

污水中二甲基亚硝胺的形成及处理研究进展^{*}

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。综述了NDMA的基本性质、来源、各种不同的分析及检测限,并列出了目前主要的去除方法。NDMA广泛存在于各种水体中,但其分析检测和去除尚存在一定难度。传统的检测方法不能满足痕量NDMA的分析;GC—MS—MS和HPLC—MS—MS是目前应用比较广泛的两种分析方法。紫外照射能去除NDMA,但其费用较高,并且无法破坏其前体物的结构,处理后的水再经氯化处理时仍可能形成NDMA。亟需进一步研究有效去除NDMA及其前体物的方法。

关键词 二甲基亚硝胺 不对称二甲基肼 氯化消毒 污水回用

Review of formation and treatment of NDMA in wastewater Chen Jing, Zhang Chaojie, Xu Bin, Zhou Qi. (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: N-nitrosodimethylamine (NDMA) is a member of N-nitrosamines, a group of highly potent carcinogens. NDMA has become a focused health concern due to its increasing occurrence in water and wastewater samples. This paper presents a literature review of NDMA including its physicochemical properties, the sources of its presence, analytical methods and the associated detection limits, and treatment technologies for its destruction and removal. There are many sources for NDMA to appear in water and wastewater samples; however, its detection in and removal from wastewaters are difficult. The conventional analytical method can not meet the detection limit requirement; incorporating the sample pretreatment of solid phase extraction, low NDMA concentration can be determined by gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) or high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS). UV irradiation can remove NDMA; however, it is very expensive and that many NDMA precursors are not destroyed. Furthermore, NDMA may be reformed if chlorination is performed after the UV treatment. There is an urgent need to develop cost effective methods for removing NDMA and its precursors from water.

Keywords: N-nitrosodimethylamine; unsymmetrical dimethylhydrazine; chlorination disinfection; water reuse

污水再生利用是缓解水资源短缺的重要途径。城市污水一般含有致病微生物和病毒,消毒是保障回用水水质安全必不可少的环节。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、3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5-氢)-呋喃酮(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 μg/L。2000年6月,在洛杉矶的污水处理厂

处理后的回用污水中检测到0.049~0.091 μg/L的NDMA^[2]。NDMA属于强致癌物质,其致癌性远高于三卤甲烷等常规消毒副产物。因此,非常有必要对其在污水中的形成转化以及可能引起的后果加以研究。

1 NDMA基本性质和产生途径

1.1 基本性质

NDMA是一种半挥发性的易溶于水的有机化合物。从20世纪50年代中期到1976年,NDMA作为一种生产液体——火箭燃料的中间体被加工使用。NDMA还能用作橡胶工业中的可塑剂、抗氧化

第一作者:陈 晶,女,1986年生,硕士研究生,主要从事污水处理理论与技术方面的研究。[#] 通讯作者。

^{*}国家自然科学基金资助项目——微污染原水氯化消毒副产物NDMA的生成机制与控制方法(No. 50708066)。

剂及制造润滑剂的添加物。之前,人们对 NDMA 的研究主要集中在食品、橡胶产品中,对其水处理领域的出现缺乏关注。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],在我国广西某肝癌高发区的 14 个饮用水样中有 5 个检测出 NDMA,与文献^[5]报道饮用这些水源的肝癌发病率和死亡率远高于饮用其他水源的结果是一致的。因此,美国环境保护总署将其列为 B2 类化学污染物,其意义为可能致癌的物质^[6]。欧盟则将其列为基因毒性的致癌物质 (ISZW99)^[7]。到现在为止,还没有一个国家和世界性卫生组织对 NDMA 制订统一的官方标准。加拿大安大略省规定了 NDMA 的临时最大质量浓度限值为 9 ng/L^[8],美国加利福尼亚州健康署制订了过渡执行标准为 20 ng/L,之后又将该标准降为 10 ng/L^[9]。2006 年 12 月,美国环境健康危害评估室 (OEHHA) 提出饮用水中 NDMA 的公共健康标准 (PHG) 为 3 ng/L^[10]。

NDMA 的分子结构见图 1。

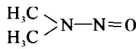


图 1 NDMA 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of NDMA

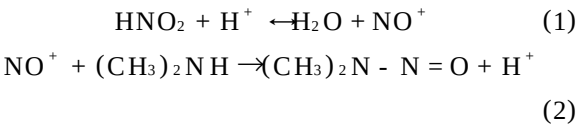
NDMA 的基本物理和化学特性总结见表 1^[10]。

1.2 产生途径

NDMA 的产生途径如下:

