

饮用水中含氮消毒副产物卤代腈(氰)的生成特性与控制研究进展*

沈开源 徐 斌[#] 夏圣骥 高乃云 李大鹏 田富箱

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要 卤代腈(氰) 是水处理过程中产生的一类含氮的氯化消毒副产物。鉴于这种物质有极强的致畸和致突变性, 其细胞毒性也远大于三卤甲烷和卤乙酸等常规消毒副产物, 因此成为近年来饮用水中颇受关注的含氮消毒副产物种类之一。卤代腈(氰) 在水厂出厂水中被大量检出, 其质量浓度基本维持在 $\mu\text{g/L}$, 而采用氯胺消毒的出厂水中其浓度明显高于自由氯消毒方式。重点对卤代腈(氰) 的物质种类、理化特性、遗传毒性、生产机制、检测方法及控制方法进行综述。鉴于多数卤代腈(氰) 类消毒副产物均具有含量低、亲水性强等特点, 若生成将难以在饮用水处理工艺中有效去除, 因此如何有效控制其生成是卤代腈(氰) 研究的主要发展方向。

关键词 消毒副产物 卤代腈(氰) 生成机制 控制方法

Progress on the formation and control of disinfection byproduct halogenated nitriles in drinking water chlorination
SHEN Kaiyuan, XU Bin, XIA Shengji, GAO Naiyun, LI Dapeng, TIAN Fuxiang. (Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Halogenated nitrile was a kind of nitrogen containing disinfection byproducts which produced in drinking water chlorination. These substances shows highly carcinogenic and mutagenic indeed and their toxicity was higher than traditional DBPs, such as Trihalomethanes (THMs) and the Haloacetic acids (HAAs). Base on the comprehensive literature review, the physical and chemical characteristics of the typical halogenated nitriles and their toxicity on CHO cell were introduced, the concentration level of typical halogenated nitriles, such as cyanogen chloride (CNCl) and haloacetonitriles (HANs), in output water treated by different disinfection methods or at different treatment stages was summarized, and the formation mechanism of halogenated nitriles was also described in detail. Since halogenated nitrile shows low concentration and high polar fractions, very limited removal can be achieved in the conventional treatment process. Thus, research on their formation control of halogenated nitrile should be stressed in drinking water treatment.

Keywords: disinfection byproducts (DBPs); halogenated nitriles; formation mechanism; control methods

近年来,随着饮用水中高致癌和致突变特性的二甲基亚硝胺、卤代硝基甲烷、卤代乙酰胺、卤代腈(氰) 等新兴消毒副产物不断被检出, 饮用水中的溶解性有机氮及含氮消毒副产物已成为该领域关注的热点。卤代腈(氰) 在含氮消毒副产物中占有很大比例, 已被证实具有致突变性、细胞毒性和遗传毒性, 该类物质细胞毒性大约是三卤甲烷的 150 倍、卤乙酸的 100 倍, 遗传毒性大约是三卤甲烷的 13 倍左右、卤乙酸的 4 倍左右^{[1]649}。鉴于其高致毒性, 第一次世界大战中, 法国就开始将其作为化学武器用于战争当中^[2]。20 世纪后期, 美国等发达国家经氯消毒后的出厂水中被检出含有卤代腈(氰), 人们开始关注并研究该类消毒副产物。世界卫生组织在《饮

用水水质准则(第 3 版)》中规定了水中二氯乙腈的限值为 $20\ \mu\text{g/L}$, 二溴乙腈的限值为 $70\ \mu\text{g/L}$ 。我国大部分城市的原水普遍采用氯化以及氯胺化消毒工艺, 且我国水体中溶解性有机氮含量相对较高, 因此与发达国家水质相比饮用水中卤代腈(氰) 的危害可能更为严重。如何有效控制和去除水中新型氯化 and 氯胺化消毒副产物——卤代腈(氰) 具有重要的研究意义, 也将成为国际饮用水处理领域持续关注的新问题。

1 卤代腈(氰) 的种类和性质

1.1 卤代腈(氰) 的种类及特点

目前, 饮用水中检测到的多为 1 碳和 2 碳的卤

第一作者: 沈开源, 男, 1986 年生, 硕士研究生, 研究方向为饮用水消毒副产物生成与控制。[#] 通讯作者。

* 国家高技术研究发展计划(“863 计划”) 项目(No. 2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目(No. 50708066); 国家科技重大专项资助项目(No. 2008ZX07421-002)。

