· 综 述 ·

饮用水中消毒副产物 – 卤化酮的生成特性与控制研究进展

徐 倩, 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: 卤化酮 (haloketones) 具有较强的致癌、致畸和致突变性, 是饮用水处理领域颇为关注的一类卤代消毒副产物。这类物质可广泛存在于经消毒后的出厂水中, 其含量仅次于三卤甲烷、卤乙酸和卤代腈, 浓度一般在 ng/L与 μg/L的水平。鉴于卤化酮具有较强的致癌、致畸和致突变性, 是饮用水处理领域颇为关注的一类卤代消毒副产物, 本文对其分类特性、检测方法、生成机理、遗传毒性和致癌性、控制方法等进行了综述, 这对于国内开展该方向的研究具有参考价值。

关 键 词: 饮用水; 卤化酮; 氯化; 氯胺; 消毒副产物

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-3644(2011)01-0101-05

Review on Generation and Control of Haloketones in Drinking Water Treatment

XU Qian, XU Bin, XIA Sheng-ji, GAO Nai-yun, LI Da-peng, TIAN Fu-xiang

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, Tongji University; Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Shanghai 200092, China)

Abstract Haloketones are highly carcinogenic, teratogenic and mutagenic substances, which were recently noted as a new type of by-products from halogen disinfection during drinking water treatment. Haloketones exist widely in disinfected water with concentration from several ng/L to μg/L, being lower only than the substances such as trihalomethane, haloacetic acids and yl halide nitrile. In this paper, haloketones is introduced from the respects of catalog, detection, generation mechanism, genotoxicity-carcinogenicity and control method, which will be helpful for domestic researches in this field.

Keywords Drinking water; haloketones; chlorination; chloramination; DBPs

在饮用水的处理过程中预氧化剂或消毒剂(比如氯气、臭氧、二氧化氯、氯胺、高锰酸钾、高铁酸盐) 与水中的天然有机物、有机污染物、溴化物、碘化物发生反应时, 均可产生一定浓度的消毒副产物[1,2]。在 20世纪 70年代饮用水中首次发现的消毒副产物三卤甲烷 (THMs) 以来[3], 水中浓度稍低的卤乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs)、卤化酮 (HKs)、溴酸盐、MX、亚硝胺又相继在水中被检出[4~7]。据报道, 卤化酮的含量约占所有消毒副产物总含量的 1%左右, 在目前被检出的消毒副产物中, 含量仅次于 THMs, HAAs和 HANs[8]。卤化酮属于挥发性和半挥发性消毒副产物, 其种类主要包括 1, 1-二氯丙酮, 1, 1, 1-三氯丙酮和 1, 3-二氯丙酮等[9,10], 其中 1, 1-二氯丙酮, 1, 1, 1-三氯丙酮等多种卤化酮已经被证实对小白鼠具有较强的致癌性和致突变性[11]。卤化酮在水中溶解性度高, 亲水性强, 生成后难以在常规处理工艺控制。采用氯胺消毒的方式, 在管网中卤化酮的增加量远高于采用自由氯消毒方式, 且随停留时间的延长而增加趋势明显[12]。我国部分城市原水水质普遍较差, 部分地区原水有机物。氨氮含量颇高, 为控制常规氯化消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸等, 而广泛采用氯胺消毒方式, 水中卤化酮危害可能更为严重, 因此卤化酮的研究具有更为现实和深远的意义。

收稿日期: 2010-07-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863)项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目 (50708066); 国家科技重大专项资助项目 (2008ZX07421-002)。

作者简介: 徐 倩 (1987-), 女, 湖北石首人, 同济大学环境学院市政工程专业 2009级在读硕士研究生, 主要研究方向为饮用水消毒副产物生成与控制。

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

1 水中卤化酮消毒副产物的种类和分析方法

1.1 卤化酮消毒副产物的性质和分类

卤化酮主要包括氯丙酮、二氯丙酮、三氯丙酮、四氯丙酮、五氯丙酮、六氯丙酮、溴代丙酮等等。卤化酮的分子结构非常简单，都含有羟基，与其直接相连的C原子上的H分别被Cl和Br取代，几种典型的卤化酮的物理化学性质如表1。