- (1) 直接作为工业污染物被排放到环境中。
- (2) 通过亚硝化作用生成 NDMA^[11]。

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))。这个反应在 pH 为 3.4 时发生最快,这是亚硝酸盐质子化(p K_a = 3.35)与 DMA 去质子(p K_a = 10.70)条件平衡的结果。



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^[12],因为它能在口腔中经微生物转化为亚硝酸盐。

虽然亚硝化作用在中性和碱性条件下反应很慢,但有研究表明光化反应^[13]、甲酸^[14]、棕黄酸^[15]在中性条件下能促进亚硝化作用。

(3) 通过不对称二甲基肼(UDMH)的氧化产生 NDMA^[16]588。

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^[17]392。SEDLAK 等对 NDMA 在污水中的前体物的研究表明,在污水中产生的 NDMA 是通过 UDMH 的氧化产生的^[18]。

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^[16]589。这些反应形成了 UDMH(见图 2),迅速被氯胺或其他氧化物氧化成各种产物(见图 3),其中 NDMA 是微量成分,经计算其产率低于 5%。UDMH 的形成速率随着 pH 的升高而加快,但速率仍然较慢,因此是整个反应的限制因素。

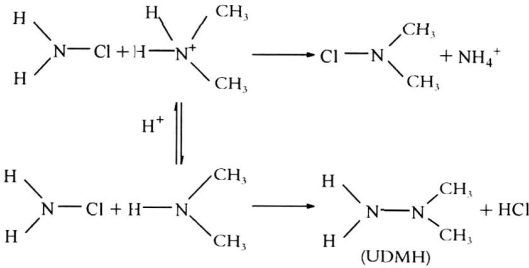


图 2 UDMH 的形成

Fig. 2 NDMA formation via the UDMH pathway: UDMH formation

表 1 NDMA 的基本物理和化学特性
Table 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/ °C	- 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/ °C	154
蒸气压/ Pa(20 °Q)	359.988 3	比重/(g · mL ⁻¹)	1.005 9
亨利常数/(Pa · m ³ · mol ⁻¹)(37 °Q)	0.201 6	lg K _{ow} (辛醇与水的分配系数)	- 0.57

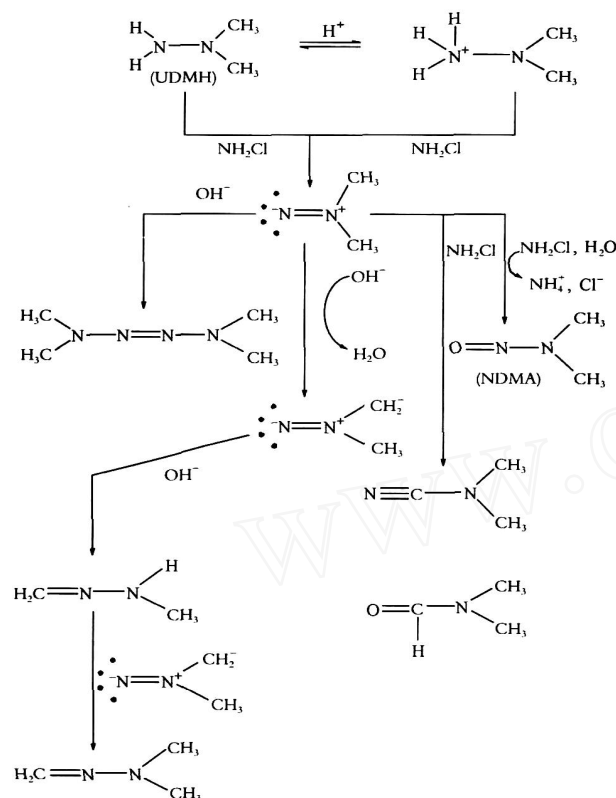


图 3 UDMH 的氧化

Fig. 3 NDMA formation via the UDMH pathway:
UDMH oxidation

2 分析检测方法

传统的 NDMA 的分析检测通常是采用液液萃取和气相色谱—质谱联用 (GC—MS) 或热导检测器的气相色谱法。这些方法的检出限一般为 1 000 ng/L, 难以满足痕量检测的要求。目前, 水中痕量 NDMA 的分析通常包括了萃取/预富集, 在化学电离 (CI) 或者电子电离 (EI) 源下采用 GC—MS—MS 分析或者 GC 与高分辨率质谱 (HRMS) 联用, 可以使检出限降低到 1 ng/L。

