

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.10.002

## 亚硝胺前体物来源和解析方法研究进展

李 晓<sup>1</sup>, 叶志伟<sup>2</sup>, 曹梦茹<sup>1,3</sup>, 贝 尔<sup>2</sup>, 邱 玉<sup>2</sup>, 汪 隽<sup>1,2</sup>,  
林朋飞<sup>1</sup>, 陈 超<sup>1,2</sup>

(1. 清华苏州环境创新研究院, 江苏 苏州 215163; 2. 清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 3. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

**摘 要:** 亚硝胺是一类新型消毒副产物(DBPs),主要由氯胺等消毒剂与源水中前体物反应生成。亚硝胺前体物来源广泛、种类复杂,是当前国内外消毒副产物研究领域的前沿热点。综述了亚硝胺前体物的检出情况、主要来源、解析方法,并着重介绍了极性快速分析法(PRAM)。研究表明,PRAM是比经典的树脂分级法更加高效快速的有机物宏观性质解析方法,借助该方法能够获得亚硝胺前体物的基本结构特点,并有助于分析主要水处理工艺对亚硝胺前体物的去除机理。

**关键词:** 亚硝胺; 前体物; 来源; 解析; 极性快速分析方法; 树脂分级法

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)10-0010-07

## Research Progress on the Source and Analysis Method of Nitrosamine Precursors

LI Xiao<sup>1</sup>, YE Zhi-wei<sup>2</sup>, CAO Meng-ru<sup>1,3</sup>, BEI Er<sup>2</sup>, QIU Yu<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>1,2</sup>,  
LIN Peng-fei<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute for Environmental Innovation <Suzhou> Tsinghua, Suzhou 215163, China;  
2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Nitrosamines are a type of emerging disinfection by-products (DBPs), which are mainly formed during the reaction of disinfectants (especially chloramines) with precursors in source waters. The nitrosamine precursors have a wide range of sources and complex types, which has been one of the frontiers and hotspots in the water research filed of disinfection by-products at home and abroad. The occurrence, main sources and characterization methods of nitrosamine precursors were summarized, and the polarity rapid assessment method (PRAM) was introduced in details. The PRAM is a more efficient and rapid method for fractionalizing the bulk organic matter in water according to their polarity and electrical property than the classical resin fractionation method. The basic structure of nitrosamine precursors could be obtained utilizing PRAM as well as their removal mechanism by various water treatment technologies.

基金项目: 山东重点研发计划项目(2020CXGC011406); 国家自然科学基金资助项目(22076091、21777079)

通信作者: 陈超 E-mail: chen\_water@mail.tsinghua.edu.cn

**Key words:** nitrosamine; precursor; source; fractionation and characterization; polarity  
rapid assessment method; resin fractionation

饮用水中消毒副产物(DBPs)是饮用水较为突出的健康风险问题。DBPs 包括有机 DBPs 和无机 DBPs 两大类,后者主要是亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐,前者又可分为含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs)两种。其中,C-DBPs 中研究最多也最为常见的是三卤甲烷和卤乙酸;N-DBPs 浓度比 C-DBPs 小一个数量级,但它们比 C-DBPs 毒性更大<sup>[1]</sup>。研究最多的 N-DBPs 包括亚硝胺、卤代乙腈、卤代硝基甲烷和卤代乙酰胺。