表 1 卤代腈(氰)的理化特性¹⁾
Table 1 Physical and chemical characteristics of the typical halogenated nitriles

消毒副产物		CAS 号	分子式	分子量	密度(20 ℃) / (g • mL ⁻¹)	沸点/ ℃	lgK _{ow}
卤化氰	氯化氰	506-77-4	CClN	61.47	1.186	12.7	-0.38
	溴化氰	506-68-3	CBrN	105.92	2.015	61.0	
	氯乙腈	107-14-2	C ₂ H ₂ ClN	75.50	1.193	126.0	0.23
	溴乙腈	590-17-0	C ₂ H ₂ BrN	119.95	1.761	154.5	0.20
卤乙腈	二氯乙腈	3018-12-0	C ₂ HCl ₂ N	109.94	1.369	112.0	0.14
	三氯乙腈	545-06-2	C ₂ Cl ₃ N	144.39	1.440	85.7	
	溴氯乙腈	83463-62-1	C ₂ HClBrN	154.39	1.680	139.0	0.28
	二溴乙腈	3252-43-5	C ₂ HBr ₂ N	198.84	2.369	169.0	0.42
	三溴乙腈	75519-19-6	C ₂ Br ₃ N	277.74	2.938	129.8	

注: ¹⁾K_{ow} 指辛醇/水分配系数。

表 2 卤乙腈对仓鼠卵巢细胞慢性细胞毒性和急性遗传毒性的比较
Table 2 The chronic cytotoxicity and acute genotoxicity of the haloacetonitriles on CHO cell

名称	最低中毒质量浓度 / (g • L ⁻¹)	半数致死质量浓度 / (g • L ⁻¹)	最低遗传毒性质量浓度 / (g • L ⁻¹)	遗传毒性潜能 / (g • L ⁻¹)
溴乙腈	1.00 × 10 ⁻⁶	3.21 × 10 ⁻⁶	4.00 × 10 ⁻⁵	3.85 × 10 ⁻⁵
二溴乙腈	1.00 × 10 ⁻⁶	2.85 × 10 ⁻⁶	3.00 × 10 ⁻⁵	4.71 × 10 ⁻⁵
溴氯乙腈	7.00 × 10 ⁻⁶	8.46 × 10 ⁻⁶	2.50 × 10 ⁻⁴	3.24 × 10 ⁻⁴
氯乙腈	5.00 × 10 ⁻⁵	6.83 × 10 ⁻⁵	2.50 × 10 ⁻⁴	6.01 × 10 ⁻⁴
二氯乙腈	1.00 × 10 ⁻⁵	5.73 × 10 ⁻⁵	2.40 × 10 ⁻³	2.75 × 10 ⁻³
三氯乙腈	2.50 × 10 ⁻⁵	1.60 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻³	1.01 × 10 ⁻³

代腈(氰)。其中,1 碳的卤代腈(氰)主要为卤化氰,以氯化氰和溴化氰形式存在;2 碳的卤代腈(氰)中主要为卤乙腈,以二氯乙腈最为稳定和普遍。卤代腈(氰)的种类及相关的理化特性见表 1。

卤代腈(氰)的分子结构中均含有 C≡N 官能团且分子中 C 原子的一个或多个氢被卤素(X)取代,形成的 X—C 键比 H—C 键的极性大很多,使得这些物质更容易溶解在水中。表 1 中的辛醇/水分配系数也有力证明了这一特性。鉴于这些物质亲水性强,易与水发生迁移,使得它们更容易通过饮用水进入人体。从分子量上看,卤代腈(氰)的范围为几十到几百,由于其分子量很小,目前所用的膜滤都难以将其有效去除,加之其水溶性好且化学性质稳定,增加了水处理中去除的难度。

1.2 卤代腈(氰)的毒性

卤代腈(氰)含有的氰键具有很强的毒性,当其进入人体后容易与胃酸反应生成弱酸性的氢化氰,其可以破坏薄膜组织并使大脑的呼吸中枢瘫痪,致命量只需几毫克。各种物质的毒性又各具特点:高浓度氯化氰可使人在数分钟内死亡,其对水生生物的 48 h 的半数致死质量浓度不超过 150 μg/L^{[3]229},溴化氰对老鼠的半数致死量为 25~50 mg/kg。相关的卤乙腈的毒性见表 2^{[1]646}。