美国环境保护总署给出了饮用水中 NDMA 的标准分析方法 (EPA 方法 521)。这个方法基于固相萃取 (SPE) 技术对样品进行预处理: 水样先通过装满活性炭的 SPE 小柱。随后用定量的二氯甲烷对目标分析物进行洗脱, 并加入 NDMA-d₆ 作为内标。将洗脱液经大流量注射器 (LVI) 导入气相色谱—化学电离源—串联质谱法 (GC—CI—MS—MS) 进行定性和定量分析, 该方法的检出限为 0.28 ng/L。由于 EI 源固有的缺陷, 该方法仅仅适用于热稳定挥发性亚硝胺类物质。

ZHAO 等^{[19]7636-7641}提出采用高效液相色谱—正

电喷雾—串联质谱法 (HPLC—ESI (+)—MS—MS) 检测饮用水中包括 NDMA 在内的 9 种亚硝胺类物质, 使用固相萃取法对水样进行浓缩后, 可使方法检出限达到 $0.1 \sim 10.6 \text{ ng/L}$ 。CHARROIS 等^[20]提出使用 3 层填料的 SPE 小柱: 即底层为 LiChro-lut EN; 中间为 Ambersorb572; 顶层为玻璃纤维。每个填充好的 SPE 小柱开始用正己烷和二氯甲烷进行淋洗, 随后用甲醇和水进行活化。添加的 NDMA-d6 标准溶液于水样中, 样品以 $3 \sim 5 \text{ mL/min}$ 的流速通过 SPE 小柱。柱上吸附的分析物用二氯甲烷洗脱, 并用高纯氮气在 40°C 水浴内浓缩洗脱液。在进行液相色谱—串联质谱法 (LC—MS—MS) 分析前加入内标物亚硝二丙胺 (NDPA)-d14 于萃取液中, 1 周内使用 LC—MS—MS 进行分析, 采用正离子化与多反应检测模式。用 NDMA-d6 作为测定回收率的替代标准物, NDPA-d14 作为量化的内标物。这个方法的检测限为 $0.1 \sim 3.1 \text{ ng/L}$, 平均回收率为 63%, 具有较高的灵敏度和选择性, 能检测热稳定和热不稳定的亚硝胺物质。ZHAO 等^{[19]7636-7641}的结果表明, 用多反应检测模式检测目标物质从而得到特征离子, 可对亚硝胺进行定性、定量分析。

值得注意的是,在进行空白试验时,要保证空白试样中所有试剂都不含亚硝胺物质。要做到这一点较难,可使用紫外照射破坏去离子水中的 NDMA 或者购买 HPLC 级别的纯水。

3 污水中 NDMA 的出现情况

有文献报道 NDMA 最早出现于污水处理厂的污泥中。MUMMA 等^[21]在美国 14 个污水处理厂的干化污泥中发现了 0.6~4.5 ng/ mg 的 NDMA 存在。然而直到南部加利福尼亚州的一个报告中提到 NDMA 后,饮用水及污水中的 NDMA 才开始引起环境工作者的注意。

传统的污水处理厂中一般含有较高浓度的 NDMA。污水处理厂进水和一级出水中 NDMA 质量浓度一般在 7~790 ng/L,其中进水的 NDMA 平均质量浓度在 80 ng/L,一级出水的 NDMA 平均质量浓度在 70 ng/L 左右^{[22][34]}。这其中生活污水占据了 NDMA 的很大部分,但其他途径也可能增加 NDMA 负荷,特别是当 NDMA 质量浓度剧增时(如超过 100 ng/L)。制革厂、杀虫剂制造厂、橡胶工业及铸造厂能排放大量含有 NDMA 的污水,这些工业污染源导致了污水处理厂进水可能含有极高浓度

的 NDMA,如美国某些接收电路板(PCB)、硬件制造行业污水的污水处理厂进水含有高达 56 000 ng/L 的 NDMA^{[22]35}。研究人员还发现,当进水和一级出水采集于同一地点时,由于 NDMA 在污水中很少附着在颗粒物上,这两个浓度保持了比较高的一致性^{[22]34}。在调查的 21 个污水处理厂中有 17 个在消毒前二级出水中 NDMA 质量浓度超过 10 ng/L,平均为 46 ng/L。对二级出水的氯化处理能形成 20~100 ng/L 的 NDMA^[23]。在 Whittier Narrows 污水处理厂消毒前,NDMA 质量浓度为 45 ng/L,而氯化消毒后,NDMA 质量浓度则增加至 120 ng/L^{[22]38}。在加入次氯酸盐前,对污水进行硝化去除氨氮能够使形成的 NDMA 浓度降低一个数量级,这与前面所说的 NDMA 形成的 UDMH 中间体的机制相吻合。对于接收二级出水的回用水厂,在微滤前采用氯化消毒来防止膜上微生物的滋生,这一措施导致 NDMA 质量浓度增加了 30~50 ng/L^[24]。

