

· 综 述 ·

二甲基亚硝胺在水处理过程中的降解技术研究进展

陈 晶, 张超杰, 徐 斌, 周 琪

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 二甲基亚硝胺 (NDMA) 是强致癌物质亚硝胺中的一种, 由于其近年来在水环境中的高检出率引起了人们的广泛关注。由于 NDMA 特殊的物化性质, 对该物质的去除有相当的难度。本文简要介绍了 NDMA 的形成机理, 阐述了 NDMA 的各种降解技术, 并展望了今后的研究方向。

关 键 词: 二甲基亚硝胺 (NDMA); 去除方法; 二甲胺 (DMA)

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2009)01-0050-04

Review of Technology for N-nitrosodimethylamine Degradation in Water Treatment

CHEN Jing, ZHANG Chao-jie, XU Bin, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: N-nitrosodimethylamine (NDMA) belongs to the nitrosamines, which is a family of extremely potent carcinogens. Recently, wide concerns were focused on NDMA due to its high detected level in water environment. NDMA is difficult to be removed because of its special physicochemical properties. In this paper, the formation mechanism and the removal technologies of NDMA were introduced. Furthermore, the prospective research trends were also discussed.

Keywords: N-nitrosodimethylamine (NDMA); removal methods; dimethylamine (DMA)

将城市污水作为一种持续而稳定的水资源加以利用, 是缓解水资源短缺的最有效途径。因此, 回用污水的安全与否将会直接影响到人们的日常生活。长期以来, 氯化消毒因其成本低廉、运行管理简单且对致病微生物有广泛的灭活特性, 在目前的污水消毒处理中仍处于主导地位。然而, 自 20 世纪 70 年代开始发现氯化消毒往往会产生一些有害健康的副产物, 例如三卤甲烷、卤乙酸、MX 等^[1]。近年来, 随着环境检测手段的不断发展, 一种新型的消毒副产物——二甲基亚硝胺 (NDMA) 经常在回用水中被检测到, 其质量浓度有时可达 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。2000 年 6 月, 在洛杉矶地区的一个污水处理厂处理后的回

用污水中检测到了 0.049 ~ 0.091 $\mu\text{g/L}$ 的 NDMA^[2]。NDMA 属于强致癌物质亚硝胺一类, 其致癌性远高于三卤甲烷等常规消毒副产物。因此, 非常有必要对其去除方法加以研究。

从 20 世纪 50 年代中期到 1976 年, NDMA 被广泛用于生产液体火箭燃料、橡胶工业中的可塑剂、抗氧化剂及制造润滑剂的添加物。大量动物实验表明, NDMA 在人体内会将 DNA 烷基化, 最终诱发癌症^[3]。在饮用水中 NDMA 质量浓度为 0.7 ng/L 的条件下, 可达到 10^{-6} 的致癌风险^[4]。因此, 美国环境保护署将其列为 B2 类化学污染物, 其意义为可能致癌的物质^[5]。欧盟则将其列为基因毒性的致癌物质 (ISZW99)^[6]。到现在为止, 还没有一个国家和世界性卫生组织对 NDMA 制定统一的官方标准。美国加利福尼亚州健康署制定了一个过渡执行标准为 20 ng/L , 之后又将该标准的浓度降至为 10 ng/L ^[7]。2006 年 12 月, 美国环境健康危害评估室 (OEHHA) 提出饮用水中 NDMA 的公共

收稿日期: 2008-12-02

基金项目: 国家自然科学基金“微污染原水氯化消毒副产物 NDMA 的生成机制与控制方法”(50708066); 自然科学基金项目“基于水合电子高效生成的全氟有机酸光还原降解机理研究”(20807032, 2009, 01 - 2011, 12)。

作者简介: 陈 晶 (1986 -), 女, 江苏泰兴人, 同济大学环境工程专业 2007 级硕士研究生, 主要从事污水处理理论与技术方面的研究。

健康标准（PHG）为 3 ng/L^[8]。

NDMA 基本的物理和化学特性总结见表 1^[8]。

1 基本性质

NDMA 的分子结构见下图。

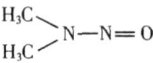


图 NDMA 分子结构

Fig. Molecular structure of NDMA

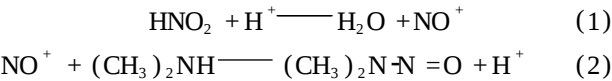
2 产生途径

- 2.1 直接作为工业污染物被排放到环境中
- 2.2 通过亚硝化作用生成 NDMA^[9]