亚硝胺类化合物对人类和哺乳动物具有强致癌性<sup>[2]</sup>。1987年,国际癌症研究机构(IARC)将亚硝胺归类为具有强致癌性的物质;其中,二甲基亚硝胺(NDMA)和二乙基亚硝胺(NDEA)被列为 2A 类致癌物,另有多种亚硝胺被列为 2B 类致癌物。1989年,加拿大安大略省首次在饮用水中检测到 NDMA,随后确定 NDMA 是经过消毒产生的副产物<sup>[3]</sup>。美国、加拿大、英国、德国、西班牙、澳大利亚、日本、韩国等国家的水源水、地表水、管网水和出厂水中均检出亚硝胺。加拿大、美国、澳大利亚、荷兰、韩国等国家和地区将 NDMA 等亚硝胺列入国家和地方饮用水相关标准,限值为 9~100 ng/L。世界卫生组织(WHO)于 2008 年提出了 NDMA 的导则值为 100 ng/L。我国对饮用水中亚硝胺的研究相对较晚,饮用水中 NDMA 等亚硝胺检出率、浓度水平都高于欧美发达国家,其中长江三角洲、珠江三角洲地区因为水源受污染情况较为普遍,亚硝胺风险更为突出<sup>[4]</sup>。上海、深圳、张家口已经将 NDMA 列入地方饮用水标准,限值参照 WHO 定为 100 ng/L。我国在 2023 年 4 月 1 日新实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),对亚硝基二甲胺制定了 100 ng/L 的限量标准。

在给水处理过程中,亚硝胺类消毒副产物是由水源中存在的前体物质与氯胺、氯、二氧化氯和臭氧等消毒剂反应生成,有关反应机理的研究较为深入,但亚硝胺前体物的来源更为复杂,是当前研究的前沿热点。饮用水中亚硝胺前体物来源广、种类杂,已被证实的亚硝胺前体物有 60 多种<sup>[5]</sup>。对亚硝胺前体物的检出情况、来源、亚硝胺前体物解析方

法进行了介绍,并对水质组分分析和水质安全问题进行了展望。

## 1 亚硝胺前体物概况

### 1.1 亚硝胺前体物检测方法

#### 1.1.1 生成潜能测试法

研究人员一般采用生成潜能试验来对样品中的消毒副产物前体物进行总量表征。亚硝胺生成潜能试验最早由 Mitch 等<sup>[6]</sup>建立,并被用于水和废水中亚硝胺前体物总量的表征。其方法原理为投加过量一氯胺至样品中,在 pH=6.8 的条件下接触反应 10 d 后测试样品中亚硝胺的生成量,一氯胺投加前后亚硝胺差值即为亚硝胺生成潜能。后续研究发现,在 pH=8.0 的条件下反应更有利于亚硝胺生成。为了更好地模拟亚硝胺前体物在实际消毒和管网中的生成情况,Krasner 等<sup>[7]</sup>和 Shah 等<sup>[8]</sup>对消毒剂剂量和接触时间进行了优化,通过模拟管网系统(Simulated Distribution System, SDS)试验和统一生成条件(Uniform Formation Condition, UFC)试验,模拟了亚硝胺前体物在实际消毒条件下的亚硝胺生成量。

#### 1.1.2 总亚硝胺测试法

总亚硝胺分析是基于还原性化学发光法测定亚硝酸盐和 S-亚硝基硫醇的一种方法<sup>[9]</sup>。总亚硝胺测试法主要用于量化亚硝酸盐和几类亚硝化物质的总浓度,包括亚硝胺、S-亚硝基硫醇、血液和其他生物基质中的亚硝基血红素。样品前处理分别用氯化汞和磺胺来破坏 S-亚硝基硫醇和亚硝酸盐。在不萃取的情况下,将处理过的样品注入酸性三碘化物还原溶液中,使亚硝胺活化并反应释放 NO,然后用化学荧光信号定量分析生成的 NO 就可以反推亚硝胺类物质的总浓度<sup>[9]</sup>。Kulshrestha 等<sup>[10]</sup>采用总亚硝胺测试法对 6 座水池及其常见水源进行检测,发现 NDMA 平均只占总亚硝胺的 13% (范围 3%~46%)。也有研究发现,包括 NDMA 在内的 9 种常见亚硝胺,在水环境和饮用水中只占总亚硝胺测试结果的 5%~10%<sup>[7]</sup>。