从表 2 可以看出,卤乙腈比常规的消毒副产物

更具细胞毒性和遗传毒性,其最低中毒质量浓度可以低至 1.00 × 10⁻⁶ g/L。而卤乙腈的遗传毒性同样一直受到人们的关注,近期的一些试验证明卤乙腈有极强的致畸、致突变性,可以诱导沙门氏菌基因突变、诱发哺乳动物姐妹染色单体交换和产生 DNA 单链断裂以及使蝶螈红细胞和小鼠活体骨髓细胞产生变化^[4-7]。CHU 等^[8]认为,在前 50 强致癌消毒副产物中,卤乙腈就占到了 10%。

2 饮用水中卤代腈(氰)的测定方法与检测分析

2.1 卤代腈(氰)的测定方法

测定卤化氰的标准方法是美国环境保护署的 EPA Methods 524.2,在吹扫捕集后通过气相色谱/质谱联用分析。但由于溴化氰低蒸汽压和高水溶性,采用吹扫捕集—气相色谱/质谱联用的方法分析是相当困难的。为此研究者发展了顶空气相色谱电子捕获法和用甲基叔丁基醚作为有机溶剂的液相萃取—气相色谱电子捕获法,这些方法均具有良好的准确度和精密度,是目前广泛采用的卤化氰分析方法。在样品的预处理方法上,近年来部分学者提出采用膜介质法和顶空固相微萃取,这些方法不需要有机溶剂,安全可靠,取样和预富集一步完成,大大降低了分析过程的难度。

对于卤乙腈的测定普遍采用 EPA Methods

551. 1 规定的液液萃取—气相色谱电子捕获法, 首先用缓冲溶液把 pH 调节到 4. 8~ 5. 5, 然后加入 10 g 无水硫酸钠至饱和, 用 3 mL 的甲基叔丁基醚进行液液萃取, 最后把 10 μ L 的萃取液注入气相, 用色谱电子检测器进行检测。

2. 2 卤代腈(氰) 的检测分析

氯化氰作为一种消毒副产物, 经常在氯化 and 氯胺化后的饮用水中检测出来^{[9] 36, [10] 307-315, [11, 12]}。美国环境保护署调查 35 个水厂的不同净水工艺中产生的氯化氰浓度, 其结果如表 3^[13] 所示。从表 3 可以看出, 在消毒工艺中, 氯气和液氨合用或氯气和氯胺合用都可以产生较多的氯化氰, 并且不同的消毒剂的投加顺序也可以影响氯化氰的产生量。氯化氰能够在单独加氯消毒的水厂中检测到, 但其浓度小于先加氯后加氨或先加氯后加氯胺消毒的工艺。在用氯预处理再加氯胺消毒的水中产生最多的氯化氰。分析其原因, 有人认为自由氯在某种程度上会加速生成后的氯化氰的分解, 因此氯化氰最终的浓度是由其生产和降解速率共同决定的^[14]。

表 3 氯化氰在不同消毒工艺中的质量浓度对比

Table 3 The concentration levels of CNCl in different disinfection methods

工艺	氯气	氯气+ 液氨	氯胺	氯气+ 氯胺
氯化氰/(μ g·L ⁻¹)	0. 5	2. 1	0. 48	7. 3

表 4 卤化氰在不同净水处理单元的质量浓度变化¹⁾

Table 4 Concentration range of CNX in different stages of treatment process

物质	原水	预加氯/(μ g·L ⁻¹)	砂滤/(μ g·L ⁻¹)	臭氧化/(μ g·L ⁻¹)	活性炭过滤	出厂水/(μ g·L ⁻¹)
氯化氰	nd	9. 0(5. 0~ 16. 0)	23(14~ 35)	22(13~ 32)	nd	0. 4(0~ 0. 9)
溴化氰	nd	6. 9(4. 1~ 9. 1)	40(33~ 53)	40(33~ 53)	nd	4. 0(2. 6~ 6. 4)
卤化氰	nd	15. 9	63	62	nd	4. 4

