

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.20.007

## 饮用水中卤代含氮消毒副产物检测及生成研究进展

董露露<sup>1,2</sup>, 姚振兴<sup>2</sup>, 刘 莉<sup>2</sup>, 张天旭<sup>1,2</sup>, 孙韶华<sup>2</sup>, 贾瑞宝<sup>2</sup>

(1. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250101)

**摘 要:** 饮用水中卤代含氮消毒副产物(N-DBPs)是一类具有致癌、致畸、致突变等“三致”特性的消毒副产物。调研总结了世界范围内饮用水中卤代N-DBPs浓度水平及分布情况,汇总分析了卤乙腈、卤代硝基甲烷、卤代乙酰胺等前处理技术以及检测方法,系统比较了三类卤代N-DBPs的主要前体物和生成机制,提出了饮用水中卤代N-DBPs在检测分析与生成控制等方面的未来研究方向。

**关键词:** 饮用水; 卤代含氮消毒副产物; 检测方法; 生成机制

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)20-0044-08

## Research Progress in the Detection and Formation of Halogenated Nitrogenous Disinfection By-products in Drinking Water

DONG Lu-lu<sup>1,2</sup>, YAO Zhen-xing<sup>2</sup>, LIU Li<sup>2</sup>, ZHANG Tian-xu<sup>1,2</sup>, SUN Shao-hua<sup>2</sup>, JIA Rui-bao<sup>2</sup>

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Halogenated nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) in drinking water are a class of disinfection by-products with the characteristics of carcinogenic, teratogenic and mutations. The concentration level and distribution of halogenated N-DBPs in drinking water worldwide is investigated and summarized. The pre-treatment technologies and detection methods of haloacetonitriles, halonitromethanes and haloacetamides are summarized and analyzed. The main precursors and formation mechanism of three kinds of halogenated N-DBPs are systematically compared. The future research direction of halogenated N-DBPs in drinking water in detection analysis and generation control is proposed.

**Key words:** drinking water; halogenated nitrogenous disinfection by-products; detection method; formation mechanism

基金项目: 山东省中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZX20203700001642); 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011406); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME166); 济南市水务科技项目(JNSWKJ202108); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao1968@163.com

为保证饮用水卫生安全,有效减少世界范围内的水传播疾病,化学消毒已广泛用于饮用水处理。然而,化学消毒剂与水体中的天然有机物(NOM)、无机离子以及其他人为污染物发生一系列化学反应,生成了众多消毒副产物(DBPs)。1974年,荷兰科学家 Rook 在氯化消毒后的水中发现三卤甲烷(THMs),自此 DBPs 开始受到关注,目前已发现 800 余种 DBPs<sup>[1]</sup>。

消毒副产物分为含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs),其中 N-DBPs 可分为卤代 N-DBP 和非卤代 N-DBPs<sup>[1]</sup>,卤代 N-DBPs 主要包括卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)和卤代乙酰胺(HAcAms),非卤代 N-DBPs 主要包括亚硝胺[NA,其代表物质为 N-亚硝基二甲胺(NDMA)]。虽然 C-DBPs 在饮用水中的检出率高于 N-DBPs,但是 N-DBPs 比 C-DBPs 具有更强的细胞毒性和基因毒性,对人类健康的危害更严重<sup>[2]</sup>。毒理学研究<sup>[2-3]</sup>显示,常见卤代 N-DBPs 的细胞毒性大小依次为: HAcAms>HNMs>HANs> 卤乙酸(HAAs)>THMs,遗传毒性大小依次为: HAcAms≈HANs>HNMs>HAAs>THMs。在一些国家已对部分卤代 N-DBPs 作出了

明确的限制要求,而在我国还没有相关规定。因此,研究卤代 N-DBPs 对保障饮用水安全具有重要意义。

综述了国内外最新相关研究成果,系统总结了卤代 N-DBPs 的种类及浓度水平分布、检测方法以及生成机制等,明确了卤代 N-DBPs 未来的研究方向。

1 卤代含氮消毒副产物种类及其浓度水平

1.1 卤代含氮消毒副产物种类

常见的卤代 N-DBPs 主要包括 HANs、HNMs 和 HAcAms 等三大类型。三类卤代 N-DBPs 的常见化合物见表 1。其中, HANs 为 α-碳链上有丁腈基团和最多三个卤素原子; HNMs 为 α-碳链上有硝基和最多三个卤素原子; HAcAms 为 α-碳链上有酰胺基和最多三个卤素原子。三类物质中卤素原子常为氯、溴和碘,其中碘代和溴代消毒副产物的细胞毒性和遗传毒性远高于氯代消毒副产物<sup>[2]</sup>。非卤代 N-DBPs 主要为 NAs,包含 NDMA、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二丁胺、N-亚硝基二苯胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶等。