表1 典型的几种卤化酮的物理化学性质

Tab.1 Physical and chemical properties of several typical haloketones

化合物名称	CAS号	分子式	分子量	溶解度 (mg/L, 20℃)	辛醇水分配系数 LogKow	亨利系数 atm-cum/mole (SRC)
氯丙酮 Chloroacetone	78-95-5	C_3H_5ClO	92.5	1.182e+5	0.02	1.689E-5
1,3-二氯丙酮 1,3-Dichloroacetone	534-07-6	$C_3H_4Cl_2O$	127.0	>1e+5	-	-
1,1-二溴丙酮 1,1-Dibromoacetone	816-39-7	$C_3H_4Br_2O$	215.9	1.72e+4	0.38	1.965E-5
1,1,1-三溴丙酮 1,1,1-Trichloroacetone	918-00-3	$C_3H_3Cl_3O$	161.4	7.45e+3	1.12	2.17E-6
1-溴,1,1-三氯丙酮 1-Bromo-1,1-dichloacetone	-	$C_3H_3BrCl_2O$	205.9	3780	1.21	7.09E-7
1,1,1,3-四氯丙酮 1,1,1,3-Tetrachloacetone	16995-35-0	$C_3H_2Cl_4O$	195.9	3077	1.37	2.680E-5
1,1,3,3-四氯丙酮 1,1,3,3-Tetrachloroacetone	632-21-3	$C_3H_2Cl_4O$	195.9	1.32e+4	0.63	1.628E-5
1,1,3,3-四溴丙酮 1,1,3,3-Tetrabromoacetone	22612-89-1	$C_3H_2Br_4O$	373.7	632.5	0.99	1.765E-6
1,1,1,3,3-五氯丙酮 1,1,1,3,3-Pentachloroacetone	1768-31-6	C_3HCl_5O	230.3	1424	1.56	3.958E-5
六氯丙酮 Hexachloroacetone	116-16-5	C_3Cl_6O	264.7	微溶	3.49	-

通过表1数据可以看出，随着与C原子相邻的H被Cl或Br离子取代的增多，水中卤化丙酮的分子量一般在从92.5逐步增加到264.7，其辛醇与水分配系数（K_{ow}）的对数值也同样逐渐增大。较小分子量的卤化丙酮在水中浓度较大，而分子量越大越难溶解于水中。消毒后水中常见的为二氯丙酮、三卤丙酮等化合物，其在水中溶解度普遍高于常规消毒副产物三卤甲烷等。由于简单的卤化丙酮亲水性强，易与水发生迁移，使得它们更容易通过饮用水进入人体。此外，从亨利系数可以分析得出，卤化酮属于较易挥发性的化学物质，因此普遍采用气相色谱法进行定量分析。

1.2 卤化酮消毒副产物的检测方法

目前卤化酮消毒副产物的检测方法主要包括：GC-ECD法和GC-MS法[13]。在样品的预处理方面，目前主要有顶空法（Headspace，HE）、吹扫捕捉法（P&T）、液液萃取法（LLE）等。Nikolaou等对卤化酮消毒副产物的四种检测方法（LLE-GC-ECD、LLE-GC-MS、吹扫补集型GC-MS和顶空型GC-MS法）进行研究比较，结果表明在卤代酮的分析检测中，ECD检测器始终比MS检测器更为灵敏[12]。通过对比发现，除了1,3-二氯丙酮的检测限是LLE-GC-MS低于HE-GC-ECD以外，其余卤代酮的检测明显是HE-GC-ECD最优，且各种卤化酮均具有很好的回收率（75.8%~120%）。尽管LLE-GC-MS的检测限略高于HE-GC-ECD，但是这两种检测方法的回收率在统计学上没有显著区别，鉴于其方便实用，仍然是卤化酮分析的最好预处理方法之一。采用LLE-GC-ECD法测定1,1二氯丙酮、1,3-二氯丙酮和1,1,1-1三氯丙酮的监测限可分别达到0.04、0.07和0.04μg/L。P&T-GC-MS法的检测限明显偏高，且1,3-二氯丙酮回收率较低，而卤代酮在饮用水中检测出的浓度通常小于1μg/L，因此不太适用于卤代酮的痕量分析[14]。