#### 1.1.3 其他有机物综合指标

有些学者对水样中的总有机碳(TOC)、总有机

氮(TON)与亚硝胺生成潜能之间的相关性进行了研究,发现大多结果并不存在线性关系。水中亚硝胺前体物一般含有二烷基胺类结构,分子质量普遍较小,因此准确检测水中的含氮有机组分对研究亚硝胺前体物很有帮助。Chen等<sup>[11]</sup>开发了一种利用电渗析(ED)预处理-真空紫外光解(VUV)技术来分析水中溶解性有机氮(DON)的方法。Chen等<sup>[12]</sup>证明了VUV具有与传统方法相似的回收率和RSDs,但在降低DON方面优于传统方法;通过VUV的DON回收率随着光剂量的增加、pH的降低或DON浓度的降低而增加。朱安邦<sup>[13]</sup>设计了一种预处理工具,将水中的溶解性无机氮(DIN)与DON完全分离,然后将DON等于总溶解性氮(TDN)的方式来测量DON。实验证实,ED预处理过程可以使三种主要DIN(即氨、亚硝酸盐和硝酸盐)的去除率达到99%,并且对一系列不同特征的DON化合物(如尿素、氨基酸、三肽、蛋白质和腐殖质物质)的平均回收率达到88%。

## 1.2 水源水中亚硝胺前体物检出情况

不同类型的水源,其亚硝胺前体物水平也不相同<sup>[4]</sup>。Wang等<sup>[14]</sup>在检测滦河水时发现,NDMA生成潜能(NDMAFP)随着分子质量的降低而增加,分子质量<1 ku的溶解性有机物(DOM)具有更高的NDMAFP,最高达39.6 ng/mgDOC;Ji等<sup>[15]</sup>从新加坡采集了4个水样,二甲胺(DMA)平均含量为0.33 μg/L。刘德财等<sup>[16]</sup>研究珠江河水时发现,NDMAFP平均含量为19.4 ng/L,检出率为100%。Bei<sup>[4]</sup>等对我国44个城市水源水的调研结果显示,NDMAFP平均值为66 ng/L,中位值为24 ng/L,长江三角洲和珠江三角洲地区由于水源受污染情况较为普遍,许多水源地存在亚硝胺前体物浓度较高的问题。

## 2 亚硝胺前体物来源

### 2.1 前体物主要类别

亚硝胺前体物在环境中来源众多,并且存在着复杂的迁移、转化规律。随着检测技术的不断发展,已有大量的NDMA前体物质被检测识别出来。饮用水中亚硝胺前体物主要来源于藻类、天然有机物、溶解性微生物代谢产物、受污水影响的水源水、药物及个人护理品(PPCPs)、农药残留、部分管网材料或组件等<sup>[8]</sup>。水中常见的亚硝胺前体物分类及其水中来源特点如表1所示。

表1 亚硝胺前体物分类及水中来源特点

Tab.1 Classification of nitrosamine precursors and characteristics of their sources in water

类别	代表物	可能来源	存在特点
一级胺	谷氨酸、色氨酸等	动植物腐败、蛋白质分解	普遍存在,亚硝胺转化率极低
二级胺	二甲胺、四氢吡咯	市政污水、工业废水等	具有一定存在性
三级胺	雷尼替丁、美沙酮、三甲胺	工业废水、药品和个人护理品(PPCPs)等	单个物质浓度普遍较低,但种类较多
四级胺	苯扎氯铵	PPCPs等	水中浓度普遍较低
聚胺盐	阴离子交换树脂、Poly-DADMAC	净水药剂和材料	国内使用率较低,主要存在于少数水厂的工艺环节
复合物	成分未知	天然有机物(腐殖质、藻类等);市政污水、工业废水	较为复杂

### 2.2 天然有机物

自然水体中DMA含量极低,不是主要的NDMA前体物,水中更为宏量的天然有机物(NOM)是NDMA的重要前体物。Chen等<sup>[17]</sup>检测表明,美国Iowa River中NDMAFP为112 ng/L,腐殖质贡献了90%,是主要的前体物来源。Li等<sup>[18]</sup>研究发现,铜绿微囊藻胞内有机物的NDMAFP为0.009 6 μg/mgC;胞外有机物的NDMAFP为0.018 9 μg/mgC。

