

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.12.002

卤化海因类消毒剂研究进展

李海昕¹, 丁顺克², 楚文海¹

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 近年来,卤化海因作为一类新型卤素消毒剂受到关注,其主要包含二氯海因、二溴海因和溴氯海因三种物质,它们具有强氧化性和长效缓释特性,表现出与氯消毒剂相当甚至高于氯消毒剂的消毒效果,对病毒、细菌、真菌和芽孢等多种病原微生物均有很好的灭活作用。但是目前对卤化海因的研究尚不系统全面。综述了卤化海因对工业废水、娱乐用水、水产养殖和食品生鲜中常见菌种的消毒效能,卤化海因的消毒机制以及影响因素;评估了卤化海因的消毒副产物生成潜力和毒性风险;总结了卤化海因目前研究中存在的问题,并就消毒机制研究不完善、消毒副产物生成特性不明确、消毒副产物及卤化海因本身毒性风险不明确等方面提出了研究展望。

关键词: 卤化海因; 消毒; 消毒副产物; 毒性风险

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)12-0007-11

Research Progress of Halogenated Hydantoins Disinfectants

LI Hai-xin¹, DING Shun-ke², CHU Wen-hai¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Halogenated hydantoins, a new type of halogen disinfectants, are gaining increasing attention. Halogenated hydantoins include 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin, 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin, and 1-bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydantoin. They exhibit strong oxidizing power and long-lasting slow-release characteristics, showing comparable or even superior disinfection efficiency compared with chlorine-based disinfectants. They are effective against a wide range of pathogenic microorganisms, including viruses, bacteria, fungi, and spores. However, research on halogenated hydantoins remains insufficiently systematic or comprehensive. This paper reviews the disinfection efficacy against common microbial species found in industrial wastewater, recreational water, aquaculture, and fresh food products. It also discusses their disinfection mechanisms and influencing factors, while evaluating the potential for disinfection by-product formation and associated toxicity risks. The paper summarizes the current research issues concerning halogenated hydantoins, and concludes by offering an outlook on future research directions, highlighting the need for further investigation into the disinfection mechanisms, the characteristics of disinfection by-products, and the toxic risks of both the by-products and the halogenated hydantoins.

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(52325001)

通信作者: 楚文海 E-mail: 1world1water@tongji.edu.cn

Key words: halogenated hydantoin; disinfection; disinfection by-products; toxic risk

1 研究背景

对城市水体(如饮用水、生活污水、工业废水)进行消毒是消除水中病原微生物,防止通过水体传播疾病的重要手段。传统的氯消毒剂如次氯酸钠(NaClO),通过水解产生的活性消毒物质次氯酸(HClO)起到杀菌作用,价格低廉,高效广谱,目前仍是我国99.5%以上水厂的主流消毒剂^[1]。然而,氯消毒剂在使用过程中会产生刺鼻气味,并与水中的有机物发生反应生成三卤甲烷和卤乙酸等有害消毒副产物(DBPs)^[2],引发内分泌紊乱并产生致畸、致癌、致突变的“三致”效应,对生态环境以及人体健康构成一定的威胁,近年来引发了各国的广泛关注^[3]。随着对传统氯消毒工艺产生DBPs研究的不断深入,二氧化氯(ClO_2)作为 NaClO 的替代消毒剂逐渐得到重视。尽管 ClO_2 在一定程度上克服了 NaClO 消毒生成DBPs的缺点,且消毒效果受pH的影响较小,但常温下 ClO_2 极不稳定,气体易爆,必须在现场生产使用,成本高昂。