表 1 卤代含氮消毒副产物常见种类

Tab.1 Common species of halogenated nitrogenous disinfection by-products

类别	常见化合物
HANs	氯乙腈(CAN)、二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、溴乙腈(BAN)、二溴乙腈(DBAN)、三溴乙腈(TBAN)、溴氯乙腈(BCAN)、一溴二氯乙腈(BDCAN)、二溴一氯乙腈(DBCAN)、碘乙腈(IAN)
HNMs	一氯硝基甲烷(CNM)、二氯硝基甲烷(DCNM)、三氯硝基甲烷(TCNM)、一溴硝基甲烷(BNM)、二溴硝基甲烷(DBNM)、三溴硝基甲烷(TBNM)、一氯一溴硝基甲烷(CBNM)、二溴一氯硝基甲烷(DBCNM)、一溴二氯硝基甲烷(BDCNM)
HAcAms	氯乙酰胺(CAcAm)、二氯乙酰(DCAcAm)、三氯乙酰胺(TCAcAm)、溴乙酰胺(BAcAm)、二溴乙酰胺(DBAcAm)、溴氯乙酰胺(BCAcAm)、一溴二氯乙酰胺(BDCAcAm)、二溴一氯乙酰胺(DBCAcAm)

1.2 卤代含氮消毒副产物在饮用水中的浓度水平

世界上多个国家和地区的饮用水中均检出了 HANs、HAcAms 和 HNMs,含量在 ng/L 或 μg/L 级别不等<sup>[4-12]</sup>,具体见表 2。

Bond 等<sup>[4]</sup>检测统计了英国 20 个饮用水系统中 7 种 HANs、3 种 HAcAms 和 8 种 HNMs 的含量,调查发现 HANs、HAcAms 和 HNMs 的总浓度最大分别为 12.1、7.0、7.0 μg/L。Ding 等<sup>[5]</sup>采集了 2010 年—2011 年中国 31 座城市中 70 个大规模饮用水处理厂的水样,调查显示 HANs 的总浓度最高为 39.20 μg/L,中位值为 1.11 μg/L,低于美国(3 μg/L)、英国(2.8 μg/L)和韩国(2.34 μg/L); HNMs 中仅 CNM 和 TCNM

被检出,其总浓度最大值为 0.96 μg/L,中位值为 0.05 μg/L,低于美国(1 μg/L)、英国(0.2 μg/L)。Chu 等<sup>[6]</sup>对中国 3 座城市 7 个水处理厂出水中的 13 种 HAcAms 浓度进行了检测,发现其总浓度范围为 0.07~8.20 μg/L,略高于美国(ND~7.4 μg/L)、英国(ND~7.0 μg/L)。从全球多地饮用水调研数据可知, HANs 检出率最高, HAcAms 和 HNMs 次之,三种卤代 N-DBPs 中检出率较高的几种物质分别为 DCAN、DBAN、DCAcAm、DBAcAm 和 TCNM<sup>[12]</sup>。另外,多项研究表明,卤代 N-DBPs 浓度趋势为氯代>溴氯代>溴代-DBPs<sup>[7-8]</sup>。

此外,各学者也关注到非卤代 N-DBPs 中 NAs

在饮用水中的浓度水平。翟家欣等<sup>[9]</sup>调研总结了我国部分地区饮用水中 NAs 浓度水平,发现 NAs 浓度基本在 100 ng/L 以下,高于英国(ND ~ 15.6 ng/L)和日本(ND ~ 10 ng/L)。其中检出频率最高的是 NDMA。

蔡宏铨等<sup>[10]</sup>汇总了我国 347 个原水和 276 个出水 NDMA 浓度数据,检出率分别为 82.4%、67.0%,浓度范围分别为 ND ~ 141 ng/L、ND ~ 67.1 ng/L,第 95 百分位数分别为 51.4、32.1 ng/L。

表 2 世界各国饮用水卤代含氮消毒副产物浓度水平

Tab.2 Levels of halogenated nitrogen disinfection by-products in drinking water worldwide  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