亚硝化作用是指在亚硝酸盐的酸化过程中产生亚硝酰阳离子或类似的含氮化合物（如 N₂O₃），然后该亚硝酰阳离子与胺（如二甲胺（DMA））发生反应生成 NDMA（见式（1）和式（2））。

表 1 NDMA 的基本物理和化学特性

Tab. 1 Physical and chemical properties of NDMA			
参 数	相关描述	参 数	相关描述
物理状态	液态（室温）	颜色	黄色
熔点	- 25	气味	无味
溶解性	易溶于水、二氯甲烷、醇、醚等其他有机溶剂	沸点	154
蒸汽压（20 ）	359. 9883Pa	比重	1. 0059g/mL
亨利常数（37 ）	0. 2016Pa·m ³ /mol	LgK _{ow} （辛醇与水的分配系数）	- 0. 57



目前，在蔬菜、鱼、腌制食品中发现的 NDMA 被认为主要是通过该反应机制产生的。其中硝酸盐对亚硝化作用也有贡献^[10]，因为它能在口腔中经微生物转化为亚硝酸盐。

2.3 通过不对称二甲基肼（UDMH）的氧化产生 NDMA^[11]

20 世纪 80 年代，有文献报道使用次氯酸盐处理含 UDMH 的火箭燃料产生了 NDMA，随后发现用高锰酸钾、碘酸盐、过氧化氢等氧化 UDMH 时都会产生 NDMA^[12]。

研究表明，在现今的消毒条件下，NDMA 由氯胺与 DMA 或某些叔胺反应形成^[11]。这些反应形成了中间体不对称二甲基肼（UDMH），迅速被氯胺或其他氧化物氧化成各种产物，其中 NDMA 作为一种微量成分，产率低于 5%。

总之，NDMA 的形成可概括为无机含氮物质（N₂O₃、NH₂Cl、NHC_l等）和有机氮物质间的反应。目前，二甲胺（DMA）被认为是生成 NDMA 最重要的前体物。

3 去除方法

气提对亨利常数较大的有机物效果比较好，而 NDMA 的亨利常数较低，因此气提不能很好地从溶液中去去除 NDMA。NDMA 的相对较低的蒸汽压也使

得其很难从水体中自然挥发。另外研究表明，NDMA 耐受酸和水解，金属络合对其去除效果也不大。

3.1 反渗透

NDMA 分子非常小，除反渗透技术外超滤与纳滤等膜处理方法基本对 NDMA 没有去除效果。NDMA 经反渗透处理的变化较大。WRF（WateReuse Foundation）的一份报告表明^[13]，对 NDMA 使用人工合成膜进行处理，去除率大约为 45% ~ 65%。不同类型的膜对 NDMA 的去除也不同。加利福尼亚州南部一家污水厂采用 ESPA2 膜发现 NDMA 的去除率在 24% ~ 56% 之间^[14]。美国斯坦福大学学者^[15]研究了几种反渗透膜对包括 NDMA 在内的 7 种烷基亚硝胺的去除效果。在去离子水中的实验表明，反渗透膜对 NDMA 的去除率可达到 56% ~ 70%。在膜表面涂上嵌段聚醚酰胺树脂（PEBAX）后，ESPA3 膜对 NDMA 的去除率下降了 11%，但是 LFC3 和 BW 30 两种膜对 NDMA 的去除率分别增加了 6% 和 15%；向 ESPA3 膜中加入 170g/m² 的藻酸盐后，该膜对 NDMA 的去除率下降了 18%；溶液中加入 100mM 的 NaCl 后 NDMA 的去除率下降了 15%；把去离子水酸化为 pH = 3 时，膜对 NDMA 的去除率下降了 5%，而当 pH 增加到 10 时去除率没有太大的改变。实验室条件下 NDMA 去除率相对实际处理更加稳定，这是由实际应用中进水特性（如 pH、离子浓度）的变化以及浓度极化现象导致的膜上污垢所引起的。

3.2 吸附

由于极性官能团的存在，NDMA是亲水性物质，很难被土壤、活性炭以及其他疏水类吸附剂吸附。Fleming等人^[16]考察了各种吸附剂吸附NDMA的能力，发现就吸附容量而言，Ambersorb572（一种碳质活性炭）相对于Ambersorb563、CSC（小粒的果壳质活性炭）、F400（生煤质活性炭）是最佳的吸附剂（K值和1/n值分别为 $28.37 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ 和2.25），但是其吸附能力易受进水NDMA浓度的影响，在NDMA浓度大于50 ng/L时吸附能力最强。二氯甲烷或水溶液中的NDMA能被沸石（Y、ZSM-5、A）吸附，但是吸附容量取决于孔径、表