1.3 卤化酮的致毒毒性机理

通过1,1-二氯丙酮和1,3-二氯丙酮对实验中小白鼠的肝毒性研究表明，当1,1-二氯丙酮口服剂量为0.25ml/kg(325mg/kg)时，肝脏血清中的酶含量明显增多，而且对组织分析证明了小白鼠出现傍门静脉坏死基于从血清酶，肝脏谷胱甘肽以及组织病理学说出发，当在1,3-二氯丙酮剂量超过20mg/kg，1,1-二氯丙酮超过65mg/kg时，两者均具有较大的肝脏毒性[10]。在鼠伤寒沙门氏菌组氨酸营养缺陷型菌株TA98、TA100实验中，一些氯化酮，包括1,1-，1,3-，1,1,1-，1,1,3,3-，1,1,1,3,3-，均对其中一种或两种菌株具有直接致突变性[15]，其中饮用水中较为普遍存在的1,1,1-三氯丙酮的致突变性约为1,1-二氯丙酮的25倍。通过SENCAR雌性鼠进行致癌性研究，研究人员得出1,3-二氯丙酮对鼠诱导皮肤肿瘤的结论[16]。

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

2　卤化酮的生成机制与控制

2.1　卤化酮的生成机理

卤化酮主要是丙酮基团的甲基上的氢被卤素取代形成的一类物质，其基本化学反应如式 1所示，丙酮经氯氧化生成 1，1，1-三氯丙酮的机理如下图所示[16]。

$$CH_3COCH_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_2=COHCH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCOCH_3 \quad (1)$$

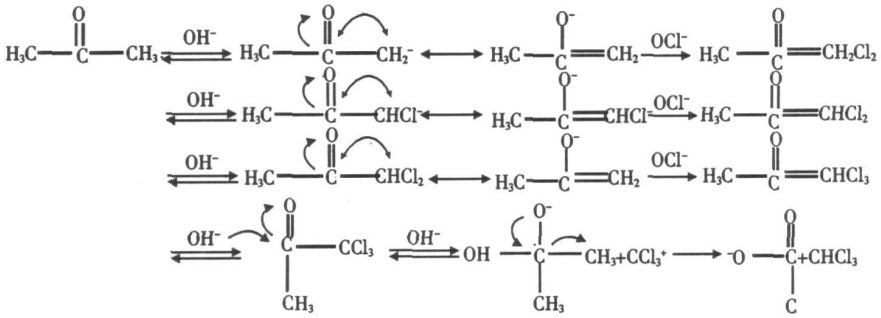

图　丙酮经氯化生成氯代丙酮的机理图

Fig.　The mechanism of formation pathway of chloroacetone during chlorination

由上图中可以看出，在碱性条件下，丙酮中连接羟基的 C能够与和它相邻的 C生成双键，同时羟基中的双键变成单键，然后与次氯酸根发生反应，生成一氯丙酮。在碱性环境下，一氯丙酮自身能够发生反应：C能够与和它相邻的 C生成双键，同时羟基中的双键变成单键，然后继续与次氯酸根反应生成二氯丙酮。接着，在碱性环境下，二氯丙酮发生以上相同的自身反应：C与和它相邻的 C生成双键，羟基中的双键变成单键，然后与次氯酸根反应进一步生成三氯丙酮。三氯丙酮在碱性环境下，C与相邻带氯的 C原子之间的双键被打开，然后进一步发生取代等反应生成三氯甲烷和其他物质。

2.2　水厂出水中卤化酮的含量

当水中氯与大分子有机物发生氧化反应时通常会生成二氯丙酮和三氯丙酮。Howard S Weinberg 和 Stuart W Krasner等[14]对美国的 35个饮用水处理厂出水中多种卤化酮检测，其具体结果总结如表 2所示。

表 2　水厂 A、B出厂水中卤化丙酮的生成量

Tab.2　Haloketone production in effluent water at water plant A and B　　(μg/L)

水　厂	一氯丙酮	二氯丙酮	二溴丙酮	三氯丙酮	一溴二氯丙酮	三溴丙酮	四氯丙酮	四溴丙酮
A	ND	0.35	ND	0.35	0.15	ND	ND	ND
B（4月）	0.5	0.5	ND	2.9	0.25	ND	ND	ND
B（11月）	ND	0.7	ND	0.9	ND	ND	ND	ND