国家	调查地区	水样来源	调查时间	消毒副产物	浓度水平		
					浓度范围	中位值	平均值
中国		饮用水处理厂	2010 年—2011 年	HANs	ND ~ 39.2	1.11	
				HNMs	ND ~ 0.96	0.05	
中国		饮用水处理厂		HAcAms	0.07 ~ 8.2		
中国	深圳	饮用水配水系统	2015 年 1 月—11 月	HANs	ND ~ 6.4	2	2
				HAcAms	0.1 ~ 3.1	1.5	1.6
中国	华东农村地区	饮用水厂出水、管网水	2018 年 3 月—9 月	HANs	0.83 ~ 26.85	3.98	6.5
				TCNM	ND ~ 0.24	0.03	0.05
韩国		饮用水原水	1996 年—1998 年	HANs	ND ~ 22.47	2.34	3.36
				TCNM	ND ~ 4.19		0.46
英国		饮用水处理厂	2011 年 11 月—2012 年 12 月	HANs	ND ~ 12.1	2.8	
				HAcAms	ND ~ 7.0	1.3	
				HNMs	ND ~ 7.0	0.2	
美国		饮用水厂出水	2000 年—2002 年	HANs	ND ~ 14	3	
				HAcAms	ND ~ 7.4	1.4	
				HNMs	ND ~ 10	1	
加拿大	纽芬兰、拉布拉多、魁北克	小型饮用水供水系统	2010 年 9 月—2011 年 10 月	HANs	ND ~ 6.6		2.5
				TCNM	ND ~ 1.2		0.4

1.3 卤代含氮消毒副产物的限值要求

世界不同国家、地区及组织的饮用水水质标准对部分 N-DBPs 的限值作出相关规定<sup>[7]</sup>。针对部分卤代 N-DBPs,世界卫生组织(WHO)对 DCAN 和 DBAN 的限值规定分别为 20 和 70  $\mu\text{g/L}$ 。新加坡和菲律宾同 WHO;韩国和马来西亚对 DCAN 和 DBAN 的限值规定分别为 90 和 100  $\mu\text{g/L}$ ;新西兰对 DCAN 和 DBAN 的限值规定分别为 20 和 80  $\mu\text{g/L}$ ;埃及对 DCAN 和 DBAN 的限值规定分别为 90 和 10  $\mu\text{g/L}$ 。此外,韩国和马来西亚对 TCAN 限值规定分别为 4 和 1  $\mu\text{g/L}$ 。针对部分非卤代 N-DBPs,WHO 对 NDMA 的规定限值为 100 ng/L。我国上海和深圳、新加坡以及澳大利亚同 WHO,而加拿大对 NDMA 的规定限值为 40 ng/L;美国加利福尼亚州和马萨诸塞州对 NDMA 的规定限值为 10 ng/L。

2 卤代含氮消毒副产物的检测方法

饮用水中卤代 N-DBPs 的浓度水平较低,需要经过前处理进行富集浓缩,再与检测仪器联用进行测定。目前,前处理方法主要有吹扫捕集(P&T)、顶

空法(HS)、液液萃取(LLE)、液液微萃取(LLME)、固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)等,仪器检测方法主要有气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)和气相色谱-质谱法(GC-MS)。

2.1 HANs 检测方法

HANs 常见检测方法有 P&T、HS、LLE、LLME 和 SPME 等前处理技术联合 GC-ECD 和 GC-MS<sup>[13-18]</sup>(见表 3)。HANs 的常规测定方法是美国环保署(US EPA)标准方法 US EPA 551.1,该方法采用 LLE 前处理技术,选用甲基叔丁基醚(MTBE)作萃取剂,联合 GC-ECD 检测 HANs。Ma 等<sup>[13]</sup>开发了盐辅助分散液液微萃取(SADLLME)前处理方法,即通过添加少量盐使萃取剂分散在水溶液中而无需添加分散液,与 GC-MS 联用检测饮用水中 7 种 HANs,检出限为 0.4~13.2 ng/L,定量限为 1.2~43.9 ng/L。相比于 LLE,SADLLME 萃取效率和富集倍数更高,且萃取剂消耗更少,对环境友好。Montesinos 等<sup>[14]</sup>建立了 HS-GC-MS 同时检测自来水中 4 种 THMs、6 种 HANs 和 6 种 HNMs,发现该方法对 HANs 的检出限

(30 ~ 150 ng/L) 优于 US EPA 551.1 方法 (30 ~ 500 ng/L)。Kermani 等<sup>[15]</sup>采用自动 HS-SPME-GC-MS 对 4 种 HANs 进行检测,检出限为 2 ~ 130 ng/L,该研

究对 7 种 SPME 纤维涂层进行对比,发现二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷 (DVB/CAR/PDMS) 更适于 HANs 的萃取。