各国对新型消毒剂的研究从未停止,卤化海因是一类新型有机卤素消毒剂,由含有甲基取代基的五元氮杂环化合物5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)衍生而来,包含二氯海因(1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲,DCDMH)、溴氯海因(1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲,BCDMH)及二溴海因(1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲,DBDMH)三种消毒剂。市面上出售的卤化海因通常为泡腾片剂,化学性质稳定,溶于水后不产生刺鼻气味,可以长时间储存,方便运输,大大简化了消毒剂的投加流程,克服了传统氯消毒剂运输和储存困难的问题^[4]。卤化海因依靠水解产生的活性消毒物质次卤酸杀菌^[5-6],氧化能力强,具有广谱杀菌能力,可以有效灭活各种病原微生物如细菌、病毒、真菌、芽孢等,同时还具有良好的缓释性,可以长时间维持杀菌效果^[4,7-8]。近年来,卤化海因作为消毒剂在美国、欧洲、英国、加拿大和日本等国家和地区得到了广泛的应用。我国《含溴消毒剂卫生要求》(GB/T 26370—2020)规定含溴消毒剂BCDMH和DBDMH适用于游泳池水、污水、普通物体表面和疫源地消毒。因其强氧化性,卤化海因在国内外也被应用于水产养殖水的消毒,可以有效控制水生

物传染性疾病的暴发,抑制病原微生物的传播。

尽管卤化海因在我国泳池水和水产养殖水消毒中已经得到广泛应用,但现有研究对卤化海因的关注较少,仅有部分文献对卤化海因的消毒效果及DBPs生成情况进行了研究。卤化海因最初被用于工业冷却水消毒,表现出了良好的军团菌杀菌性能。随后卤化海因对城市水系统中常见菌种如大肠杆菌、粪大肠菌、铜绿假单胞菌等的杀菌性能也得到了证实,在相同的实验条件下表现出了与氯消毒剂相当甚至优于氯消毒剂的消毒效果^[4,9]。在食品消毒及工业废水消毒领域,卤化海因凭借其长效缓释特性及次溴酸(HBrO)的强氧化性能够满足高强度的消毒需求,可以在短时间内有效杀灭生鲜食品中的李斯特菌、沙门氏菌、肠沙门氏菌等常见菌种,并被证明会更少导致食品的细菌抗药性^[7]。然而,卤化海因在使用过程中的DBPs风险及毒性效应不容忽视。卤化海因可能产生与传统氯消毒剂相当的DBPs水平,其中高毒性溴代消毒副产物(Br-DBPs)是卤化海因消毒水中主要的DBPs种类,且含氮消毒副产物(N-DBPs)浓度显著高于氯消毒水。研究^[10-13]表明, Br-DBPs 和 N-DBPs 具有更高的细胞毒性和基因毒性。此外,卤化海因本身也可能存在接触毒性风险,引发游泳者的接触性皮炎,给水体的安全性带来更大的挑战。

基于目前的研究成果,对卤化海因的消毒机制、消毒效能、DBPs的生成特性及其毒性风险进行综述,同时对目前研究中的不足进行总结和展望,指出未来研究中应关注的方向。

2 卤化海因的基本物理化学性质

卤化海因是一类新型的有机卤素消毒剂,由于其含有N-卤素键,是消毒过程中的主要作用位点,具有卤胺类消毒剂的特性,因此也被认为是一种N-卤胺类消毒剂。该类消毒剂皆为白色或微黄色的结晶或结晶粉末,活性卤素含量高,无特殊气味,具有很强的稳定性,在固体状态下卤化海因的氧化性强度随时间的变化几乎可以忽略不计^[4]。目前,市面上常见的卤化海因多以泡腾片剂出售,便于运输和储存。卤化海因基本性质见表1。

卤化海因微溶于水,25℃时BCDMH在水中的

溶解度仅为0.15%,且在水中的反应相当缓慢,25.5 mg的BCDMH在1 L水中(相当于15 mg/L,以 Cl_2 计算)的溶解时间为26 h^[5]。溶于水后,卤化海因中的卤素原子以活性消毒物质 HClO 及 HBrO 的形式缓慢释放。生成的次卤酸将在水中进一步解离,产生活性氧化物质次氯酸盐(ClO^-)和次溴酸盐(BrO^-),由卤化海因产生的所有活性物质 HClO 、 HBrO 、 ClO^- 和 BrO^- 都可以灭活微生物并与有机物发生反应。