美国调查表明,超过 20 个服务人口数为 25 000~2 000 000 人的生活区使用的地表水源均不同程度地接收污水处理厂出水。最近几年,由于人口的增加及越来越多的污水回用,更多的人使用着污水占主要地位的水源。我国人口众多,水源紧张,这样的情况更为严重,迫切需要进一步调查接收污水处理厂出水的地表水中 NDMA 的浓度。

4 地表水环境中 NDMA 前体物的存在情况

目前,提出的 NDMA 形成机制都是无机含氮物质(如 N_2O_3 、 NH_2Cl)与有机含氮物质发生反应。DMA 被认为是形成 NDMA 最有效的前体物,并且目前发现的其他前体物也都是带二甲基官能团的三级胺。但是这未能完全解释污水处理中 NDMA 的形成情况,特别是污水成分复杂、含有较多含氮物质时,这些含氮物质在消毒过程中都可能是 NDMA 的前体物。到目前为止,污水处理厂出水中 NDMA 前体物的具体结构还不清楚,之前一些研究表明它们通常是由能通过 3 000 u 高精度过滤器的化合物(除了 DMA)组成^[25]。出水中低分子量的有机含氮化合物通常在 0.2~1.0 mg/L (以 N 计)^[26],并且大多数溶解性有机含氮物质能耐受生物降解,在传统的污水处理中难以去除。生活污水是 DMA 最重要的污染源,但其他途径如工业污染源增加了前体物的总浓度。当接收污水处理厂出水的河流用作饮用水源进行氯胺化处理时,很少的污水处理厂出水也

能导致较高浓度的 NDMA 生成。

为了评定 NDMA 的前体物在以污水处理厂出水占主要的地表水中的稳定性,PEHLIVANOGLU-MANTAS 等^[27]对 4 个污水处理厂出水进行了氯化 and 氯胺化处理。研究结果表明,用自由氯消毒的样品比没有用氯消毒或用预先配制的氯胺消毒的样品具有较低的 NDMA 前体物初始浓度(下降了大约 70%)。这可能是由于当自由氯加入污水中时,自由氯迅速与 NDMA 前体物反应生成有机氯胺,而有机氯胺不易与 NH_2Cl 反应生成 NDMA。但是,在氯化出水后的 15 d 观察到 NDMA 前体物的浓度显著增加,这说明降低前体物浓度的反应是可逆的。

5 NDMA 的去除

气提对亨利常数较大的有机物效果较好,而 NDMA 的亨利常数较小,因此气提不能很好地从溶液中去去除 NDMA。NDMA 的相对较低的蒸气压也使得其很难从水体中自然挥发。

5.1 反渗透

NDMA 经反渗透处理的变化较大。水资源再利用协会(WRF)的报告表明,使用人工合成膜对 NDMA 进行处理,去除率大约为 45%~65%^[28]。加利福尼亚州南部一家污水处理厂采用 ESPA2 膜时发现,NDMA 的去除率在 24%~56%^[29]。STEINLE-DARLING 等^[30]研究表明,在去离子水中,使用横向流动,ESPA3 膜对 NDMA 的去除率为 55.8%。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。

5.2 吸附

由于极性官能团的存在,NDMA 是亲水性物质,很难被土壤、活性炭及其他疏水类吸附剂吸附。FLEMING 等^[31]考察了各种吸附剂吸附 NDMA 的能力,发现就吸附容量而言,Amborsorb572(碳质活性炭)相对于 Amborsorb563、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 (K 为吸附容量因子)和 $1/n$ (n 为弗利德里希指数)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 质量浓度大于 50 ng/L 时吸附能力最强。

5.3 紫外照射

由于NDMA为感光性物质,紫外照射是目前常用的去除污水和饮用水中NDMA的方法。NDMA的光解机制见图4。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DMA和亚硝酸盐,副产物包括硝酸盐、甲醛、甲酸盐和甲胺^[32]。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。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3种手段:低压灯发射254 nm的单色光,中压灯发射多色光和使用脉冲系统^{[17]397}。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,采用紫外照射处理相同的水量其费用要高出10倍,因此紫外照射方法去除NDMA可行但不经济。