表 3 HANs 的检测方法

Tab.3 Detection methods of HANs

分析物	前处理方法	色谱柱	检测方法
HANs(4 种)	液液萃取 (MTBE)	DB-1/DB-5	GC-ECD (检出限: 30 ~ 40 ng/L)
HANs(9 种)	液液萃取 (MTBE)	ZB-5 MS	GC-MS (检出限: 400 ~ 1 700 ng/L; 回收率: 67% ~ 122%)
HANs(8 种)	液液萃取 (MTBE)	RTX-5	GC-MS (检出限: 2 ~ 100 ng/L; 定量限: 30 ~ 100 ng/L; 回收率: 19% ~ 76%)
HANs(7 种)	盐辅助液液微萃取	RTX-5MS	GC-MS (检出限: 0.4 ~ 13.2 ng/L; 定量限: 1.2 ~ 43.9 ng/L; 回收率: 85.9% ~ 105.1%)
HANs(6 种)	顶空	HP-5 MS	GC-MS (检出限: 30 ~ 150 ng/L)
HANs(8 种)	固相微萃取	DB-5 MS	GC-MS (检出限: 6 ~ 40 ng/L; 定量限: 19.8 ~ 165 ng/L; 回收率: 80.4% ~ 104.7%)
HANs(4 种)	顶空-固相微萃取	RTX-5	GC-MS (检出限: 2 ~ 180 ng/L)

2.2 HNMs 检测方法

HNMs 常见检测方法为 LLE、LLME、SPE、SPME 等前处理技术联合 GC-ECD 或 GC-MS 检测<sup>[14, 16-20]</sup> (见表 4)。HNMs 常采用 US EPA 511.1 方法检测,即 LLE-GC-ECD,与 HANs 一致。Montesinos 等<sup>[14]</sup>在 US EPA 551.1 方法基础上开发了液液微萃取 (MLLE) 前处理方法,使用乙酸乙酯 (ETAC) 代替 MTBE 作为萃取剂,采用大剂量进样 (30  $\mu$ L),联合 GC-MS 检测饮用水中 9 种 HNMs,检出限为 9 ~ 40 ng/L;相比于 LLE,MLLE 具有减少萃取剂的消耗、节约萃取时间且萃取效率更好的优势。Luo 等<sup>[18]</sup>采用 SPME-GC-MS 建立了同时分析 6 种碘代 THMs、8 种 HANs 和 6 种 HNMs 的检测方法,检出限为 6 ~ 50 ng/L,在该研究中对 PDMS、PDMS/DVB、PA、CAR/PDMS

和 DVB/CAR/PDMS 五种 SPME 纤维涂层进行了比较,发现 DVB/CAR/PDMS 可有效萃取 HANs 和 HNMs,回收率为 78.6% ~ 104.7%。HNMs 具有热不稳定性且受热易分解,因此,在 GC-ECD 和 GC-MS 检测分析时进样口温度  $\leq 170$   $^{\circ}$ C。

目前在建立检测方法时多引入减少热降解的进样器。Carter 等<sup>[16]</sup>采用 LLE-GC-MS 同时分析水体中 25 种卤代 N-DBPs (9 种 HANs、9 种 HNMs、7 种 HAcAms),在进样口温度为 160  $^{\circ}$ C 条件下,对 HNMs 的检出限为 0.4 ~ 1.7  $\mu$ g/L;研究还表明,使用程序升温进样器 (PTV) 可减少 HNMs 的降解。Chen 等<sup>[20]</sup>利用常规不分流进样和冷柱 (COC) 进样两种方式对 9 种 HNMs 进行了检测,研究表明 COC 进样可有效减少硝基和溴的丢失。

表 4 HNMs 的检测方法

Tab.4 Detection methods of HNMs

分析物	前处理方法	色谱柱	检测方法
HNMs(9 种)	液液萃取 (MTBE)	ZB-5MS	GC-MS (检出限: 400 ~ 1 700 ng/L; 回收率: 49% ~ 115%)
HNMs(7 种)	液液萃取 (MTBE)	RTX-5	GC-MS (检出限: 8 ~ 100 ng/L; 定量限: 15 ~ 500 ng/L; 回收率: 50% ~ 94%)
HNMs(9 种)	液液微萃取 (ETAC)	SLB-5MS	GC-MS (检出限: 9 ~ 400 ng/L; 回收率: 92.0% ~ 99.0%)
HNMs(9 种)	液液萃取 (MTBE)	DB-5MS	GC-MS (检出限: 60 ~ 900 ng/L; 定量限: 190 ~ 2 870 ng/L; 回收率: 73% ~ 91%)
HNMs(6 种)	顶空	HP-5MS	GC-MS (检出限: 10 ~ 200 ng/L)
HNMs(6 种)	固相萃取	DB-5MS	GC-MS (检出限: 50 ~ 1 000 ng/L; 定量限: 160 ~ 3 180 ng/L; 回收率: 12% ~ 77%)
HNMs(6 种)	固相微萃取	DB-5MS	GC-MS (检出限: 1 ~ 50 ng/L; 定量限: 3.3 ~ 165 ng/L; 回收率: 78.6% ~ 97.5%)