从表 2中可以看出，部分卤化酮例如一氯丙酮、二氯丙酮、三氯丙酮、一溴二氯丙酮可以在水厂出水中检出。在 B水厂的出水中，三氯丙酮（1，1，1-trichloropanone)的含量很高，而使用预氯化消毒之后，4月份三氯丙酮的达到最高。Stevens等人研究发现，在酸性和中性环境，三氯丙酮均能检出，而偏碱性条件下，没有发现三氯丙酮[3]。由于在 B水厂中对原水在春季低 pH 值的情况下进行了长时间的氯化，在出水中可检测到较高浓度的三氯丙酮。在 A、B水厂中也均可检测到了二氯丙酮，其含量在两个水厂出厂水中相差不大。

周鸿等[17]对国内某市 15个以地下水和地表水为水源的自来水厂的消毒副产物进行了详细监测，共检测了三卤甲烷（THMs)、卤乙酸（HAAs)、卤乙腈（HANs)、卤化酮（HKs)等多个指标，其具体结果如表 3所示。

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

表 3 不同水源水厂出水和原水中卤化酮和其他消毒副产物含量

Tab. 3 Concentrations of haloketone and DBPs in raw water and effluent water of plants with different source (μg/L)

消毒副产物	地下水水源水厂出水	地面水水源水厂出水	混水水源水厂出水	水源水
二氯丙酮	0.14	4.04	0.86	0.04
三氯丙酮	0.13	1.20	0.38	0.08
三卤甲烷	2.96	15.80	12.30	–
卤乙酸	3.12	16.70	7.3	–
卤乙腈	0.40	3.13	1.98	–

从表 3中可以看出，HK在水中的含量比三卤甲烷和卤乙酸一般低一个数量级，且略低于卤乙腈的含量。在四种不同水源水厂出水中，地面水水源水厂出水的卤代酮浓度明显高于其余三种，其次是混水水源水厂出水，说明了地面水受人为影响最为严重，存在最多的卤代酮的前体物。在水源中直接检测出一定浓度的二氯丙酮和三氯丙酮，这可能与原水受到一定的污染有关。

2.3 不同消毒条件下卤化酮的浓度

不同消毒条件下卤化酮的生成浓度会有较大不同，表 4列出不同消毒剂组合工艺时卤化酮浓度的变化情况[17]。

表 4 不同水厂工艺下出水卤化酮含量

Tab. 4 Concentrations of haloketones in effluent water for different plants and processes (μg/L)

水厂编号	氯消毒 改为 臭氧－氯消毒	氯胺消毒 改为 臭氧－氯胺消毒	氯消毒 改为 臭氧－氯胺消毒
A厂	+0.2	–	–
B厂	–	+0.14	–0.3
C厂	–	+0.12	–
D厂	+1.0	+0.68	–0.6

从表 4中可以看出臭氧－氯消毒工艺时卤化酮的生成量最高，臭氧－氯胺消毒工艺次之，而臭氧－氯胺消毒工艺时卤化酮的生成量最小，因而水厂可以通过改变不同的消毒工艺及组合方式，来改变卤化酮的生成量，达到控制其生成的效果。

2.4 卤化酮的生成影响因素

DBPs的生成影响因素主要包括：反应时间，pH，温度，消毒剂剂量，溴离子浓度以及前体物性质[18]。1，1，1-三氯丙酮随着 pH 值的增加浓度降低，随着接触时间以及氯的增加，其并浓度不增加，原因归结于当自由氯存在时，三氯丙酮可以发生水解与分解[3]。由于卤化酮能与氯继续发生一些反应，而能够在氯胺消毒中保持稳定，因此在采用自由氯和氯胺消毒时，其生成并不相同。周鸿等对输配水系统中消毒方式对典型的消毒副产物三卤甲烷和卤化酮生成影响效果进行了总结，其主要结果如表 5所示[17]。

表 5 输配水系统中消毒剂对三卤甲烷和卤代酮生成影响

Tab. 5 Impact of disinfectant on formation of THMs and haloketones in distribution system

工 艺	三氯甲烷	一氯丙酮	二氯丙酮	三氯丙酮	四氯丙酮
氯胺消毒	120%	110%	400%	100%	ND
自由氯消毒	200%	100%	20%	10%	50%