### 2.3 人为污染物

亚硝胺前体物的人为污染源包括生活污水、工业废水、污水厂处理出水、农药、PPCPs等几类。其中,上游污水厂处理出水被认为是饮用水中亚硝胺前体物的主要来源之一,我国上海生活污水厂二级出水中NDMAFP为909~2467 ng/L<sup>[19]</sup>。Qiu等<sup>[19]</sup>发现长江三角洲地区某城市的污水厂出水中NDMAFP和亚硝基吡咯烷生成潜能浓度水平较高,其浓度分别为123~979 ng/L(平均浓度为621 ng/L)和N.D.(未检出)~432 ng/L(平均浓度为194 ng/L),还检出了N.D.~196 ng/L(平均浓度38.4 ng/L)的亚硝基吗啉生成潜能(NMorFP)。

很多工业使用的胺类药剂材料是重要的亚硝胺前体物。Chuang等<sup>[20]</sup>研究表明,金属或电子加工厂的废水中含有210~10990 ng/L的NDMAFP,化妆品和个人护理产品制造厂的废水中含有220 ng/L的NDMAFP。刘德财等<sup>[16]</sup>认为工业废水和养殖废



水的排放是珠江干流河水中亚硝胺及其前体物的主要来源。Chen 等<sup>[21]</sup>发现,NDEA 可能通过废水的排放进入长江,二丁基亚硝胺(NDBA)及其前体可能来源于工业和水产养殖活动,NDMA 及其前体物可能由上述两种来源产生。

含二甲胺官能团的农药如杀菌剂(如双硫胺甲酰)、杀虫剂、除草剂(如二硫代氨基甲酸盐)等,也可能导致 NDMA 的生成。王成坤<sup>[3]</sup>发现敌草隆、杀虫脒、绿麦隆、抗蚜威等农药是亚硝胺的前体物,随着农田排水进入天然水体。

许多含有二甲胺或者二乙胺结构的 PPCPs,如福美锌<sup>[4]</sup>、雷尼替丁、抗敏安、舒马曲坦、扑尔敏、尼扎替丁、地尔硫卓、卡比沙明、四环素等,也是亚硝胺的前体物。不过农药和 PPCPs 在水中的浓度很低,不足以生成较高浓度的亚硝胺<sup>[22]</sup>。四环素和红霉素被明确报道为亚硝胺前体物。四环素在上海黄浦江的浓度范围为 N. D. ~ 36.7 ng/L<sup>[23]</sup>,红霉素的浓度范围为 N. D. ~ 77 ng/L,因而在其消毒过程中生成的 NDMA 十分有限。

## 2.4 供水药剂和材料

供水系统中使用的药剂材料也能释放 NDMA 前体物,也是不可忽视的 NDMA 来源<sup>[7]</sup>,包括聚铵盐絮凝剂、季胺类离子交换树脂和管道橡胶圈等。美国不少水厂的 NDMA 主要来源是使用的聚铵盐絮凝剂,但这些絮凝剂在我国水厂较少直接用于净水环节,常用于污泥脱水等非净水环节。Najm 等<sup>[24]</sup>研究发现含二甲基一乙基季铵盐、三甲基季铵盐的树脂在与消毒剂反应后可以生成 NDMA,含三乙基季铵盐和三丙基季铵盐的树脂可能是 NDEA 和二丙基亚硝胺(NDPA)的前体物。Park 等<sup>[25]</sup>发现聚氯醇二甲胺(PA)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PD)两种絮凝剂与氯胺反应时都会生成 NDMA,PA 比 PD 有更大的 NDMA 生成潜能,两种聚合物的 NDMA 生成量与聚合物降解量及 DMA 释放量均存在较大关系。Najm 等<sup>[24]</sup>也发现氯化消毒管网水与带胺基的树脂接触时也会生成 NDMA。储水罐新换橡胶垫圈后,水中除了检测出 NDMA,还检测出了亚硝基哌啶(NPIP)。