2.3 HAcAms 检测方法

HAcAms 常见检测方法为 LLE、SPE 等前处理技术联合 GC-ECD、GC-MS 或液相色谱-质谱法 (LC-MS)<sup>[6, 16-17, 21-22]</sup> (见表 5)。Cuthbertson 等<sup>[17]</sup>采用多次 LLE 富集浓缩前处理方法,联合 GC-MS 同时检测饮用水中 8 种 HANs、7 种 HNMs 和 13 种 HAcAms 等 51

种 DBPs,其中 13 种 HAcAms 的定量限均为 100 ng/L。Chen 等<sup>[21]</sup>开发了一种快速筛选饮用水和游泳池水样中 5 种 HAcAms 的方法,该方法使用盐辅助液液萃取 (SALLE) 联合 GC-MS 检测,定量限为 0.03 ~ 0.3  $\mu$ g/L。Zhou 等<sup>[22]</sup>建立了一种自动 SPE-GC-ECD 检测饮用水中 10 种 HAcAms 的方法,检出限和测定



下限分别为2~3、5~10 ng/L,在该研究中比较了5种固相萃取小柱(Bond Elut-PPL、Oasis MCX、MAX、HLB和C<sub>18</sub>)对10种HAcAms的萃取效果,最高回收率分别为95%、78%、65%、56%和51%。Chu等<sup>[6]</sup>采用SPE联合液相色谱-三重四极杆质谱(LC-tqMS)

对饮用水中13种HAcAms同时测定分析,该方法检测时间仅需9 min,检出限为7.6~19.7 ng/L。在该研究中对比了Oasis HLB、Oasis MCX、MAX、WCX和WAX五种固相萃取小柱,发现Oasis HLB对13种HAcAms的回收率更好。

表5 HAcAms的检测方法

Tab.5 Detection methods of HAcAms

分析物	前处理方法	色谱柱	检测方法
HAcAms(7种)	液液萃取(MTBE)	ZB-5 MS	GC-MS(检出限:400~1 700 ng/L)
HAcAms(13种)	液液萃取(MTBE)	RTX-5	GC-MS(检出限:8~2 000 ng/L;定量限:100 ng/L;回收率:1%~73%)
HAcAms(5种)	盐辅助液液萃取(ETAC)	DB-5 MS	GC-MS(检出限:10~100 ng/L;定量限:30~300 ng/L;回收率:76%~94%)
HAcAms(10种)	固相萃取	DB-5 MS	GC-ECD(检出限:2~3 ng/L;定量限:5~10 ng/L;回收率:72.4%~108.5%)
HAcAms(13种)	固相萃取	C <sub>18</sub>	HPLC-tqMS(检出限:7.9~19.7 ng/L;定量限:17.2~53.6 ng/L;回收率:62%~92%)

### 3 卤代N-DPBs的前体物及其生成机制

#### 3.1 HANs的前体物及其生成机制

以特定有机物作为HANs前体物模型的研究。水中溶解性有机氮化合物(DON)是HANs的主要前体物,主要有游离氨基酸、核酸中的杂环氮、蛋白质物质等。Yang等<sup>[23]</sup>发现色氨酸、酪氨酸、天冬酰胺和丙氨酸等氯化或氯胺化后会生成较多的DCAN。另外,一些新兴微污染物也是HANs的前体物,Miao等<sup>[24]</sup>发现微塑料氯化后生成了HANs和TCNM。

水体中天然有机物与HANs生成潜能具有相关性。有学者将水体中的NOM按分子质量、亲疏水性分类考察HANs的前驱物特性。研究表明,小分子质量、亲水性溶解性有机物是HANs的重要前体物<sup>[25]</sup>。另外,藻类有机物(AOM)也是HANs的重要前体物。Wang等<sup>[26]</sup>对NOM和AOM进行研究比较,发现AOM有更高的卤代N-DBPs的生成潜力,这是因为NOM主要由腐殖酸和可溶性微生物副产物组成,紫外吸光度高于AOM;而AOM主要由芳香蛋白和可溶性微生物副产物组成,有机氮含量较高。

HANs的形成主要有两个途径<sup>[3]</sup>:一是脱羧途径,即自由氯或氯胺与 $\alpha$ -胺基反应,生成卤乙腈,该卤乙腈的氮主要来源于有机氮化合物;二是醛途径,即氯胺的孤电子对对醛类进行亲核攻击生成氯代氨甲醇,随后经过脱水反应消去HCl形成卤乙腈,其中卤乙腈的氮来源于氯胺消毒剂。Yang等<sup>[27]</sup>研究发现,用<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>Cl对谷氨酸进行氯胺消毒,当氯胺中氮与有机物中氮的比率从0.6升到2时,反应由醛途径向脱羧途径转移,导致腈生成量增加,醛生