面积和酸碱性。对沸石进行高温（280℃）加热，可使吸附物质得到分解，恢复沸石的吸附性能。

Kommieni等人^[17]对各种吸附剂对NDMA的去除效果进行了研究。研究采用地下水，掺入100μg/L的NDMA。选用的吸附剂包括：F400（煤质活性炭）、CSC（果壳质活性炭）、Ambersorb572和563（碳质活性炭）、XAD-7（大孔树脂）和一系列经过/没经过铜、铁和镍预处理改性的沸石。结果表明沸石和XAD-7的去除效果不好（<20%）。其余几种较好去除率的吸附剂按去除率由高到低排列如下：A572>CSC>A563>F400，其吸附容量如表2所示。

表 2 几种活性炭对 NDMA 的吸附能力

Tab.2 The adsorption capacities of several activated carbon to NDMA

活性炭	类 型	NDMA 平衡浓度时的吸附能力 (mg/g)	
		100 (μg/L)	500 (μg/L)
F-400	煤质	0.23	0.61
F-300	煤质	0.19	1.18
BCP/MOD1	煤质 (经过特殊处理)	0.24	0.82
Centaur	催化剂强化	0.30	0.51
PCB	果壳质	0.30	1.28
Ambersorb600	憎水碳质树脂	0.26	1.10
Ambersorb572	憎水碳质树脂	0.22	0.65
Alltech5776	果壳质	0.36	1.59

如表2所示，NDMA的平衡浓度分别为100μg/L和500μg/L时，活性炭对NDMA的吸附能力很低。

3.3 光辐射处理

由于NDMA为感光性物质，UV是目前常用的去除污水和饮用水中NDMA的方法。在波长为225~250 nm时NDMA有较强的吸收带，在300~350 nm时有二级吸收，反应的主要产物为二甲胺（DMA）和亚硝酸盐，副产物包括硝酸盐、甲醛、甲酸盐和甲胺（MA）^[18]。其中DMA不能再被光降解，亚硝酸盐被氧化成硝酸盐。但是该方法无法破坏DMA，所以处理后的水再经加氯消毒时容易重新生成NDMA。

Changha等人^[19]推断NDMA能经两种不同的途径光解为DMA或MA，光解途径取决于初始的NDMA浓度和溶液的pH值。增加NDMA的初始浓度有助于形成DMA，DMA的形成最佳pH值为4~5，pH相同，NDMA的浓度越高，生成的DMA比例就越大；当10mM的NDMA完全降解时，有69%的ND-

MA转化成了DMA，而NDMA初始浓度为0.1mM时，只有43%的NDMA转为了DMA。另外，酸性条件更易生成DMA，例如在pH为3的条件下，有60%的NDMA转化为DMA。DMA和MA随着时间生成的趋势也是不同的，MA的生成速率在开始比较快，随着时间逐渐减慢，而DMA则表现出一种类似相反的趋势，这个趋势在NDMA初始浓度比较高时尤其明显。

而对NDMA的去除到底使用中压灯还是低压灯目前尚不清楚。加拿大一个饮用水厂采用紫外照射去除NDMA时采用了三种手段^[12]：低压灯发射254 nm的单色光，中压灯发射多色光以及使用脉冲系统。脉冲系统能更好地吻合NDMA的吸收光谱。然而与其他方法相比，采用UV照射处理相同的水量其费用要高出10倍，因此紫外照射方法处理可行但并不经济。

在765W/m²的直接光照下，NDMA的半衰期为16min^[20]，产物为甲胺、二甲胺、亚硝酸盐、硝酸盐和甲酸盐。增加DOC浓度降低了NDMA的光解速

率。太阳光照法可部分去除灌溉水中的 NDMA。

3.4 高级氧化法

Hiramoto 等人^[21]使用由 Fe 和 H_2O_2 组成的 Fenton 试剂降解磷酸盐缓冲液中的 NDMA。磷酸盐缓冲液 ($\text{pH} = 7.4$) 中的 NDMA 在不同浓度范围内与 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 进行混合,每 50、100mM 的 Fenton 试剂分别能降解 20%和 35%的 NDMA (10mM)。