注: ¹⁾ 括号外数据为均值, 括号内数据为波动范围, 卤化氰的量为氯化氰和溴化氰 2 种物质均值之和; nd 表示未检出。

表 5 卤乙腈在不同消毒工艺中的质量浓度对比¹⁾

Table 5 The concentration levels of haloacetonitriles in different disinfection methods

μ g/ L

水厂编号	所属区域	处理工艺	氯乙腈	溴乙腈	二氯乙腈	溴氯乙腈	二溴乙腈	三氯乙腈
1	A	臭氧+ 氯气+ 氯胺			0. 2	0. 4	0. 7	
2	A	氯气+ 氯胺			2	3	2	
3	B	氯气+ 氯胺	0. 3		2. 2	1	0. 7	
4	B	氯气	0. 9	0. 2	6	2	0. 6	0. 1
5	C	臭氧+ 氯气	0. 4	0. 1	2	1	0. 9	
6	C	二氧化氯+ 氯气+ 氯胺	0. 1		2	1	0. 4	
7	C	氯胺+ 臭氧			0. 6			
8	C	氯气+ 氯胺			0. 6	0. 4	0. 2	
9	D	氯气+ 氯胺			0. 3	0. 1		
10	E	氯气+ 氯胺	0. 7		13	1	0. 1	0. 4
11	F	二氧化氯+ 氯气+ 氯胺			2	3	3	0. 6
12	F	氯胺	0. 4		3	2	2	

注: ¹⁾ 区域 A 指亚利桑那州、加州、夏威夷州、内华达州; 区域 B 指特拉华州、马里兰州、宾夕法尼亚州、佛吉尼亚州、西佛吉尼亚州、华盛顿特区; 区域 C 指亚拉巴马州、佛罗里达州、佐治亚州、肯塔基州、密西西比州、北卡罗来纳州、南卡罗来纳州、田纳西州; 区域 D 指衣阿华州、堪萨斯州、密苏里州、内布拉斯加州; 区域 E 指伊利诺斯州、印第安纳州、密歇根州、明尼苏达州、俄亥俄州、威斯康星州; 区域 F 指阿肯色州、路易斯安那州、新墨西哥州、俄克拉荷马州、登科萨斯州。

为了探究处理工艺不同阶段卤化氰的浓度, 在 Barcelona 水厂用顶空固相微萃取法对净水工艺各单元进行了检测, 结果如表 4^{[10]313} 所示。

从表 4 可以看出, 在原水中没有卤化氰, 经过预氯化后, 开始产生卤化氰, 随着氯化反应的进行, 卤化氰在砂滤和臭氧化过程中的产生量不断增加, 臭氧基本无法有效去除卤化氰。经活性炭滤池吸附后, 卤化氰可完全被除去。但随着自由氯消毒的使用, 出厂水中又形成了一定浓度的卤化氰。鉴于有机物浓度的大量降低, 出厂水中卤化氰浓度小于预加氯过程中的产生量。

美国和加拿大相关组织对美国 35 个水厂和加拿大 53 个水厂出厂水中卤乙腈开展了大量调查研究, 检测到卤乙腈在 0. 5~ 41. 0 μ g/L, 最高浓度达到了三氯甲烷的 12%。研究发现, 饮用水中卤乙腈主要是由于氯气消毒、氯胺消毒、二氧化氯消毒或臭氧消毒形成的, 其中以氯胺消毒的产生量最高。表 5 为 KRASNER 等对美国 12 个水厂全年调查卤乙腈浓度的结果^[15]。

从表 5 可以看出, 由于所在区域不一样, 水质以及所含卤素的差别, 在 12 个水厂中, 相同的工艺检测的数据也会有很大不同。但可以得出结论, 无论采用何种工艺, 总要产生二氯乙腈, 但在氯气+ 氯胺

消毒中产生量最高。在产生的卤乙腈中,溴氯乙腈和二溴乙腈的产生量也较多,这种情况与那些地方水体中都含有溴离子有关。由表 5 可以归纳出,卤乙腈大部分以 2 个卤素形式存在^[16],如二氯乙腈、二溴乙腈和溴氯乙腈,3 种物质总和大约占到了卤乙腈的 90% (质量分数) 以上。

