

Progress of the research of typical nitrogenous disinfection by-products dichloroacetonitrile in drinking water

Zhao Lu, Gao Naiyun, Chu Wenhai

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

Abstract Dichloroacetonitrile (DCAN) is a typical nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) formed by the reaction between chlorine and precursors during chlorination. DCAN is of concern due to its strong genetic toxicity and mutagencity. Based on the latest research achievements at home and abroad, the analytical techniques of DCAN were introduced, and influencing factors of DCAN formation were reviewed. At last, the prospective research trends were also discussed.

Keywords: Dichloroacetonitrile (DCAN); Disinfection by-products (DBPs); Influencing factors; Drinking water

自1974年Rook发现水源水经氯化消毒后生成“三致物”三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)后,对饮用水中消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)的研究开始引起人们的关注。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[1],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[2],逐渐成为当今DBPs研究的热点。目前对N-DBPs的研究主要集中在卤代乙腈(HANs)、亚硝胺(其代表为亚硝基二甲胺,简称NDMA)和卤代硝基甲烷(HNMs)三类物质上[3]。其中,HANs具有较强的慢性细胞毒性和急性遗传毒性,比卤乙酸(HAAs)的毒性还要强[4]。而二氯乙腈(dichloroacetonitrile, DCAN)作为卤乙腈的一种,近年来对其的研究日趋增多。

1 DCAN的结构与毒性

目前,有7种HANs已被确认为饮用水DBPs(见图1),而三溴乙腈(TBAN)和三碘乙腈(TIAN)

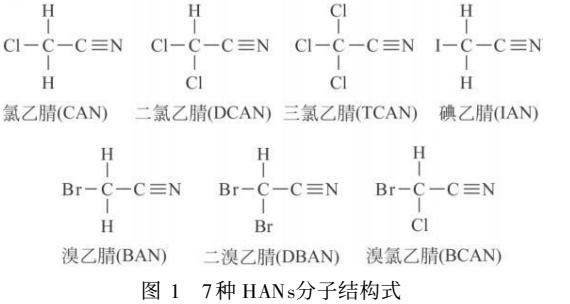

图1 7种HANs分子结构式

“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06);国家科技重大专项(2008ZX07421-002);上海市科委重点科技项目(072312001)。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等 HANs还未被发现, 这可能与溴、碘离子的含量和消毒剂氧化性等因素有关。

DCAN 是饮用水中含量最高的 HANs。对加拿大饮用水的调查显示, 97% 的水样中存在含有 DCAN 的 HANs[5]。长期饮用含 DCAN 的水对人体存在着直接或者间接的危害。虽然目前美国等国家还未对 HANs的浓度作出限制, 但世界卫生组织已经作出规定, DCAN 的浓度不得高于 20 μg/L[6]。

DCAN 具有致癌、致畸、致突变性。Smith 等[7]对孕期(6~ 18 d)大鼠的研究发现, DCAN 的注射量为 5 mg/(kg• d)、15 mg/(kg• d)、25 mg/(kg• d)时, 平均胎盘致死率为 6%; 注射量为 45 mg/(kg• d)时, 其个体死亡率为 9%, 胎盘致死率为 80%; 并且, DCAN 注射可导致软组织畸形, 注射量为 45 mg/kg 时相关性显著。Fu 等[8]应用水蚤预筛检试验证明 DCAN 具有潜在的致畸危害。Ahmeda 等[9]研究发现, DCAN 可导致有机体诱变, 引起培养的人体淋巴细胞内 DNA 链的断裂。而 Ames 试验结果表明, DCAN 能诱发皮肤肿瘤, 而且氯化消毒后的饮用能导致 DCAN 活体的形成[10]。2007 年, Muellner 等[4]采用中国仓鼠卵巢(CHO)细胞试验系统, 对 7 种 HANs的慢性细胞毒性和急性遗传毒性进行了研究, 试验结果见表 1。可见, 细胞毒性大小依次为: DBAN > IAN ≈ BAN > BCAN > DCAN > CAN > TCAN; 遗传毒性大小依次为: IAN > BAN ≈ DBAN > BCAN > CAN > TCAN > DCAN。