还有学者使用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 的高级氧化方法降解 NDMA^[22], NDMA 与 O_3 和 H_2O_2 的反应速率常数分别为 $0.052\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $4.5 \times 10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。单独采用臭氧的实验结果表明, $\text{pH} = 7$ 时, NDMA 的氧化率为 13%, 而当 pH 增到 8 时该数值上升到 55%。加入过氧化氢后并且 pH 分别为 7 和 8 时, NDMA 的氧化率大约为 85%。但采用臭氧去除 NDMA 的主要问题是效率太低, $160\mu\text{M}$ (7.7mg/L) 的臭氧对 NDMA 的氧化率还不到 25%; 而在高级氧化工艺 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 中, $160 \sim 320\mu\text{M}$ 的臭氧 [O_3]₀ / [H_2O_2]₀ = 2) 对 NDMA 的氧化率可达到 50% ~ 75%。但应该指出的是,投加过量的过氧化氢不但不能提高反应速率,反而会对光产生屏蔽阻碍 NDMA 的降解,且可能比直接光解产生更多的消毒副产物。

3.5 金属还原法

曾经有研究使用零价铁来催化还原 NDMA^[23], 产物是 DMA 和铵。反应符合模拟的一级动力学,但是要比还原卤素化合物慢得多,半衰期达到 13h。比较长的半衰期就要求比较大的反应床体积来提供足够的接触时间,因此用铁催化还原不实用。用镍联合铁来还原可以加快反应速度^[24]。

Matthew 等使用粉末状的金属催化氢气来还原水中的 NDMA^[25], 其中胺基发生断裂还原成 DMA。实验采用双金属催化剂,将两种表面活性不同的金属联合使用以获得较好的反应效果。钯能够将亚硝酸盐还原为 N_2O_2 和铵,但是它不能将初始的硝酸盐还原为亚硝酸盐。加入少量铜就能够将硝酸盐还原为亚硝酸盐。当使用 10mg/L 的粉末状钯、铜/钯、镍进行催化时, NDMA 的降解半衰期大概是小时数量级。对于起始浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的 NDMA,所用反应都呈模拟的一级动力学变化。但是安全问题可能会限制金属催化还原法的应用。

3.6 生物降解

NDMA 还可以采用一些生物方法进行降解,在对美国北边界污染系统 (NBcs) 的水样进行研究时^[26]发现,当地的一种共生菌无论在有氧或是厌

氧条件下都能对 NDMA 起到一定的降解作用。虽然有证据表明 NDMA 是可生物降解的,但是目前还没有关于降解生物的确切信息,涉及到的机理更是有待研究。文献报道中 NDMA 的生物降解半衰期很长,从地下水中的 4~6 天^[27]、泥浆中的 11~39 天到在某些沉积物中抵制降解^[28]。这些都表明 NDMA 的生物降解相对于光解而言是缓慢的。

4 结 语

从目前的研究及应用现状来看,紫外线辐射及高级氧化技术具有较好的处理效果,且设备简单,但其昂贵的价格不能使其得到广泛应用,需要开发更经济高效的处理技术。生物处理方法降解缓慢,需要进一步深入研究。金属还原法有一定的局限性,且造价较高,有待于进一步优化。此外,目前的处理方法得到的主要产物均为 DMA—NDMA 一种重要的前体物质,所以处理后的水再经加氯消毒时易重新生成 NDMA。因此,亟切需要开发更加经济有效彻底的去除方法以提高回用水的安全性。

参考文献:

- [1] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials-by-product formation and chemical interpretations [J]. Environ Sci Technol, 1990, 24 (11): 1655-1664.
- [2] 杨伟春. 几种典型有机污染物的环境行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学环境工程系, 2004. 122-134.
- [3] 汤林虹, 田应华. 亚硝胺类化合物的危害及控制 [J]. 肉品卫生, 2000, 4 (5): 10-11.
- [4] U. S. EPA. N-nitrosodimethylamine CASRN62-75-9 [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/subst/0045.htm>. 2002-12-03.
- [5] U. S. EPA website [EB/OL]. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nitrosod.html> 2000-01.
- [6] Dutch Expert Committee, N-nitrosodimethylamine (NDMA), Health based calculated occupational cancer risk values [EB/OL] <http://www.gr.nl/pdf.php?D=422>, 1999-12-20.
- [7] Ontario Ministry of the Environment and Energy. Drinking Water Protection-Larger Water Works [EB/OL]. <http://www.ene.gov.on.ca/envision/WaterReg/Reg-final.pdf> 2000-08-26.
- [8] Pesticide and Environmental Toxicology Branch, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency. Public Health Goal for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water [EB/OL]. <http://www.oehha.ca.gov/>. 2006-12.
- [9] Mirvish S S. Formation of N-nitroso compounds: chemistry, kinetics and in vivo Occurrence [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1975, 31 (3): 325-351.