## 2.5 微生物代谢

在饮用水系统中,氨基酸中的氨基在氯胺或次氯酸钠的作用下,能够生成一氯代有机氯胺和二氯代有机氯胺,经过进一步的“醛类途径”“脱羧途径”

生成卤乙腈、卤代酰胺、卤代硝基甲烷等含氮消毒副产物。王成坤<sup>[3]</sup>对 19 种氨基酸进行消毒后的结果表明,氨基酸基本上不会与氯胺反应生成亚硝胺。不过,深入的研究表明,氨基酸经微生物代谢培养后能够释放较高浓度的亚硝胺前体物,是一种新的亚硝胺前体物来源<sup>[4-5]</sup>。王钰芳<sup>[26]</sup>研究发现,实际水源水中亚硝胺前体物除直接来源于生活污水、工农业废水外,还来源于经过微生物合成代谢而生成前体物的物质;微生物能利用水中蛋白质等有机物释放出氨基酸类有机物质和易降解的胺类物质,其中部分为亚硝胺前体物。Bei 等<sup>[4]</sup>发现长江三角洲和珠江三角洲地区的水源水在微生物培养过程中其 NDMAFP 浓度存在先升高后降低的趋势。研究表明,微生物代谢水中含氮物质会导致前体物释放。

## 3 亚硝胺前体物解析方法

由于亚硝胺前体物成分多样,来源复杂,同时浓度很低,一般为 ng/L 量级,因此具有高灵敏度和选择性的解析方法(或称分级方法)是研究亚硝胺前体物的重要工具。

### 3.1 经典树脂分级法

树脂富集分级法创立于 20 世纪 70 年代,利用 XAD-8 树脂和阴阳离子交换树脂将水中的有机物分为亲水性酸、亲水性碱、亲水中性组分、疏水性酸、疏水性碱和疏水中性组分六类。不过,不同研究报道的采用树脂分级法得到的亚硝胺前体物解析信息较为混乱,结论不统一。Chen 等<sup>[27]</sup>用树脂富集分级法将美国爱荷华河水中的 DOM 分成 6 组分,分别为酸、碱、中性的亲水组分和疏水组分。其中,单位质量亲水碱性组分的 NDMAFP 浓度最高,达到 77.5 ng/mgDOC,但由于疏水性组分在水体有机物中的占比高达 72%,因而,疏水组分对 NDMA 的总贡献更大。Wang 等<sup>[14]</sup>使用简化的树脂分级法,只使用 XAD-8、XAD-4 树脂和不同的洗脱剂将某水源水中的有机物分为疏水性、偏亲水性和亲水性有机物,测试发现亲水性和偏亲水性有机物组分对 NDMAFP 的贡献更大。

虽然树脂富集分级法是分离水环境中不同亲疏水性 NOM 最常用的方法<sup>[28]</sup>,但存在一些缺点,主要包括:树脂结构容易受到破坏,吸附效果不稳定;富集、洗脱有机物需要调节 pH,可能会改变有机物

性质,并且需要使用有机溶剂进行洗脱,可能带入有机物;预处理复杂,纯化时间长,耗费大量有机溶剂;对亚硝胺前体物缺乏针对性,难以高效分离解析;水样过柱时间久、回收率低、误差较大等。

### 3.2 极性快速分析法

极性快速分析法(PRAM)通过对吸附前后水样中有机物浓度的差值计算,得出吸附在不同种类固相萃取小柱上的有机物质量来定量描述水中有机物组分的分布情况。极性快速分析法中用不同碳链长度的饱和烷烃吸附剂(C2、C8、C18)来截留非极性有机成分;用具有不同官能团的极性吸附剂(氰基CN、硅胶Silica、二醇基Diol)来吸附极性有机组分;用强阳离子交换材料(SCX)来结合水中带正电的有机物;用不同强弱的阴离子交换材料(弱阴离子交换NH<sub>2</sub>、强阴离子交换SAX)来结合水中带负电的有机物。PRAM的作用原理如图1所示。