表1 卤化海因基本性质

Tab.1 Chemical properties of halogenated hydantoin

项目	DCDMH	BCDMH	DBDMH
分子式	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{BrClN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$
CAS	118-52-5	16079-88-2	77-48-5
摩尔质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	197.02	241.47	285.92
溶解度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.4 (25 °C)	1.5 (25 °C)	1 (20 °C)
熔点/°C	132		198
沸点(预测值)/°C	214.7 ± 23.0	232.7 ± 23.0	250.2 ± 23.0
密度(20 °C)/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.58 ± 0.1	1.91 ± 0.1	2.183 ± 0.06
pKa(预测值)	-3.44 ± 0.40	-3.44 ± 0.40	-3.44 ± 0.40

BCDMH在水中可以快速释放 HBrO 并随后缓慢释放 HClO 。在 $\text{pH}=7$ 的条件下,活性溴的反应活性通常比活性氯高出3个数量级^[6],水中的病原体微生物和有机物会首先与 HBrO 发生反应,反应后部分 HBrO (约80%~90%)转化为溴离子,被重新释放回水中^[5,10],并与水中的 HClO 反应生成额外的 HBrO ^[14]。尽管BCDMH在水中生成了部分 HClO ,但其水解产生的 HBrO 是主要的活性消毒物质,因此BCDMH通常被认为是一种溴基消毒剂。

作为N-卤胺消毒剂,卤化海因表现出与其他卤胺类消毒剂相似的性质,水解后的N—H键可以在卤素环境中被重新卤化以获得消毒活性^[15]。在光照条件下,残留的DMH将分解为 NH_3 和 CO_2 ^[16],少部分 NH_3 会与水中的活性氯和活性溴进一步反应生成氯胺及溴胺^[17]。Tachikawa等^[18]通过现场测定法(DPD方法)检测了20 °C下BCDMH溶液中的有效卤素含量,将卤素全部等价于氯进行计算,发现溶液中含有63%的自由氯、28%的一氯胺(NH_2Cl)及9%的二氯胺(NHCl_2),但目前尚未有针对卤化海因在

水中生成卤胺及DMH降解的动力学研究。

3 卤化海因消毒的机制和效能

3.1 消毒机制

卤化海因通过改变细胞形态,破坏细胞膜结构,导致细胞内物质流出,从而引起细胞死亡。多项对卤化海因消毒前后的细菌细胞形态的扫描电镜结果可以证明这一观点^[19]。对使用BCDMH和DCDMH合成的纳米纤维膜材料消毒的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表面进行检测,发现细菌形态发生显著改变,细菌表面被破坏并且最终失活^[20]。Wen等^[21]同样使用扫描电镜观察了BCDMH消毒过程中黑曲霉和波兰青霉的表面形态,在灭活1 h后真菌表面出现明显的凹陷变形,在细胞膜破裂的同时细胞内酯酶活性被破坏,细胞内活性氧化物质水平快速上升。然而,卤化海因在消毒过程中具体的作用机制和作用物质并不明确,目前所提出的主要观点有:释放灭菌(释放活性次卤酸灭菌)和接触灭菌(活性卤素直接转移至细菌受体灭菌)。多数研究者认为卤化海因在水环境中主要依靠水解产生的活性消毒物质次卤酸进行杀菌^[20],表现出的灭菌机制与相对应的次卤酸相似,其原理如图1所示。