3 卤代腈(氰)的生成机制

3.1 卤代腈(氰)的前体物

研究发现,氯化氰是由一些氨基酸、缩氨酸与蛋白质、嘌呤与嘧啶、甲醛或腐殖酸在氯化或氯胺化等过程中形成的^[17-20],以氨基酸生成量大,而甘氨酸在其中表现出最大的生成潜能,转化率可达到 72%。

水中溶解性有机氮是卤乙腈生成的重要前体物^[21]。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卤乙腈,其中以犬尿酸的卤乙腈生成潜能最大^[22]。

3.2 卤代腈(氰)的生成机制

目前认为卤化氰生成机制为:水中氨基酸通过与次氯酸的反应,生成一种氯代物后经过脱去一个分子的氯化氢、二氧化碳和氯离子形成氢氰酸,而在水中氢氰酸溶液与次氯酸形成卤化氰,其反应机制如图 1 所示^{[9]36}。

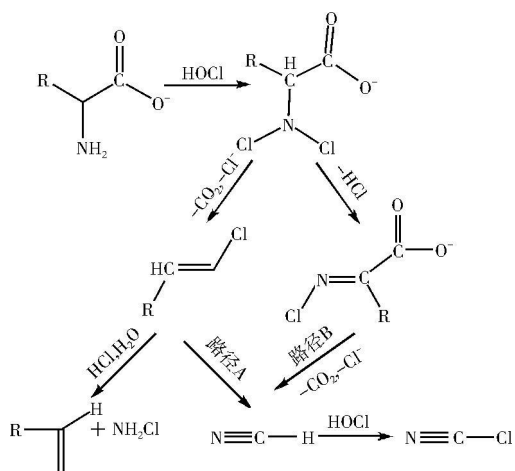


图 1 氨基酸经氯化生成卤化氰机制图
Fig. 1 Mechanism of cyanogen halide formation during chlorination of amino acid

从图 1 可以看出,氨基酸首先和次氯酸发生取代反应,生成的卤代产物经过 2 种不同路径:一种是消去二氧化碳、氯离子生成腈键化合物类,而此物质又通过不同的反应,生成醛类或氰类;另一种则通过消去反应,直接生成腈类物质,生成的腈类物质继续与次氯酸反应,最后生成氯化腈。

DAKIN 等研究了 N,N-二氯- α -氨基酸的分解

产物。结果表明,氯化条件下可快速生成二氧化碳、氯离子和相应的腈类化合物。ALOUINI 等对氨基酸的次氯酸氧化动力学和机制作了进一步的研究,高摩尔比的次氯酸和氨基酸反应生成 N,N- α -氨基酸,并分解形成了相应的腈类化合物,其反应机制如图 2 所示。

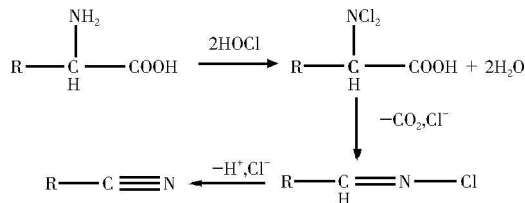


图 2 氨基酸氯化生成卤代腈(氰)的机制图
Fig. 2 Mechanism of halogenated nitrile formation during chlorination of amino acid

氨基酸分解产生的氯胺在一定条件下,也能形成相应的卤代腈(氰),其机制如图 3 所示。由图 3 可以看出,氯胺和氨基酸发生加成反应,在酸性条件下,形成不稳定的中间产物,然后分解为氯乙腈和次氯酸。

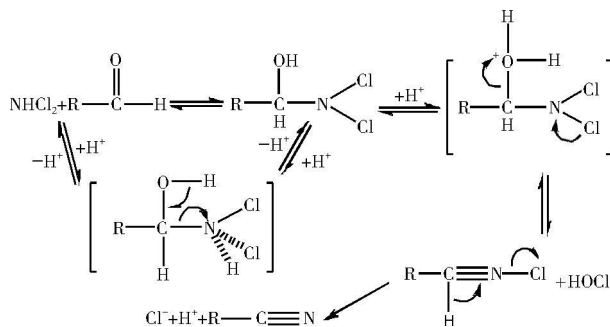


图 3 氨基酸经氯胺化生成卤代腈(氰)的机制图
Fig. 3 Mechanism of halogenated nitrile formation during chloramination of amino acid