2 DCAN的分析方法

目前对 DCAN 的分析多采用 USEPA 方法 551.1 所推荐的 GC/MS方法。另外吸光率也是分析测定 DCAN 的一个指标, 常使用 ΔA_{272}来表征其生成量。ΔA_{272}指标是指物质在波长 272 nm 处的吸光率, 是一个指示 DBPs生成与氯衰减的参数。基于该参数, 可帮助水厂优化氯化消毒工艺和控制 DBPs的生成, 特别是那些水温和停留时间有明显变化的水厂[11]。Korshin 等[12]选取西雅图水源 Tolt河氯化消毒后的水样进行试验, 研究了在波长 272 nm (ΔA_{272}) 处不同吸光率与 DBPs生成之间的关系(见图 2)。

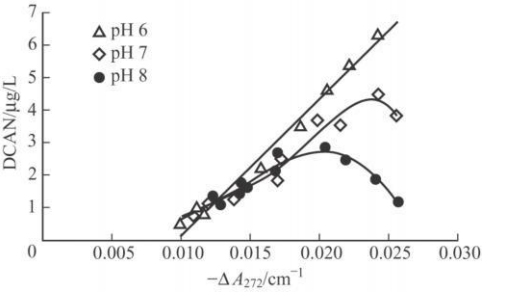

图 2 不同 pH 下氯化 Tolt河水 DCAN 生成量与波长 272nm 处吸光率关系[12]

研究发现, 经过氯化消毒, 水样的吸光度降低, 即 ΔA_{272}是负相关的。DBPs与 ΔA_{272}的关系几乎全部可以用线性方程量化, 相关系数 $R^2 > 0.95$。pH 为 6时, DCAN 的浓度与 ΔA_{272}具有稳定的线性相关关系; 但在 pH 为 7和 8时, DCAN 的浓度在较高的 ΔA_{272}处明显下降, 表明消毒副产物在反应初期较快地生成, 而后发生碱性水解。

3 DCAN生成的影响因素

3.1 接触时间

表 1 HANs对 CHO细胞的慢性细胞毒性和急性遗传毒性对照[4]

化学药品	诱发细胞毒性最低浓度 /mol/L	% $C_{1/2}$ /mol/L①	细胞毒性大小排序	诱发遗传毒性最低浓度 /mol/L	SCGEGP /mol/L②	遗传毒性大小排序
IAN	1.0×10^{-7}	3.30×10^{-6}	2	3.0×10^{-5}	3.71×10^{-5}	1
BAN	1.0×10^{-6}	3.21×10^{-6}	2	4.0×10^{-5}	3.85×10^{-5}	2
DBAN	1.0×10^{-6}	2.85×10^{-6}	1	3.0×10^{-5}	4.71×10^{-5}	2
BCAN	7.0×10^{-5}	8.46×10^{-6}	4	2.5×10^{-4}	3.24×10^{-4}	4
CAN	5.0×10^{-5}	6.83×10^{-5}	6	2.5×10^{-4}	6.01×10^{-4}	5
DCAN	1.0×10^{-5}	5.73×10^{-5}	5	2.4×10^{-3}	2.75×10^{-3}	7
TCAN	2.5×10^{-5}	1.60×10^{-4}	7	1.0×10^{-3}	1.01×10^{-3}	6

注: ①% $C_{1/2}$代表造成 50% 细胞消亡时所需 DBP 的浓度, $-\lg(\%\ C_{1/2})$与慢性细胞毒性正相关; ②SCGEGP 为 SCGE 测得的遗传潜力, 即 SCGE 浓度响应曲线中点对应的 HANs浓度, $-\lg(SCGEGP)$与遗传毒性正相关。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Yang等[13]采用 5 mg/L (DOC浓度)萨旺尼河天然有机物的溶液试验, 通过膜导入质谱 (MIMS)测定消毒副产物的生成。研究发现接触时间、消毒剂投加剂量、pH、温度和溴离子浓度等因素都会影响 HANs的产生, 较长的接触时间导致 DCAN 在一段时间内继续形成。

3.2 消毒方式及投加量

氯消毒可分为两大类: 自由性氯消毒和化合性氯消毒。自由性氯消毒是指水的需氯量较低, 且基本无氨, 用少量氯即可达到消毒目的的一种消毒法。此法产生的主要是游离性余氯, 所需接触时间短, 效果可靠。水中所含的氯以氯胺形式存在时, 称为化合性氯或结合氯。DCAN 的生成与消毒方式及投加剂量相关。