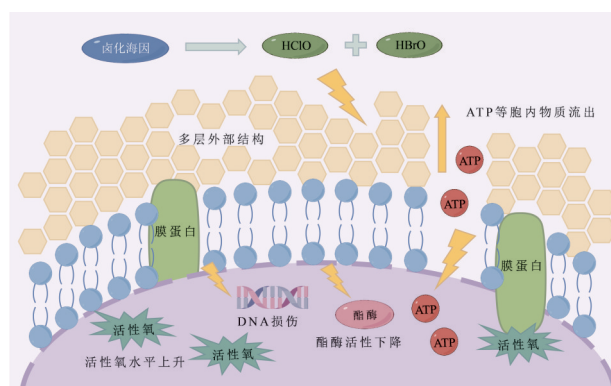


图1 卤化海因对细菌的消毒机制

Fig.1 Mechanisms of microorganism inactivation by halogenated hydantoin

卤化海因水解产生的 HClO 和 HBrO 首先会与构成细胞壁的肽聚糖上的氨基酸分子和细胞质膜的磷脂质发生氧化反应,破坏细胞的膜结构,使细胞表面发生不可逆损伤,并改变细胞膜的通透性^[22]。细胞膜的通透性增强会导致胞内ATP及蛋白质等胞内物质流出,细胞内磷酸葡萄糖脱氢酶系统被破坏,酯酶活动水平快速下降,细胞内活性氧化物质水平快速上升,最终造成细胞新陈代谢功能

紊乱^[21-22]。此外,次卤酸还会穿过细胞膜到达细胞的内部结构,在一定程度上损伤细胞DNA和mRNA,限制DNA复制、转录功能,干扰细胞内DNA损伤修复系统,影响相关酶的合成^[21-22]。最终细胞结构被破坏,细胞死亡。

有研究发现,在干燥条件下,卤化海因也可以通过N—X键上的正价活性卤素原子(Br⁺或Cl⁺)直接转移至细菌受体从而发挥灭菌作用。这是由于在N—X共价键中,氯原子和溴原子与电负性更高的氮原子结合,表现为“正价”,具有较高的反应性^[23]。在没有液体培养基的情况下,使用含DCDMH和DBDMH的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物纤维处理冻干大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,细菌存活率低于40%,证明了卤化海因在干燥条件下的直接灭菌作用^[19]。将该类聚合材料作为口罩等医用材料,附着的卤化海因同样可以灭活空气气溶胶中的

细菌^[19],进一步证明了卤化海因中卤素的直接灭菌作用。Bai等^[23]推测卤化海因消毒的具体作用物质可能受到相应N—X键能的影响,N—Cl的键能较高(339 kJ/mol),稳定性更好,因此更倾向于直接接触灭菌,N—Br键能较低(280 kJ/mol),则倾向于水解生成HBrO灭菌。

然而,目前尚未有关于卤化海因灭菌机制的系统研究。卤化海因在灭菌过程中的有效作用成分、卤化海因在水环境中是否可以同时通过直接接触和释放活性次卤酸灭菌,以及三种卤化海因在两种灭菌途径的分配上是否存在不同等问题亟待解决。

3.2 消毒效能

3.2.1 卤化海因作为常规消毒剂的消毒效能

总结了卤化海因对不同微生物的消毒效果,并对部分卤化海因与传统消毒剂的消毒效果进行了比较^[4,7-8,18,21,24-25],具体见表2。

表2 卤化海因对不同微生物消毒效果总结

Tab.2 Summary of the disinfection effects of halogenated hydantoins on different microorganisms