从表 5中可以看出，给水管网中消毒剂对三卤甲烷和卤化酮的形成和稳定性有一定的影响。研究发现，当使用氯胺消毒剂时，三卤甲烷、一氯丙酮、三氯丙酮的浓度基本不变，1，1-二氯丙酮的浓度变为出厂水的 4倍，1，1-二氯丙酮在氯胺消毒水中可持续生成和存在；当使用自由氯消毒时，三卤甲烷的浓度明显增加，而一氯丙酮的浓度没有变化，其他卤代酮的浓度有不用程度的减少，其中 1，1，1-三氯丙酮由 7μg/L下降到 0.8μg/L。以上分析可以得知：当采用自由氯时，1，1-二氯丙酮与 1，1，1-三氯丙酮能够与次氯酸直接反应生成三氯甲烷等其它消毒副产物，因而控制水中一定自由氯浓度有可有效减少管网中卤代酮的存在量。

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

3　结论与展望

3.1　卤化酮是一类具有致癌、致畸、致突变的“三致”类饮用水消毒副产物，其在水厂出厂水中的含量仅次于THMs、HAAs和HANs，是今后饮用水安全领域迫切需要关注的水质问题之一。

3.2　卤化酮种类繁多，亲水性强，一经生成在常规工艺中很难有效控制其浓度，因此探索高效的卤代酮前体物与直接去除方法，是目前本领域发展的方向之一。

3.3　饮用水不同的消毒方式对卤代酮的生成量有较大的影响，水厂臭氧－自由氯组合消毒的方式较原有的单独自由氯方式卤化酮增加明显；由于卤化酮可与次氯酸发生反应，因此控制出厂水中自由性余氯的浓度可有效降低管网中卤化酮的存在量。

参考文献:

[1] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water[J]. Water Works Assoc, 1989, 81(8): 41-53.

[2] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide on haloacetic acid speciationresulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. Environ. Sci Technol, 1995, 30(1): 16-24

[3] Anastasia D Nikolaou, Themistokles D. Investigation of the behaviour of haloketones in water samples[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 907-912.

[4] Quimby B D, Delaney M F, Uden P C, et al. Determination of the aqueous chlorina-tion products of humic substances by gas chromatography with microwave emission detection[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(2): 259-263.

[5] Christman R F, Norwood D L, Millington D S, et al. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination[J]. Env Sci Tech, 1983, 17: 625-628

[6] Miller J W, Uden P C. Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances[J]. Envir Sci Technol, 1983, 17(10): 625-628

[7] Diamadopoulos E, Sakellariadis D, Koukouraki E. The effect of humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons in soil[J]. Water Research, 1998, 32(11): 3325-3330

[8] Paul Westerhoff, Heath Mash. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. Journal of Water Supply[J]. Research and Technology—AQUA, 2002, 8(51): 143-155.

[9] Howard S Weinberg, Stuart W Krasner. The occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study[Z]. EPA/600/R-02/068 September 2002

[10] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J], Environ Sci Technol, 2006, 40(23): 7175-7185.

[11] Bull R J, Robinson M. Carcinogenic activity of haloacetonitriles and haloacetone derivatives in the mouse skin and lung. In Water chlorination: Chem. Environ. Impact and Health Effects[J]. Water Res, 1986, 5: 221-227.

[12] Guanghui Hua, David A. Reckhow, Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1667-1678.

[13] Michael J. Plewa, Mark G. Muellner, Susan D Richardson. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(3): 955-961.

[14] Anastasia D Nikolaou, Themistokles D Lekkas, Spyros K, et al. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water[J]. Talanta, 2002, 56(4): 717-726

[15] Richardson S D, Michael J Plewa, Elizabeth D Wagner, 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(1~3): 178-242

[16] Robinson J, Laurie R D, Bull R J. Carcinogenic activity associated with halogenated acetones and acroleins in the mouse skin assay[J]. Cancer letter, 1989, 48(4): 197-203.

[17] 周　鸿, 张晓健. 安全消毒技术研究展望[Z]. 成都: 中国土木工程学会水工程分会给水委员会第八次年会, 2001. 1-6

[18] Xin Yang a, Chii Shang a, Paul Westerhoff b. Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination[J]. Water Research, 2007, 41(6): 1193-1200

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