4 卤代腈(氰)的生成影响分析

卤代腈(氰)的产生量受 pH、接触时间、季节温度、水中溶解性有机物的浓度与种类、加氯的量和余氯以及溴离子浓度的影响较大。在苏格兰对 7 个不同工艺的水厂出厂水取样分析,结果显示用氯消毒产生的卤乙腈平均质量浓度为 1.7 $\mu\text{g/L}$,而用氯胺消毒产生的卤代腈平均质量浓度为 1.3 $\mu\text{g/L}$ ^[23]。高浓度的氯乙腈同样在经氯胺消毒的配水系统中发现,有人认为是由于原水中溶解性有机碳的含量很高引起的^[24]。在加拿大的调查中,97% 的水样能够检测出二氯乙腈^[25]。在含有机胺和溴化物很高的加利利海中,氯乙腈的总质量浓度可达 12 $\mu\text{g/L}$,其主要组成是含溴的物质。在经过氯消毒的高溴含量的海水中,氯乙腈的质量占消毒副产物总量的

10%^{[3]226}。

在以奥斯丁湖为原水的水厂出厂水中检测到全年卤化氰的质量浓度在 0~12 μg/L, 随着 pH 上升和氯氮比的减小, 卤化氰浓度减少; 当 pH=10 时发现卤化氰浓度很低, 且基本上为氯化氰^[26]。当水体中溴离子的浓度高时, 氯化消毒的水中溴化氰的浓度很高, 且卤化氰的浓度随着溴化物浓度的增加而增加^[27]。当水中含有腐殖酸和铵离子时, 氯化氰的浓度会达到很高, 但是继续增加自由氯的量反而会使其浓度减少^[28]。

5 卤代腈(氰)的控制手段

在饮用水处理中, 卤代腈(氰)是一种二次污染物, 即是由水源中的某些化合物与消毒剂反应的产物, 所以可通过 2 种途径控制饮用水中卤代腈(氰)的浓度: (1) 采用有效方法去除卤代腈(氰)的前体物或采用其他消毒工艺避免其产生; (2) 通过氧化技术、吸附工艺等对产生的卤代腈(氰)进行降解吸附。

5.1 水厂工艺的调控

从表 3 和表 5 可以看出, 水厂的消毒方式和方法可有效减少出厂水中卤代腈(氰)的含量, 例如水厂单纯使用自由氯和氯胺消毒时氯化氰产生量明显低于混合使用方式, 其中氯胺和臭氧消毒只产生少量的二氯乙腈。另外, 反应时的 pH 和反应时间对于消毒副产物氯化氰产生量的影响较大。例如, KRASNER 研究发现, 当水中的 pH 大于 10, 氯氮比大于 24:1 (质量比), 反应时间大于 1 h 时, 出水氯化氰低于 0.07 mg/L, 出水水质均可达标。基于以上叙述, 可以适当提高水处理时的 pH 来减少氯化氰的产生, 另外降低水中溴离子的浓度也是减少卤代腈(氰)的一种有效方法。

5.2 通过高效净水工艺控制卤代腈(氰)的前体物

鉴于水中的溶解性有机氮是生成卤代腈(氰)的前体物, 在水处理过程中加强氨基酸等溶解性有机氮的去除, 是减少卤代腈(氰)生成的重要保证。由于溶解性有机氮一般分子量小, 种类繁多, 亲水性强的典型官能团易与周围的水分子形成氢键, 因此常规处理工艺难以去除。而在去除溶解性有机氮方面, 新型的高级氧化技术、膜组合技术能起到很好的效果。据调查, 国内饮用水深度处理改造广泛采用的臭氧/活性炭工艺, 可使水中溶解性有机物的去除率达 60% 以上^[29], 粉末活性炭/超滤联用工艺可降低水中有机物的含量, 其去除率比单独使用活性炭

高 45% 左右^[30]。

5.3 卤代腈(氰)的直接去除

研究表明, 在含有次氯酸根的水中, 碱性条件下氯化氰可以发生水解, 生成毒性较弱的氰酸根, 而氰酸根在次氯酸根的作用下会进一步水解生成无毒的氨气和水。

臭氧可以把氰根物质氧化成毒性是其百分之一的氰酸根, 然后在酸性条件下, 氰酸根可以进一步被氧化为碳酸根和硝酸根; 在碱性条件下, 氰酸根可以被氧化为二氧化碳和硝酸根。