应用领域	微生物类型	卤化海因	对照消毒剂	消毒剂浓度/(mg·L ⁻¹)	微生物初始浓度	接触时间	温度/℃	pH	对数去除率 log(N ₀ /N _t)	
									卤化海因	对照消毒剂
水生真菌	黑曲霉孢子	BCDMH	Cl ₂	2	(2~3)×10 ⁷ CFU/mL	30 min	18±2	7.2~7.4	0.55	2.26
水生真菌	波兰青霉孢子	BCDMH	Cl ₂	2	(2~3)×10 ⁷ CFU/mL	30 min	18±2	7.2~7.4	2.18	完全去除
食品生鲜	肠沙门氏菌	DBDMH		450	1×10 ⁸ CFU/mL	20 s	室温	7.2	0.82	
食品生鲜	大肠杆菌 O157:H7	DBDMH		270	1×10 ⁶ CFU/mL	12~25 s	25	6.71	2.1	
食品生鲜	沙门氏菌	DBDMH		270	1×10 ⁶ CFU/mL	12~25 s	25	6.71	2.3	
水产养殖	耐药大肠杆菌 SR1	DBDMH	NaClO	0.5	1×10 ⁷ CFU/mL	1.5 min	25	7	1.5	完全去除
工业废水	军团菌	BCDMH	NaClO	0.4 (以Cl计)	1×10 ⁵ CFU/mL	10 min	28	6	3.22	2.68
微生物膜	荧光假单胞菌	BCDMH		1.5~2.0 (以Cl计)	2.5×10 ⁸ CFU/slice	30 min	20	7.4	2.25	3.16
微生物膜	肺炎克雷伯氏菌	BCDMH		1.5~2.0 (以Cl计)	(1~200)×10 ⁴ CFU/slice	10 min	20	7.4	3.41	4.22
食品生鲜	李斯特菌	BCDMH	电解水(e-water)	20	1×10 ⁸ CFU/mL	30 min			0.2~1.5	0.7~2.5
食品生鲜	大肠杆菌 M23	BCDMH	电解水(e-water)	20	1×10 ⁹ CFU/mL	30 min			1.72~2.20	1.68~2.63
污水	粪大肠菌 ATCC 19433	BCDMH	NaClO	12	1.9×10 ⁴ 、(1~100)×10 ⁵ CFU/mL	5、10 min	20	6.6	4.0	2.69
污水	大肠杆菌 ATCC 15597	BCDMH	NaClO	6、18 (以Cl计)	1×10 ⁴ 、(1~100)×10 ⁵ CFU/mL	5、10 min	20	6.5	2.8	0.28
游泳池	大肠杆菌 ATCC 11775	BCDMH	NaClO	4 (以Br计)、2 (以Cl计)	1×10 ⁵ CFU/mL	10 min	30	7.2	4.95	4.96
游泳池	铜绿假单胞菌 ATCC 15668	BCDMH	NaClO	4 (以Br计)、2 (以Cl计)	1×10 ⁵ CFU/mL	10 min	30	7.2	3.99	3.91
工业废水	噬菌体(P008, CB13, 2972)	BCDMH		100	(1~10)×10 ⁸ PFU/mL	2 min	21	7.5	4.2~5.9	

注: log(N₀/N_t)为Chick-Watson模型,其中N₀和N_t分别代表时间为0和t时水样中的微生物浓度;消毒剂浓度中除括号内特殊标注外,其他均为消毒剂实际浓度,未经过换算。

卤化海因尤其是BCDMH和DBDMH反应迅速,氧化能力强,具有广谱杀菌作用,同时具有良好的缓释性,可以长时间维持消毒作用。在实际应用中,由于水解出的HBrO氧化能力强,溴化海因尤其是DBDMH也被广泛应用于水产养殖清塘消毒和疾病预防。在使用卤化海因消毒剂时,可用去离子水配成所需浓度的消毒液直接投加。当用于水消毒时,BCDMH和DCDMH的用量通常为5~10 mg/L,或按有效卤素浓度为3~5 mg/L投加。当采用喷洒等方式进行消毒时,则可使用500~1 000 mg/L的高浓度消毒剂,作用时间30 min。我国《二氯海因》(GB/T 23856—2009)规定BCDMH可用于工业循环水、泳池、生活污水、医院污水等水体消毒,然而DCDMH的活性氯释放缓慢,在实际的水体消毒中应用较少。

BCDMH对军团菌、大肠杆菌、粪大肠菌等水系统中的常见菌种均表现出了优于NaClO的消毒效果,在相似的实验条件下比同浓度NaClO的去除率高出1log~2log^[4,9]。在废水系统中出色的消毒效果源于BCDMH水解生成的HBrO的强氧化性及其在水中的缓慢释放特性,可以满足雨污混流雨水管、工业废水等间歇性、高强度的消毒要求^[9],使用BCDMH可以大大减少现场配备NaClO所需的人力、物力、时间^[4]。BCDMH也被用于控制水果和蔬菜上的病原体,其对李斯特菌、大肠杆菌M23等绿叶蔬菜表面常见菌种的消毒效果(0.2log~2.2log)与常用食品消毒剂电解水效果(0.70log~2.63log)相似,但低于过氧乙酸^[24]。然而,值得注意的是,BCDMH在中性条件下即可有效灭菌,对新鲜农产品质量的有害影响较小。