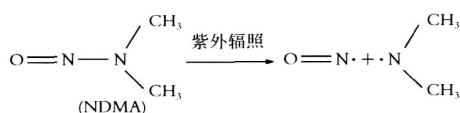


图4 NDMA的光解机制

Fig. 4 Mechanism of NDMA photolysis

6 展 望

污水回用在解决水危机的同时,也对污水处理领域提出了更高的要求。随着仪器开发和检测技术的提高,一些之前未能检测到的潜在危险化学污染物逐渐被认知。以NDMA为代表的新型消毒副产物正得到人们越来越多的关注。但是,有些方面还需要进一步研究:

(1) 目前对NDMA的检测手段步骤繁多、操作复杂,如何快速准确测定水中痕量NDMA及其他亚硝胺类物质需要进一步研究。

(2) 由于目前文献中所提出的生成机制不能完全解释污水中NDMA的存在规律及其变化。而且,NDMA的前体物主要鉴定出DMA,而只有部分NDMA形成可归结于DMA,其他前体物的种类需要鉴定并加以去除。因此,需要进一步研究NDMA的生成机制。

(3) 需要研究出有效可行的NDMA及其前体物的去除方法。虽然紫外照射能较好地去除NDMA,但是成本较高,不能广泛加以应用。当回收污水用

于灌溉时,可通过太阳光直接降解NDMA,其速率需要进一步测定。NDMA的生物降解及其动力学参数也需要进一步讨论,得出其生物降解的可能性。

由NDMA的形成机制可看出,控制NDMA前体物也能控制NDMA的形成,而且这对于饮用水系统有更重要的意义。

在水处理中,NDMA是一种二次污染物,即是由某些含氮化合物与消毒剂反应的产物。目前,氯化过程中能有效阻止NDMA生成的方法有:①硝化作用去除氨氮,阻止氯化消毒过程中氯胺的生成,因为使用自由氯(如次氯酸盐)消毒产生的NDMA要比用氯胺消毒产生的NDMA小得多;②控制NDMA前体物的来源,这其中包括去除以DMA为基质的聚合体,使用过滤和反渗透工艺分别去除附着于颗粒物之上和溶解的NDMA前体物;③降低投氯量和应用替代消毒剂。具体的适用方法要根据污水处理厂的工艺以及出水的用途确定。

参考文献

- [1] RECKHOW D A, SINGER P C, MALCOLN R L. Chlorination of humic materials-by-product formation and chemical interpretations[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(11): 1655-1664.
- [2] 杨炜春. 几种典型有机污染物的环境行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 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] US EPA. N-nitrosodimethylamine CASRN62-75-9[EB/OL]. (2002-12-03). <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/subst/0045.html>.
- [5] 徐文升, 刘宗河, 黎远东, 等. 广西某肝癌高发区食物及饮用水中二甲基亚硝胺的调查[J]. 广西医学, 1995, 17(2): 174-175.
- [6] US EPA. Website[DB/OL]. [2007-08-15]. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nitrosod.html>.
- [7] Dutch Expert Committee. N-nitrosodimethylamine (NDMA), health based calculated occupational cancer risk values[S/OL]. (1999-12-20). <http://www.gr.nl/pdf.php?ID=422>.
- [8] Ontario Ministry of the Environment and Energy. Drinking water protection—larger water works[EB/OL]. (2000-08-26). <http://www.ene.gov.on.ca/envision/WaterReg/Reg-final.pdf>.
- [9] California Department of Health Services. NDMA in California drinking water[EB/OL]. (2002-03-15). <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/history.html>.
- [10] 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]. [2007-08-15]. <http://www.oehha.ca.gov/>.
- [11] MIRVISH S S. Formation of N-nitroso compounds: chemistry, kinetics and in vivo occurrence[J]. Toxicol. Appl. Pharmacol., 1975, 31(3): 325-351.
- [12] SHARPLEY Y D. Nitrosamines: suspects on the trail of