(下转第 63 页)

- [29] Whiting P, Metha A H. Supercritical water oxidation of organics using a mobile surface [P]. US: 5543057, 1996
- [30] LaRoche H L, Weber M, Trepp C. Design rules for the wallcooled hydrothermal burner (WHB) [J]. Chem. Eng. Technol, 1997, 20: 208.
- [31] Casal V, Schmidt H. SUWOX — a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons [J]. Supercritical Fluids 1998, 13: 269-273.
- [32] Hong G T, Killilea W R, Bourhis A L. Method for treating halogenated hydrocarbons prior to hydrothermal oxidation [J]. US Patent, 1996, 5: 492, 634.
- [33] Kritzer P, Boukis N. Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen in überkritischen wässrigen Systemen [J]. German Patent DE, 1999, 197 (47): 696-698.
- [34] Kritzer P, Schacht M, Dinjus E. The corrosion behaviour of nickel-base alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2. 4856) and ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Ce-TZP) against oxidizing aqueous solutions of hydrofluoric acid (HF), hydrobromic acid (HBr), and hydroiodic acid (HI) at sub- and supercritical temperatures [J]. Mater. Corros, 1999, 50: 505.
- [35] Levec J. Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters [J]. Chem. Biochem. Eng. Q., 1997, (11): 47-50.
- [36] Savage P E. Catalytic oxidation in supercritical water [A]. Proceedings of the Sixth Meeting on Supercritical Fluids [C]. UK: Nottingham, 1999. 421-425.

(上接第 53 页)

- [10] Shapley Y D. Nitrosamines: suspects on the trail of prime suspect in urban cancer [J]. Science, 1976, 191 (4224): 268-270.
- [11] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36 (4): 588-595.
- [12] Mitch W A, Shap J O, Trussell R, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review [J]. Environ. Eng. Sci., 2003, 20 (5): 389-404.
- [13] Sedlak D L, Kavanaugh M. Removal and destruction of NDMA and NDMA precursors during wastewater treatment [J]. Water Reuse Foundation, Alexandria, VA, 2006, 25: 1468-1477.
- [14] Plumme M H, Montserrat L M. N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS [J]. Water Res., 2008, 42 (1~2): 347-355.
- [15] Steink-Darling E, Marco Z, Plumme M H. Evaluating the impacts of membrane type, coating, fouling, chemical properties and water chemistry on reverse osmosis rejection of seven nitroalkylamines, including NDMA [J]. Water Res., 2007, 41 (17): 3959-3967.
- [16] Fleming E C, Pennington J C, Wachob B G, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques [J]. J. Hazard. Mater., 1996, 51 (1/3): 151-164.
- [17] Kommineni S, Ela W P, Arnold R G, et al. NDMA treatment by sequential GAC adsorption and Fenton-driven destruction [J]. Environ. Eng. Sci., 2003, 20 (4): 361-373.
- [18] Stefan M I, Bolton J R. UV direct photolysis of N-nitrosodimethylamine (NDMA): kinetic and product study [J]. Helvetica Chim. Acta, 2002, 85 (5): 1416-1426.
- [19] Changha L, Wonyong C, Youngg Y, et al. UV Photolytic Mechanism of N-Nitrosodimethylamine in Water: Dual Pathways to Methylamine versus Dimethylamine [J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39 (7): 2101-2106.
- [20] Meganh P, Martin R. Photochemical Attenuation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and other Nitrosamines in Surface Water [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41 (17): 6170-6176.
- [21] Hiramoto K, Ryuno Y, Kikugawa K. Decomposition of N-nitrosamines, and concomitant release of nitric oxide by Fenton reagent under physiological conditions [J]. Mutation Research, 2002, 520: 103-111.
- [22] Changha L, Jeyong Y. Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide [J]. Water Res., 2007, 41 (3): 581-590.
- [23] Laigui, Robertw G, Marek S. Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-Enhanced Iron. 1. Pathways and Kinetics [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (16): 3489-3494.
- [24] Laigui, Robertw G, Marek S. Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-Enhanced Iron. 2. Mechanistic Studies [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34 (16): 3495-3500.
- [25] Matthew G, Martin R, Johnr S. Metal-Catalyzed Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Hydrogen in Water [J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40 (23): 7329-7335.
- [26] Jonathan O. Shap, Thomas K. Wood, Lisa Alvarez-Cohen. Aerobic Biodegradation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) by Axenic Bacterial Strains [EB/OL]. <http://www.interscience.wiley.com>. 2005-01-25.
- [27] Joseph M, Wong P E. Attenuation mechanisms of N-nitrosodimethylamine at an operating intercept and treat groundwater remediation system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73 (2~3): 179-197.
- [28] Pehlivanoglu E, Sedlak D L. Bioavailability of wastewater derived organic nitrogen to the alga *Selenastrum capricornutum* [J]. Water Res., 2004, 38 (14~15): 3189-3196.