DBDMH可以有效去除水产养殖水中的抗生素抗性基因。Zhao等^[25]研究发现,浓度为5 mg/L的DBDMH对我国南方养殖水中常见的磺胺类抗生素抗性基因sul1表现出了较强的胞内外去除效果,可分别实现1.2log和1.5log的胞内(i-sul1)和胞外(e-sul1)去除率。DBDMH同时表现出强于HClO的胞外抗生素抗性基因去除效率^[25]。在肉类消毒过程中,通常使用喷洒的方式施加高浓度的DBDMH,可以实现短时间内的高效灭菌效果。在接触12~25 s后,270 mg/L的DBDMH可以有效杀灭牛肉切片表面2.1log的大肠杆菌和2.3log的沙门氏菌,该消毒效果与传统的热水(85℃)喷雾处理效果相似。

同时Purevdorj-Gage等^[7]发现,使用DBDMH对家禽肉类进行消毒时,不会诱导肠沙门氏菌进入活的不可培养状态,对食品安全和人体健康的威胁较小。DBDMH作为一种快速反应的强效氧化剂,表现出优于其他常用食品类消毒剂如乳酸和过氧乙酸的特性。

根据目前的研究结论,卤化海因对饮用水消毒系统中真菌、微生物膜的去除效果略低于NaClO。然而,需要注意的是,不同研究对于卤化海因及氯消毒剂的换算方式不同,采用等质量浓度比较的研究所投加的卤化海因实际物质的量浓度低于氯消毒剂,可能导致实验结果出现差异。同时,不应忽视卤化海因作为固体片剂消毒剂的运输及储存优势,在水处理设施和供电系统不完善、人力物力缺乏或是人口分散的偏远地区,卤化海因具有较大的优势及应用潜力^[21]。

3.2.2 卤化海因作为新型消毒材料的消毒效能

近年来,卤化海因由于其广谱抗菌性能、消毒活性高和易于合成等特点而成为新型抗菌聚合材料的最佳选择之一,在生物医学领域如医用纺织品、抗菌口罩及功能性服装等方面表现出较好的应用潜力^[19]。

该类新型聚合材料主要通过静电纺丝技术合成,具有表面积大、机械性能高、加工方便和易于实现功能化等特点。静电纺丝技术将卤化海因通过共价方式负载在PMMA和聚丙烯腈(PAN)等聚合物基体上,可以生产各种卤化海因聚合物纤维。与单独使用卤化海因消毒剂相比,使用静电纺丝技术获得的卤化海因消毒材料其灭菌效果稳定性更强、表面积更大、孔隙率更高,具有大量的活性位点,可以同时通过释放灭菌和接触灭菌两种途径实现消毒的目的^[26]。

近年来,有多个研究对使用静电纺丝技术合成的卤化海因聚合材料进行了灭菌性能测试。通过静电纺丝技术合成的DCDMH-PMMA、DBDMH-PMMA及DBDMH-PAN材料皆表现出了对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌良好的抗菌性能^[19,23]。随后,Wang等^[20]进一步证明了卤化海因聚合材料的灭菌性能,其合成的DCDMH-PAN及BCDMH-PAN在水溶液和空气中分别接触10 min和1 h可完全灭活 1×10^7 CFU/mL的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌。Tan等^[27]合成的DCDMH-尼龙材料同样表现出相似的灭菌

性能。值得注意的是,Bai等^[19]还对DCDMH-PMMA材料进行了回收测试,研究发现使用后的DCDMH-PMMA可以在12 h内通过NaClO溶液浸泡重新活化,并在5次重复回收后依旧表现出优异的抗菌活性,该应用充分发挥了卤化海因作为N-卤胺化合物的“可充电”、可重复利用特性,展现出很好的环保特性。