- prime suspect in urban cancer[J]. Science, 1976, 191(4224): 268-270.
- [13] OHTA T, SUZUKI J, IWANO Y, et al. Photochemical nitrosation of dimethylamine in aqueous solution containing nitrite[J]. Chemosphere, 1982, 11(8): 797-801.
- [14] KEEFER L K, ROLLER P P. N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium[J]. Science, 1973, 181(4106): 1245-1247.
- [15] WEERASOORIYA S V R, DISSANAYAKE C B. The enhanced formation of N-nitrosamines in fulvic and mediated environment[J]. Toxicology and Environmental Chemistry, 1989, 25(1): 57-62.
- [16] MITCH W A, SEDLAK D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(4).
- [17] MITCH W A, SHARP J O, TRUSSELL R, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review[J]. Environ. Eng. Sci., 2003, 20(5).
- [18] MITCH W A, GERECKE A C, SEDLAK D L. A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater[J]. Water Res., 2003, 37(15): 3733-3741.
- [19] ZHAO Yuanyuan, BOYD J, STEVE E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(24).
- [20] CHARROIS J W A, AREND M W, FROESE K L, et al. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(18): 4835-4841.
- [21] MUMMA R O, RAUPACH D C, WALDMAN J P, et al. National survey of elements and other constituents in municipal sewage sludges[J]. Arch. Envir. Contam. Toxicol., 1984, 13(1): 75-83.
- [22] SEDLAK D L, DEEB R A, MITCH W A, et al. Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants[J]. Water Environment Research, 2005, 77(1).
- [23] MITCH W A, SEDLAK D L. Factors controlling nitrosamine formation during wastewater chlorination[J]. Water Sci. Technol.: Water Supply, 2002, 2(3): 191-198.
- [24] MITCH W A, OELKER G L, HAWLEY E L, et al. Minimization of NDMA formation during chlorine disinfection of municipal wastewater by application of preformed chloramines[J]. Environ. Eng. Sci., 2005, 22(6): 882-890.
- [25] MITCH W A, SEDLAK D L. Characterization and fate of nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(5): 1445-1454.
- [26] PEHLIVANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. Wastewater-derived dissolved organic nitrogen: analytical methods, characterization and effects: a review[J]. Crit. Rev. Environ. Sci. Tech., 2006, 36(3): 261-285.
- [27] PEHLIVANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. The fate of wastewater-derived NDMA precursors in the aquatic environment[J]. Water Res., 2006, 40(6): 1287-1293.
- [28] SEDLAK D L, KAVANAUGH M. Removal and destruction of NDMA and NDMA precursors during wastewater treatment[R]. Alexandria: Water Reuse Foundation, 2006: 1468-1477.
- [29] PLUMMEE 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.
- [30] STEINLE-DARLING E, MARCO Z, PLUMMEE M H. Evaluating the impacts of membrane type, coating, fouling, chemical properties and water chemistry on reverse osmosis rejection of seven nitrosoalkylamines, including NDMA[J]. Water Res., 2007, 41(17): 3959-3967.
- [31] 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.
- [32] 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.

责任编辑:黄 菁 (修改稿收到日期:2008-07-15)

(上接第 42 页)

相色谱分离中影响分离度较大的柱温、流动相组成、进样量和流速等主要因素进行了研究,明确了流动相组成对分离度影响最显著,其次为流速,另外流动相的组成和进样量的交互作用也有较大影响。优化的液相色谱条件,可使吡蚜酮和临近干扰物质的波峰得到较好的分离。添加回收率的试验结果表明,该方法灵敏度、准确度均达到农药残留检测的要求,可为吡蚜酮在蔬菜及环境中的残留动态研究提供参考。

参考文献

- [1] 何茂华,罗万春,慕立义.防治蚜虫、白粉虱的新颖杀虫剂——吡蚜酮(*Pymetrozine*) [J]. 世界农药, 2002, 24(2): 46-47.
- [2] 朱龙粉,荆卫锋,傅华欣,等.新型高效药剂吡蚜酮防治褐飞虱试验初报[J]. 现代农药, 2007, 6(2): 52-53.
- [3] HARREWIJN P. *Pymetrozine*, a fast-acting and selective inhibitor of aphid feeding, in-situ studies with electronic monitoring of feeding behavior[J]. Pestic. Sci., 1997, 49: 130-140.
- [4] WYSS P. Plant-mediated effects on *Pymetrozine* efficacy against aphids[J]. Pestic. Sci., 1997, 50: 203-210.
- [5] Pest Management Regulatory Agency. *Pymetrozine* (TGA1) endeavor 50WG fulfill 50WG[R]. Canada: Pest Management Regulatory Agency, 2002.
- [6] ZHANG X. Efficient high-performance liquid chromatography with liquid-liquid partition cleanup method for the determination of *Pymetrozine* in tobacco[J]. Annali di Chimica, 2007, 97(5/6): 295-301.
- [7] 刘萍,张进忠.有机磷农药残留检测技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 55-71.

责任编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2008-02-11)