6 结论与展望

(1) 卤代腈(氰)是目前饮用水安全领域关注的重要物质之一。在美国和加拿大的水厂出厂水和管网中广泛检出该物质, 尤为严重的是采用氯氨消毒方式的水厂。鉴于我国部分地区水源水中有机物和溶解性有机氮含量较高, 水厂普遍采用化合氯消毒的方式, 出厂水和管网中可能存在较高浓度的卤代腈(氰)。

(2) 卤代腈(氰)的生成机制复杂。它不仅受 pH、接触时间、季节温度变化的影响, 而且与水中溶解性有机氮的浓度和种类有关, 尚未有相关理论完全能解释氯化消毒过程中其产生规律。

(3) 卤代腈(氰)分子结构简单, 亲水性能强, 常规和深度处理工艺均难以有效控制其浓度, 且卤代腈(氰)的活性炭吸附容量低。因此, 探索高效的卤代腈(氰)去除方法, 是目前该领域发展的方向之一。

(4) 通过水厂工艺调节和水厂工艺强化可有效控制卤代腈(氰)的产生, 因此通过控制卤代腈(氰)前体物的方法来控制卤代腈(氰)的产生, 也是以后该领域研究的重点。

参考文献:

- [1] MUELLNER M G, WAGNER E D, MCCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(2).
- [2] SARTOR M. The war gases[M]. New York: D. Van Nostrand Co., Inc., 1939: 20-21.
- [3] AGUS E, VOUTCHKOV N, SEDLAK D L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review [J]. Desalination, 2009, 237(1/2/3).
- [4] PILLET V M, JOYEUX M, AMBROISE D, et al. Genotoxic activity of five haloacetonitriles: comparative investigations in the single cell gel electrophoresis (comet) assay and the Ames fluctuation test [J]. Environ. Mol. Mutagen., 2000, 36(1): 52-58.
- [5] CURIEUX F L, GILLER S, GAUTHIER L, et al. Study of the