除静电纺丝技术外,Wang等^[28]通过钌催化Sonogashira-Hagihara交叉偶联反应将卤化海因共价引入共轭微孔聚合物网络骨架,所得材料可以在100 $\mu\text{g/L}$ 的DBDMH分散浓度下于120 min内完全抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长,表现出强于卤化海因单体的消毒性能。有趣的是,该类消毒剂不仅可以制造成为纳米多孔泡沫,还可以负载在各种多孔材料的表面上,在高效水灭菌方面也表现出巨大的潜力。

此外,卤化海因聚合材料作为空气过滤材料具有消毒效率较高、效果较好的优点,同时具备良好的透气性能和机械性能,是近年来该研究领域关注的重点。目前,卤化海因聚合材料作为抗菌口罩、医用防护用品的制作材料已经得到了初步尝试,并且在水处理、空气过滤等方面展现出了广阔的应用前景。

3.3 影响因素

3.3.1 浓度

随着消毒剂投加浓度的增加,卤化海因的消毒效果逐渐增强。当BCDMH的投加浓度从2 mg/L提高到4 mg/L时,对黑曲霉孢子和波兰青霉孢子的灭活率提高了约2倍^[21],高剂量(5 mg/L)DBDMH不仅可以在1.5 min内完全去除养殖水中的大肠杆菌耐药菌株SR1(0.5 mg/L的DBDMH对大肠杆菌耐药菌株SR1的去除率仅为1.5log),还可以有效去除养殖水中的磺胺类药物抗性基因sul1,可以达到1.2log的去除率^[25]。

3.3.2 接触时间

延长卤化海因的作用时间可以显著提高卤化海因的消毒效果,这是由于卤化海因的溶解度较低,在水中表现出缓慢释放的特性。实验表明,向水中一次投加等价15 mg/L的BCDMH(以 Cl_2 计算),水中的等价自由氯浓度可以在90 h内维持约2 mg/L的稳定水平,产生持续的消毒效果,而且效果与少量多次投加BCDMH相似^[5]。Rosende等^[29]的研究

证明了这一观点,在模拟泳池水消毒实验中,投加等价自由氯浓度的NaClO和BCDMH,在pH为7.2、接触时间为20 s的条件下,BCDMH仅可实现0.6log的大肠杆菌去除率,而NaClO可以达到高于3log的大肠杆菌去除率,延长接触时间至10 min,BCDMH即与NaClO的消毒效果相似,均可实现5log的大肠杆菌去除率。

3.3.3 pH

pH可以调节卤化海因的水解平衡并改变消毒剂与微生物之间的静电作用,从而影响消毒效果。随着pH的降低,卤化海因的消毒效果逐渐增强。当水中的pH从9降至5时,BCDMH对黑曲霉和波兰青霉孢子的灭活速率常数 k 值皆提高了3倍。首先,HClO和HBrO是比 ClO^- 和 BrO^- 更有效的活性消毒物质^[6],当pH降低时,卤化海因水解出的活性消毒物质倾向于以酸的形式(HClO和HBrO)存在,消毒效果增强。值得注意的是,HBrO具有更高的酸解离常数(pK_a),室温下HClO的 pK_a 为7.6,而HBrO的 pK_a 为8.8,在碱性条件下,相较于HClO,HBrO更倾向于维持酸的形态,不易发生解离,从而保持更高的反应活性^[6]。因此,相比于传统的氯消毒剂,BCDMH和DBDMH能够在更大的pH范围内尤其是碱性条件下保持有效的消毒效果。此外,酸性条件下卤化海因的消毒效果提高也与静电斥力作用相关。根据相关研究,大多数细菌和真菌在pH中性条件下表面电荷为负,当溶液pH降低时,水中 ClO^- 和 BrO^- 的浓度降低,消毒活性物质与微生物表面的静电斥力作用减小,因此消毒剂的消毒效果增强。