Lee等[14]在研究三种 N-DBPs(DCAN、TCNM、NDMA)的试验中发现, 采用氯胺消毒与自由氯消毒相比, 生成氯仿的平均浓度低 10倍, 但 DCAN 浓度却高出 5倍。

有关试验[15]以东北地区某市水厂的滤后水为本底, 进行滤后水氯化过程中 HANs的生成和影响因素的研究。试验发现, 与其他几种消毒副产物(HAAs、THMs)相同, HANs的生成量随加氯量的提高而增加。投氯量为 3 mg/L时反应 24 h后余氯量为 1.2 mg/L, 在 UFC 方法规定的范围内, 评价水样在实际氯化条件下的 HANs生成量为 11.2 μg/L, 且以 DCAN 为主。随投氯量的升高 HANs生成量逐渐变大, 主要以 DCAN 的增加量为主。另有研究表明[11], DCAN 的生成量与一氯胺的投加量成线性关系, 但是氯胺化消毒的方式 (直接添加预制氯胺或是相继添加自由氯与铵盐)对 DCAN 的产生影响不大。

3.3 消毒副产物的前体物

有机氮化物是 HANs生成的重要前体物之一[14]。氨基酸和缩氨酸的氯化试验结果表明[10], 氨基酸、缩氨酸等含氮有机物是形成 DCAN 的主要前体物。表 2列出了部分氨基酸对 DCAN 的贡献情况[10]。

Hitoshi Ueno等[16]研究显示, 多种有机氮化物的氯化过程中均可生成一定量的 HANs, 其中以犬尿酸的 HANs生成潜能最大。另有关于典型含氮有机物氯消毒副产物生成潜能的研究发现, 20种氨基酸经氯消毒后卤乙腈的生成物以二氯乙腈为主, 这与 Ueno等人的报道一致。

表 2 pH= 7~8时 DCAN前体物的氯化结果

前体物	DCAN	前体物	DCAN
甘氨酸	—	色氨酸	+ +
丙氨酸	—	犬尿氨酸	+ +
β-丙氨酸	—	犬尿喹啉酸	+
丝氨酸	—	乙醇	—
半胱氨酸	—	乳酸	—
脯氨酸	—	丙酮酸	—
天冬氨酸	+ + +	苹果酸	—
天冬酰胺	—	丁酮二酸	—
酪氨酸	+	间苯二酚	—

注: —未检出, +检出, + +中等产率, + + +较大产率。

陶辉等[15]选取几种典型有机氮化物, 研究了其对 HANs生成量和耗氯量的影响。研究表明, 水中有机氮化物的存在, 会强化饮用水消毒过程中 HANs的生成, 其程度与有机氮化物性质、含量有关。6种有机氮化物对 DCAN 的影响顺序为甘氨酸 > 甲胺 > 半胱氨酸 > 亮氨酸≈赖氨酸≈天门冬氨酸。另外, Lee等研究发现[14], 自由氯消毒时, DCAN 生成量随着溶解有机碳 (DOC)与溶解有机氮 (DON)比率的降低而增加。

3.4 pH和温度

pH 对 DCAN 生成量有较大影响。Reckhow等[17]研究了相同投氯量 (2.7 mg/L), 水温 15 ℃, 三种不同 pH 下 DCAN 的生成量, 结果如图 3。由图 3可知, 在最高的 pH (8.5)条件下, DCAN浓度出现明显下降, 而处于中间 pH (7.3)条件下 DCAN 生成量最高。Korshin等[12]研究发现, 当 pH 为 8时, 接触时间超过 24 h后 DCAN 的浓度明显减小。因为

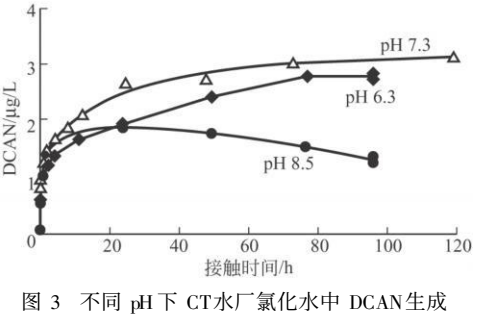

图 3 不同 pH下 CT水厂氯化水中 DCAN生成量与反应时间的关系[17]