成量减少,生成的DCAN由<sup>15</sup>N-DCAN为主变为以<sup>14</sup>N-DCAN为主。

#### 3.2 HAcAms的前体物及其生成机制

选取具体有机物作为HAcAms前体物进行考察。Huang等<sup>[28]</sup>研究发现,天冬氨酸和天冬酰胺在氯化过程中均会形成DCAcAm。另外,一些药物和个人护理产品也是HAcAms的前体物。Ye等<sup>[29]</sup>发现,四环素氯化后生成了DCAcAm。常用的混凝剂也会促进HAcAms的生成。Ding等<sup>[30]</sup>发现,聚丙烯酰胺(PAM)和单体丙烯酰胺(AM)是HAcAms的重要前体物,并指出了AM经氯化或氯胺化反应生成HAcAms的反应途径:一是通过加成和取代反应直接生成HAcAms;二是经一系列反应先生成HANs,后水解生成HAcAms。

另外,学者还对水体中天然有机物进行了研究。Zhang等<sup>[25]</sup>将天然水体中的NOM按分子质量、亲疏水性、极性和带电性分类考察,发现小分子质量、亲水性和带正电的非极性溶解性有机物是HANs和HAcAms的前体物。

HAcAms的生成机理主要包括两个途径<sup>[3]</sup>:一是HANs顺序水解生成;二是不经HANs水解独立生成。Huang等<sup>[28]</sup>对实际饮用水水样、腐殖酸配水以及藻类胞外聚合物配水等水样氯胺化,发现DCAcAm的生成量高于DCAN,这表明DCAcAm可以独立生成。

#### 3.3 HNMs的前体物及其生成机制

在HNMs中,TCNM最先被检出且生成量最大,故对HNMs的机理研究集中于TCNM上。胺类化合

物、硝基化合物、自由态氨基酸和氨基糖等DON是TCNM的主要前体物。Yang等<sup>[23]</sup>发现在氯化 and 氯胺化含氮有机物(包括氨基酸、胺、二肽、嘌呤、嘧啶和吡咯)氯化过程中,色氨酸和丙氨酸产生的TCNM最多,氯胺化过程中,天冬酰胺和酪氨酸产生的TCNM最多。Wang等<sup>[31]</sup>对10种硝基芳香族化合物分别进行氯化 and 氯胺化消毒,发现2-硝基苯酚和3-硝基苯酚是TCNM和DCNM的重要前体物,且TCNM的产率比DCNM高一个数量级。

除了对具体的前体物质探究外,学者利用XAD树脂吸附法和超滤膜技术分别将水中的NOM和AOM分成不同疏水性能和不同相对分子质量的组分进行研究,发现NOM和AOM中小分子类、亲水性有机物是HNMs的重要前体物<sup>[25-26]</sup>。此外,Zhang等<sup>[25]</sup>将太湖、长江和高邮湖水样按极性、带电性分离后分类考察,发现极性、带负电荷的有机物是TCNM的前驱物。

HNMs的生成机理主要有以下几种<sup>[3]</sup>:①在氯消毒过程中,一级胺、氨基酸、核酸等化合物先被氧化生成硝基烷烃化合物,后硝基烷烃被氯逐级取代生成HNMs。②在氯化、氯胺化过程中,亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )生成硝化试剂 $\text{ClNO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4$ ,芳香化合物被硝化试剂硝化,随后氯化使芳香环裂解,生成TCNM;另外, $\text{NO}_2^-$ 存在时促进了HNMs的生成。③中压紫外线(MP-UV)照射将 $\text{NO}_2^-$ 和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )光解生成硝化剂( $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{ONOOH}$ 等)进而硝化有机物形成HNMs。目前,主要以伯胺和氨基酸为前体物研究TCNM的生成机制。

#### 3.4 NAs的前体物及生成机制

NAs是一类具有高毒性的非卤代N-DBPs,也受到了广泛关注。目前,对NAs的研究主要集中在检出频次较高的NDMA。倪建华<sup>[32]</sup>总结了NDMA的主要前体物,主要分为特定化学结构和宏观结构的前体物,其中特定化学结构的前体物包括二甲胺、带二甲胺基团的叔胺(三甲胺、二甲基乙醇胺等)和带二甲胺基团的季胺(聚丙烯酰胺、聚胺、聚二甲基二烯丙基氯化铵等),主要来源于医药及个人护理品、除草剂、农药、轮胎硫化含胺促进剂、混凝剂、助凝剂等,宏观结构的前体物包括NOM、AOM和藻毒素等。