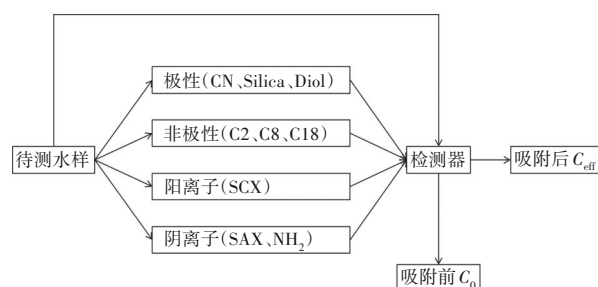


图1 极性快速分析法作用原理

Fig.1 Principle of polarity rapid assessment method

Chen等<sup>[27]</sup>首次将PRAM用于NDMA前体物的宏观性质解析上。通过比较各种商品级固相萃取小柱填料,最终发现非极性十八烷固相萃取小柱(C18)和强阳离子交换固相萃取小柱(SCX)对亚硝胺前体物有很好的针对性。水样经过C18和SCX处理后,其中的有机物被分成正电、中性和负电以及极性和非极性部分。结果表明,水源水和污水中的亚硝胺前体物普遍具有正电性和非极性的通用结构特征(既可被SCX富集,也可被C18富集)。

Liao等<sup>[29-30]</sup>采用该方法进行了某湖泊水源水中亚硝胺前体物的解析研究。解析结果表明,正电性有机组分(SCX吸附)仅包含5%的DOC,却贡献了60%的亚硝胺前体物,其单位质量的亚硝胺生成潜能分别高达2 000 ngNDMAFP/mgDOC和1 000 ngNDEAFP/mgDOC,是有机物平均水平的40~50倍;非极性部分(C18吸附)占DOC的31%,贡献了

NDMAFP的60%,高出极性组分不少。在对亚硝胺前体物选择分离的研究中,极性快速分析法比经典树脂分级法具有更高的选择性。极性快速分析法还有助于了解不同水处理工艺对NDMA前体物的去除机理:其中,常规的混凝-沉淀-过滤工艺对亚硝胺前体物的去除率不足20%,且没有选择性;活性炭吸附对各种前体物组分都有很好的去除效果,特别是对非极性前体物的去除率高达80%以上;生物降解对正电性前体物组分的去除率高达90%,对中性前体物去除率不足50%;臭氧氧化可去除40%以上的非极性前体物,但会将其部分转化为极性前体物。

无论是在有机物组分的解析还是亚硝胺前体物的识别上,极性快速分析法都有独特的优势。该方法需水量小,分析时间短,操作简便,可开展平行性测试且误差低,有望成为一种通用的有机物解析方法。

### 3.3 分子质量分级法

分子质量分级法是一种根据分子质量大小对有机物组分进行分级的方法,主要包括超滤膜法和凝胶排斥色谱(SEC)法。其中超滤膜法是主要的有机物分子质量分析方法,超滤膜分离可提供直接适用于实际水处理的信息,但定量分析分子大小时应慎重考虑。SEC法是利用凝胶色谱柱的分子筛机制将水中分子质量不同的分子进行分离的一种液相色谱技术。SEC法可以追踪特定范围分子质量的有机物在不同饮用水处理工艺中的去除效果,也可以反过来分析水处理工艺对不同分子质量有机物的去除特性,以达到预测DBP的生成等目的。场流分离法(FFF)能够连续、高精度地分离分子尺寸为1 nm~100 μm的聚合物、生物大分子、纳米粒子和凝胶颗粒<sup>[31]</sup>。该技术的优点在于能够利用流体动力学,对不同尺寸物质进行高精度、连续不断的分离,而缺点则在于待分离物质与半透膜的相互作用可能会导致有机物流失<sup>[28]</sup>。