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

DCAN的水解是一个碱催化过程[18]，所以 pH 升高会加速 DCAN 的水解。在碱性条件下，由氯与水中 NOM 反应生成的 DCAN 大量水解，因而造成生成量的降低。

Yang等[13]研究了 pH 为 4~9时对消毒副产物生成量的影响，发现 pH 为 5~6时，产生的消毒副产物的浓度最高。另外，温度的升高对 DCAN 的生成影响不大。

4 结语

世界卫生组织统计资料表明，80% 的疾病与饮水有关，随着有关饮用水中 DBPs的研究不断深入，以 DCAN 为主的卤乙腈类含氮消毒副产物越来越受到重视，控制 DCAN 的产生并有效地将其去除，具有很大的实际意义。但是国内对含氮类消毒副产物 DCAN 的系统研究较少，还需要做更深入的研究：

(1) 确定氯化消毒过程中影响 DCAN 形成的因素及影响程度，查明 DCAN 的主要形成路径，从而明确其形成机理，为饮用水中 DCAN 的控制和去除提供理论依据。

(2) 根据不同水源水质状况，提出控制消毒副产物的最佳方案。除了改进传统氯化工艺之外，可通过消毒剂替代、前体物去除、副产物直接去除等措施来控制消毒副产物。

参考文献

1 楚文海，高乃云. 饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展. 给水排水. 2008, 34(7): 34~36

2 Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. Trends in Analytical Chemistry 2003, 22(10): 666~684

3 楚文海，高乃云，Deng Y. 饮用水新型 N-DBPs类别及毒理学评价. 现代化工，2009, 29(2) 86~89

4 Muellner M G, Wagner E D. Haloacetonitriles vs regulated haloacetic acids: Are nitrogen2 containing DBPs more toxic?. Environ Sci Technol, 2007, 41(2): 645~651

5 Williams, D T, LeBel G L, Benoit F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water. Chemosphere, 1997, 34, 299~316

6 World Health Organization. World Health Organization Guidelines for Drinking Water Quality. 3rd ed. WHO: Geneva, 2004

7 Smith M K, Randall lo J L, Stobera J A, et al. Developmental toxicity of dichloroacetonitrile: A by-product of drinking water disinfection. Fundamental and Applied Toxicology, 1989, 12(4): 765~772

8 Fu L J, Johnson E M, Newman L M. Prediction of the developmental toxicity hazard potential of halogenated drinking water disinfection by-products tested by the in vitro hydra assay. Regul Toxocol Pharmacol, 1990, 11(3): 213~219

9 Ahmeda A E, Aronsonb J, Jacoba S. Induction of oxidative str-ess and TNF-α secretion by dichloroacetonitrile, a water disinfectant by-product, as possible mediators of apoptosis or necrosis in a murine macrophage cell line (RAW). Toxicology in Vitro, 2000, 7: 199~210

10 田世忠，张立尖. 水中含氮物质氯化消毒后对饮用水水质的影响. 污染防治技术，1994, 7(3): 19~26

11 Roccaroa P, Chang H S, Vagliasindia F G A, et al. Differential absorbance study of effects of temperature on chlorine consumption and formation of disin-fection by-products in chlorinated water. Water Research, 2008, 42(8-9): 1879~1888

12 Korshin G V, Wu W W, Benjamin M M, et al. Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs. Water Research, 2002, 36(13): 3273~3282

13 Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. Water Research, 2007, 41(6): 1193~1200

14 Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for cloroform, dichloroacetonitrile, n-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. Environ Sci Technol, 2007, 41(15): 5485~5490

15 陶辉，杨威，王玲，等. 典型有机氮化物对饮用水消毒卤乙腈生成量和耗氯量的影响. 化学与黏合，2008, 30(4): 12~16

16 Ueno H, Moto T, Sayato Y, et al. Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogenous compounds: by-products from kyburenine. Chemosphere, 1996, 33(8): 1425~1433

17 Reckhow D A, Platt T L, MacNeill A L, et al. Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters. Research and Technology-AQUA, 2001, 50(1): 1~13

18 Glezer V, Harris B, Tal N. Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products. Wat Res, 1999, 33(8): 1938~1948

○ E-mail: zhaolu-8611@163.com

收稿日期：2009-09-24

修回日期：2009-11-10

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net