NDMA生成机理主要有以下三个途径<sup>[3,9]</sup>:①亚硝化途径。氯化过程中, $\text{NO}_2^-$ 与游离氯反应生成

$\text{ClNO}_2$ ,促进了高活性亚硝化中间体(如 $\text{N}_2\text{O}_4$ )的生成,之后与胺类物质(如二甲胺)反应生成NDMA。②非对称二甲胂(UDMH)途径。氯胺化过程中有机胺与氯胺反应生成中间产物UDMH,再经氧化反应生成NDMA。③氯代非对称二甲胂(Cl-UDMH)途径。有机胺与二氯胺经亲核取代反应生成Cl-UDMH,与溶解氧反应生成NDMA。

综上所述,水体中NOM是N-DBPs的主要前体物,其中DON的含量与N-DBPs的生成密切相关,一般水中NOM含0.5%~10%(按质量计算)的DON,DON含有蛋白质、氨基酸、氨基糖、酰胺、腈、吡咯、嘌呤和嘧啶等,主要产生于藻类、植物和动物的代谢过程。此外,一些微污染物如药物和个人护理品、水处理药剂及材料等均与N-DBPs的生成密切相关。

#### 4 结语

卤代N-DBPs毒性较强且在饮用水中广泛检出,近年来受到了越来越高的关注,全面总结了三类卤代N-DBPs在国内外饮用水中的浓度水平、检测方法及其前体物和生成机制,可为后续卤代N-DBPs的研究提供一定的参考。未来对卤代N-DBPs的研究可从以下几个方面开展:①研发饮用水中卤代N-DBPs检测技术,优化建立高灵敏度、高选择性的高通量检测方法。②深入探究NOM与卤代N-DBPs的生成关系,进一步明确卤代N-DBPs的前体物特性及生成机制,为建立卤代N-DBPs生成控制技术提供理论基础。③系统调研国内不同流域饮用水中卤代N-DBPs浓度水平,并开展实际浓度水平的毒理学试验,为饮用水中卤代N-DBPs控制标准提供数据基础。④系统调研国内不同流域饮用水中卤代N-DBPs浓度水平和分布特征,基于水质和处理工艺建立卤代N-DBPs预测模型。

#### 参考文献:

- [1] DING S, CHU W H. Recent advances in the analysis of nitrogenous disinfection by-products [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2017, 14:19-27.
- [2] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58(8):64-76.
- [3] 高乃云, 楚文海, 徐斌. 从生成机制谈饮用水中新型

- 消毒副产物的控制策略[J]. 给水排水, 2017, 43(2): 1-5.
- GAO Naiyun, CHU Wenhai, XU Bin. Discussion on control strategy of new disinfection by-products in drinking water from mechanism of formation[J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43 (2) : 1-5 (in Chinese).
- [4] BOND T, TEMPLETON M R, KAMAL N, *et al.* Nitrogenous disinfection byproducts in English drinking water supply systems: occurrence, bromine substitution and correlation analysis[J]. Water Research, 2015, 85: 85-94.
- [5] DING H H, MENG L P, ZHANG H F, *et al.* Occurrence, profiling and prioritization of halogenated disinfection by-products in drinking water of China[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2013, 15 (7):1424.
- [6] CHU W H, GAO N Y, YIN D Q, *et al.* Trace determination of 13 haloacetamides in drinking water using liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1235:178-181.
- [7] 楚文海,肖融,丁顺克,等. 饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5059-5074.
- CHU Wenhai, XIAO Rong, DING Shunke, *et al.* Disinfection by-products in drinking water and their control strategies: a review[J]. Environmental Science, 2021, 42(11):5059-5074 (in Chinese).
- [8] HUANG H, ZHU H H, GAN W H, *et al.* Occurrence of nitrogenous and carbonaceous disinfection byproducts in drinking water distributed in Shenzhen, China [J]. Chemosphere, 2017, 188:257-264.
- [9] 翟家欣,张欣然,杨欣. 新型含氮消毒副产物的生成机制及毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15 (1): 17-33.
- ZHAI Jiaxin, ZHANG Xinran, YANG Xin. Research overview on formation mechanism and toxicity for emerging nitrogenous disinfection byproducts [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15 (1) : 17-33 (in Chinese).
- [10] 蔡宏铨,裴赛峰,张昀,等. 我国城市饮用水中N-亚硝基二甲胺分布水平与健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(11):1231-1236,1243.
- CAI Hongquan, PEI Saifeng, ZHANG Yun, *et al.* Distribution and health risk assessment of N-nitrosodimethylamine in urban drinkingwater in China [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2021, 38 (11) : 1231-1236, 1243 (in Chinese).
- [11] YU Y, MA X, CHEN R Y, *et al.* The occurrence and transformation behaviors of disinfection byproducts in drinking water distribution systems in rural areas of eastern China [J]. Chemosphere, 2019, 228:101-109.
- [12] GUILHERME S, RODRIGUEZ M J. Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems [J]. Chemosphere, 2014, 117(1):425-432.
- [13] MA H L, LI Y, ZHANG H J, *et al.* Salt-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with programmed temperature vaporization gas chromatography-mass spectrometry for the determination of haloacetonitriles in drinking water [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1358:14-19.
- [14] MONTESINOS I, GALLEGO M. Speciation of common volatile halogenated disinfection by-products in tap water under different oxidising agents [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1310:113-120.
- [15] KERMANI F R, TUGULEA A M, HNATIW J, *et al.* Application of automated solid-phase microextraction to determine haloacetonitriles, halo ketones, and chloropicrin in Canadian drinking water [J]. Water Quality Research Journal of Canada, 2013, 48(1):85.
- [16] CARTER R A A, LIEW D S, WEST N, *et al.* Simultaneous analysis of haloacetonitriles, haloacetamides and halonitromethanes in chlorinated waters by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2019, 220:314-323.
- [17] CUTHBERTSON A A, LIBERATORE H K, KIMURA S Y, *et al.* Trace analysis of 61 emerging Br-, Cl-, and I-DBPs: new methods to achieve part-per-trillion quantification in drinking water [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(4): 3058-3068.
- [18] LUO Q, CHEN X C, WEI Z, *et al.* Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1365(1):45-53.
- [19] MONTESINOS I, GALLEGO M. Solvent-minimized

- extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1248:1-8.
- [20] CHEN H, YIN J, ZHU M, *et al.* Cold on-column injection coupled with gas chromatography/mass spectrometry for determining halonitromethanes in drinking water [J]. Analytical Methods, 2016, 8(2): 362-370.
- [21] CHEN T L, TZING S H, DING W H. Rapid screening of haloacetamides in water using salt-assisted liquid-liquid extraction coupled injection-port silylation gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1422:340-344.
- [22] ZHOU R, XU Z F, ZHU J Y, *et al.* Determination of 10 haloacetamides in drinking water by gas chromatography with automated solid phase extraction [J]. Journal of Chromatography B, 2020, 1150:122191.
- [23] YANG X, SHANG C, SHEN Q, *et al.* Nitrogen origins and the role of ozonation in the formation of haloacetonitriles and halonitromethanes in chlorine water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(23):12832-12838.
- [24] MIAO M, LIU J, DOU Y, *et al.* Effects of microplastics on DBPs formation under the chlorination of natural organic matters [J]. Chemosphere, 2022, 296:134067.
- [25] ZHANG S S, LIN T, CHEN H, *et al.* Precursors of typical nitrogenous disinfection byproducts: characteristics, removal, and toxicity formation potential [J]. Science of the Total Environment, 2020, 742: 140566.
- [26] WANG X X, LIU B M, LU M F, *et al.* Characterization of algal organic matter as precursors for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts formation: comparison with natural organic matter [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 282:111951.
- [27] YANG X, FAN C, SHANG C, *et al.* Nitrogenous disinfection byproducts formation and nitrogen origin exploration during chloramination of nitrogenous organic compounds [J]. Water Research, 2010, 44 (9): 2691-702.
- [28] HUANG H, WU Q Y, HU H Y, *et al.* Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters, model organic matters, and wastewater effluents [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(19): 10624-10631.
- [29] YE Z X, SHAO K L, HUANG H, *et al.* Tetracycline antibiotics as precursors of dichloroacetamide and other disinfection byproducts during chlorination and chloramination[J]. Chemosphere, 2020, 270:128628.
- [30] DING S K, CHU W H, BOND T, *et al.* Contribution of amide-based coagulant polyacrylamide as precursors of haloacetamides and other disinfection by-products [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350:356-363.
- [31] WANG J J, LI Z G, HU S Y, *et al.* Formation and influence factors of halonitromethanes in chlorination of nitro-aromatic compounds [J]. Chemosphere, 2021, 278:130497.
- [32] 倪建华. 饮用水中亚硝基二甲胺(NDMA)前体物的研究进展 [J]. 能源与环境, 2019(3):25-26.
- NI Jianhua. Research progress of nitrosodimethylamine (NDMA) precursors in drinking water [J]. Energy and Environment, 2019(3):25-26(in Chinese).

作者简介:董露露(1994- ),女,山西朔州人,硕士在读,研究方向为消毒副产物。

E-mail:1925046233@qq.com

收稿日期:2022-03-30

修回日期:2022-04-15

(编辑:丁彩娟)