Zhou等<sup>[32]</sup>发现分子质量<1 ku和分子质量>100 ku的有机物具有较高的NDMAFP贡献比例,其生成潜能分别为44~47 μg/mgC和16~27 μg/mgC;Chen等<sup>[27]</sup>研究发现,污水中具有较高亚硝胺前体物贡献比例的是分子质量<1 ku和分子质量>10 ku的部分。Kristiana等<sup>[33]</sup>证实了地表水中亚硝胺前体物主要是分子质量<2.5 ku的部分。

## 4 结论

亚硝胺类新型消毒副产物对饮水健康构成较大影响,了解亚硝胺前体物的来源和特性对控制亚硝胺十分重要。基于极性快速分析法的亚硝胺前体物解析方法,不仅可以识别有机物的组成成分,在宏观程度上分析水中成分,还可以确定水样有机物中亚硝胺前体物的贡献率,以便更好地分析水质信息,保障水质安全。

## 参考文献:

- [1] DING S K, CHU W H, BOND T, *et al.* Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetonitriles, and haloacetamides from the chlor(am)ination of acetaminophen [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 112-119.
- [2] 李士翔. 基于阳离子交换的水中亚硝胺前体物去除和识别技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2018: 126-128.
- LI Shixiang. Research on the Removal and Recognition Technology of Nitrosamine Precursors in Water Based on Cation Exchange [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018: 126-128 (in Chinese).
- [3] 王成坤. 饮用水中亚硝胺消毒副产物的分布、生成与控制技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2012: 117-118, 123.
- WANG Chengkun. Research on the Distribution, Generation and Control Technology of Nitrosamine Disinfection By-products in Drinking Water [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012: 117-118, 123 (in Chinese).
- [4] BEI E, SHU Y Y, LI S X, *et al.* Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China [J]. *Water Research*, 2016, 98: 168-175.
- [5] 贝尔. 水源水中亚硝胺消毒副产物前体物分布及微生物来源研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- BEI Er. Distribution of Nitrosamine Disinfection By-product Precursors and Microbial Sources in Water Source Water [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016 (in Chinese).
- [6] MITCH W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (4): 588-595.
- [7] KRASNER S W, MITCH W A, MCCURRY D L, *et al.* Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review [J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4433-4450.
- [8] SHAH A D, KRASNER S W, LEE C F T, *et al.* Trade-offs in disinfection byproduct formation associated with precursor preoxidation for control of N-nitrosodimethylamine formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4809-4818.
- [9] DAI N, SHAH A D, HU L H, *et al.* Measurement of nitrosamine and nitramine formation from NO<sub>x</sub> reactions with amines during amine-based carbon dioxide capture for postcombustion carbon sequestration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (17): 9793-9801.
- [10] KULSHRESTHA P, MCKINSTRY K C, FERNANDEZ B O, *et al.* Application of an optimized total N-nitrosamine (TONO) assay to pools: placing N-nitrosodimethylamine (NDMA) determinations into perspective [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3369-3375.
- [11] CHEN B Y, KIM Y, WESTERHOFF P. Occurrence and treatment of wastewater-derived organic nitrogen [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4641-4650.
- [12] CHEN Y, WANG J L, CHEN B Y, *et al.* A green and robust method to measure nanomolar dissolved organic nitrogen (DON) by vacuum ultraviolet [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 57-63.
- [13] 朱安邦. 基于电渗析预处理测量水体中有机氮研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- ZHU Anbang. Research on the Measurement of Organic Nitrogen in Water Based on Electrodialysis Pretreatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [14] WANG C K, ZHANG X J, WANG J, *et al.* Effects of organic fractions on the formation and control of N-nitrosamine precursors during conventional drinking water treatment processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 449: 295-301.
- [15] JI Y, GUO R, LEE S F, *et al.* Rapid determination of trace level N-nitrosamine precursors in secondary-treated wastewater by using two dimensional-ion chromatography [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 452-458.
- [16] 刘德财, 陈英杰, 曾鸿鹄, 等. 珠江河水中 N-亚硝胺生成潜能及其前体物来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 1111-1119.