- genotoxic activity of six halogenated acetonitriles, using the SOS chromotest, the Ames-fluctuation test and the newt micronucleus test[J]. *Mutat. Res.*, 1995, 341(4): 289-302.
- [6] MORTELMANS K, HAWORTH S, LAWLOR T, et al. Salmonella mutagenicity tests. II. Results from the testing of 270 chemicals[J]. *Environ. Mol. Mutagen.*, 1986, 8(S7): 56-119.
 - [7] BULL R J, ROBINSON M. Carcinogenic activity of derivatives in the mouse skin and lung of Swiss-ICR mice[J]. *Cancer Letters*, 1984, 24(2): 209-212.
 - [8] CHU Wenhui, GAO Naiyun, DENG Yang. Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 82-86.
 - [9] NA C Z. Formation of cyanogens chloride from amino acids and its stability with free chlorine and chloramine[D]. Michigan: The University of Michigan, 2005.
 - [10] CANCHO B, VENTURA F, GALCERAN M. Simultaneous determination of cyanogen chloride and cyanogens bromide in treated water at sub-mg/L levels by a new solid-phase micro-extraction gas chromatographic electron-capture detection method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 897(1).
 - [11] KRASNER S W, MCGUIRE M J, JACANGELO J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water[J]. *Journal AWWA*, 1989, 81(8): 41-53.
 - [12] MCGUIRE M J, MCLAIN J L, BOLENSKY A. Information collection rule data analysis[M]. Colorado: AWWA, 2002.
 - [13] XIE Y F, RECKHOW D A. A rapid and simple analytical method for cyanogen chloride and cyanogen bromide in drinking water[J]. *Water Res.*, 1993, 27(3): 507-511.
 - [14] NA C Z, OLSON T M. Stability of cyanogen chloride in the presence of free chlorine and monochloramine[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(22): 6037-6043.
 - [15] HOWARD S, WEINBERG T. Occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study[R]. Washington, D. C.: EPA, 2002.
 - [16] RIEDER S. The new generation of disinfection byproducts (DBPs) [D]. Zurich: ETH Zurich, 2007.
 - [17] SHANG C, GONG W L, BLATCHLEY E R. Breakpoint chemistry and volatile byproduct formation resulting from chlorination of model organic-N compounds[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(9): 1721-1728.
 - [18] HIROSE Y, MAEDA N, OHYA T, et al. Formation of cyanogen chloride by the reaction of peptides and proteins with hypochlorous acid in the presence of ammonium ion [J]. *Chemosphere*, 1989, 18(11/12): 2104-2108.
 - [19] OHYA T, KANNO S. Formation of cyanide ion or cyanogen chloride through the cleavage of aromatic rings by nitrous acid or chlorine. VIII. On the reaction of aromatic-amino-acids with hypochlorous acid in the presence of ammonium ion[J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 14(11/12): 1717-1722.
 - [20] YOUNG M S, UDEN P C. By-products of the aqueous chlorination of purines and pyrimidines[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(3): 1755-1758.
 - [21] LEE W, WESTERHOFF P, CROUE J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(15): 5485-5490.
 - [22] IUENO H, IAKIMOTO T, SAYATO Y O, et al. Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogenous compounds: by-products from kyburenine [J]. *Chemosphere*, 1996, 33(8): 1425-1433.
 - [23] KRASNER S W, SCLIMENTI M J, Hwang C J. Experiences with implementing a laboratory program to sample and analyze for disinfection by-products in a national study[R]. St. Louis, MO: Proceedings American Water Works Association Water Quality Technology Conference, 1988.
 - [24] BULL R J, ROBINSON M. Determinants of whether or not mixtures of disinfection by-products are similar[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 2009, 72(7): 437-460.
 - [25] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research [J]. *Mutation Research*, 2007, 636(1/2/3): 178-242.
 - [26] YANG X, SHANG C. Quantification of aqueous cyanogens chloride and cyanogens bromide in environmental samples by MIMS[J]. *Water Res.*, 2005, 39(9): 1709-1718.
 - [27] WILLIAM D T, LEBEL G L, BENOIT F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(2): 299-316.
 - [28] RICHARDSON S D, THRUSTON JR A D, ACHA C R, et al. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(17): 3782-3793.
 - [29] AIKEN G, COTSARIS E. Soil and hydrology-their effect on NOM[J]. *Journal AWWA*, 1995, 87(1): 36-45.
 - [30] LEE S, LUEPTOW R M. Reverse osmosis filtration for space mission wastewater: membrane properties and operating conditions[J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, 182(1/2): 77-90.

编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2010-06-10)

(上接第 65 页)

- [5] DUNG C H, WU S C, YEN G C. Genotoxicity and oxidative stress of the mutagenic compounds formed in fumes of heated soybean oil, sunflower oil and lard[J]. *Toxicology in Vitro*, 2006, 20(4): 439-447.
- [6] JI Yang, JIN Ping, JIA Yaling, et al. Treatment of cooking oil fume by low temperature catalysis [J]. *Applied Catalysis*, 2005, 58(6): 123-131.
- [7] PENCIU O, GAVRILESCU M. Biodegradation-innovative technology for treating gaseous fluxes containing VOCs[J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2004, 3(4): 737-754.
- [8] BASS B, STULL R, KRAYENJOFF S, et al. Modelling the impact of green roof infrastructure on the urban heat island in Toronto[J]. *Green Roofs Infrastructure Monitor*, 2002, 4(1): 2-3.
- [9] NIACHOU A, PAKOCONSTANTINO K, SANTAMOURIS M, et al. Analysis of the green roof thermal properties and investigation of its energy performance [J]. *Energy and Buildings*, 2001, 33(7): 719-729.
- [10] TAKAKURA T, KITADE S, GOTO E. Cooling effect of greenery cover over a building [J]. *Energy and Buildings*, 2000, 31(1): 1-6.
- [11] DARLINGTON A B, DAT J F, DIXON M A. The biofiltration of indoor air: air flux and temperature influences the removal of toluene, ethylbenzene, and xylene[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(1): 240-246.
- [12] 廖雷, 钱公望, 蓝惠霞. 曝气生物滴滤器净化油烟废气的实验研究[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2002, 30(8): 95-98.

编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2010-06-18)