- LIU Decai, CHEN Yingjie, ZENG Honghu, *et al.* Formation potential of N-nitrosamines and their source analysis in Pearl River water[J]. Environmental Science Research, 2021, 34(5): 1111–1119 (in Chinese).
- [17] CHEN Z, VALENTINE R. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from humic substances in natural water [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 6059–6065.
- [18] LI L, GAO N Y, DENG Y, *et al.* Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystic aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds [J]. Water Research, 2012, 46 (4) : 1233–1240.
- [19] QIU Y, BEI E, LI X, *et al.* Quantitative analysis of source and fate of N-nitrosamines and their precursors in an urban water system in east China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125700.
- [20] CHUANG Y H, SHABANI F, MUNOZ J, *et al.* Comparing industrial and domestic discharges as sources of N-nitrosamines and their chloramine or ozone-reactive precursors [J]. Environment Science, 2019, 5 (4) : 726–736.
- [21] CHEN Y J, CHEN W W, HUANG H F, *et al.* Occurrence of N-nitrosamines and their precursors in the middle and lower reaches of Yangtze River water[J]. Environmental Research, 2021, 195: 110673.
- [22] SHEN R Q, ANDREWS S A. Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection [J]. Water Research, 2011, 45: 944–952.
- [23] JIANG L, HU X L, YIN D Q, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2011, 82(6): 822–828.
- [24] NAJM I, TRUSSELL R R. NDMA formation in water & wastewater [J]. Journal of American Water Works Association, 2001, 93(2): 92–99.
- [25] PARK S H, WEI S T, MIZAIKOFF B, *et al.* Degradation of amine-based water treatment polymers during chloramination as N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5): 1360–1366.
- [26] 王钰芳. 实际水源水中亚硝胺前体物的微生物转化规律研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- WANG Yufang. Study on the Microbial Transformation Law of Nitrosamine Precursors in Actual Source Water [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019 (in Chinese).
- [27] CHEN C, LEAVEY S, KRASNER S W, *et al.* Applying polarity rapid assessment method and ultrafiltration to characterize NDMA precursors in wastewater effluents [J]. Water Research, 2014, 57: 115–126.
- [28] 王钰, 易滢佳, 史俊, 等. 饮用水中天然有机物的分析与表征方法[J]. 净水技术, 2021, 40(1): 5–12, 36.
- WANG Yu, YI Yingjia, SHI Jun, *et al.* Analysis and characterization methods of natural organic compounds in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1): 5–12, 36 (in Chinese).
- [29] LIAO X B, BEI E, LI S X. Applying the polarity rapid assessment method to characterize nitrosamine precursors and to understand their removal by drinking water treatment processes [J]. Water Research, 2015, 87(15): 292–298.
- [30] 廖晓斌. 某湖泊水中亚硝胺类消毒副产物前体物及其去除特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 96.
- LIAO Xiaobin. Precursors of Nitrosamine Disinfection By-products in a Lake Water and Their Removal Characteristics [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 96 (in Chinese).
- [31] 孙凯, 张笑颜, 李哲煜, 等. 场流分离的发展及在环境领域中的应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015, 47 (6): 38–44.
- SUN Kai, ZHANG Xiaoyan, LI Zheyu, *et al.* Field-flow fractionation: fundamental advances and applications in the environment [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(6): 38–44 (in Chinese).
- [32] ZHOU S Q, ZHU S M, SHAO Y S, *et al.* Characteristics of C-, N-DBPs formation from algal organic matter: role of molecular weight fractions and impacts of pre-ozonation [J]. Water Research, 2015, 72: 381–390.
- [33] KRISTIANA I, TAN J, JOLL C A, *et al.* Formation of N-nitrosamines from chlorination and chloramination of molecular weight fractions of natural organic matter [J]. Water Research, 2013, 47(2): 535–546.

作者简介: 李晓(1994–), 男, 山东济南人, 博士研究生, 主要研究方向为水消毒与消毒副产物。

E-mail: 605781651@qq.com

收稿日期: 2021-09-17

修回日期: 2023-04-16

(编辑: 丁彩娟)