4 卤化海因消毒的DBPs生成特性

DBPs是由消毒剂与不同的水基质成分(如天然有机物、人为污染物、溴化物、碘化物)发生反应生成的一类次生污染物,这类污染物具有细胞毒性、遗传毒性和致癌性,在全球范围内受到广泛关注^[30]。与传统的氯消毒剂相比,卤化海因作为一种有机卤素消毒剂,在生成高毒性Br-DBPs和N-DBPs方面具有更高的潜力,对消毒水的安全性提出了更大的挑战。

目前,部分研究已经关注到了BCDMH作为泳池水消毒剂所带来的DBPs风险。为此总结了使用BCDMH消毒剂消毒的泳池水和SPA水疗水DBPs的生成情况^[10-13,31-32],具体见表3。

表3 BCDMH 消毒的泳池水及 SPA 水疗水 DBPs 生成情况

Tab.3 Formation of DBPs in pool water and SPA water disinfected with BCDMH

DBPs类别	DBPs种类	泳池类型	运行参数	DBPs/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
三卤甲烷(THMs)	三氯甲烷	室内泳池	Cl_2 浓度为 0.5 mg/L	0.2 ± 0.1
		室内 SPA		1.2 ± 0.04
		室内泳池	Br_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.3, 温度为 27 °C	0.21 ± 0.11
	溴二氯甲烷	室内泳池	Cl_2 浓度为 0.5 mg/L	0.4 ± 0.2
		室内泳池	Br_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.3, 温度为 27 °C	0.41 ± 0.19
	二溴一氯甲烷	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	2.4
		室内泳池	Cl_2 浓度为 0.5 mg/L	2.4 ± 0.2
		室内泳池		2.5 ± 0.3
		室内泳池	Br_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.3, 温度为 27 °C	2.4 ± 0.22
	三溴甲烷	训练池	Cl_2 浓度为 15 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	132
		室内泳池	Cl_2 浓度为 0.5 mg/L	57.2 ± 4.4
		室内泳池		118 ± 1.5
卤乙酸(HAAs)	二氯乙酸	室内泳池		3.3 ± 0.1
		室内 SPA		26.9 ± 0.7
	三氯乙酸	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	0.3
		室内泳池		75.7 ± 3.9
	溴氯乙酸	室内泳池		2.2 ± 0.06
	溴二氯乙酸	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	0.5
		室内泳池		11.5 ± 0.4
	溴乙酸	室内泳池		5.2 ± 0.2
	二溴一氯乙酸	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	7.7
		室内泳池		5.6 ± 0.04
		室内 SPA		6.3 ± 0.7
	二溴乙酸	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	6.2
		室内泳池		131 ± 4
	三溴乙酸	室内泳池		93.4 ± 1.2
卤乙醛(HALs)	三氯乙醛	室内 SPA		3.6 ± 0.01
	二溴乙醛	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	2.5
	三溴乙醛	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	20
卤乙腈(HANs)	溴氯乙腈	室内泳池		1.8 ± 0.2
	溴乙腈	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	6.7
	二溴乙腈	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	7.9
		室内泳池		35.3 ± 0.07
卤代乙酰胺(HAMs)	溴氯乙酰胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	2.3
	二溴氯乙酰胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	145
	二溴乙酰胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	736
	三溴乙酰胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	24
亚硝胺(NAs)	N-亚硝基甲基乙基胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	24×10^{-3}
	N-亚硝基二乙胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	9.2×10^{-3}
	N-亚硝基二丙胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	2.1×10^{-3}
	N-亚硝基二丁胺	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	201×10^{-3}
	N-亚硝基哌啶	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	2.1×10^{-3}
	N-亚硝基吡咯烷	训练池	Cl_2 浓度为 1.5 mg/L, pH 为 7.4, 温度为 27 °C	21×10^{-3}

注：消毒剂浓度均为水样实际测得的等价自由氯浓度(以 Cl_2 计)或自由溴浓度(以 Br_2 计),非消毒剂实际投加量。

泳池水中常见的含碳DBPs如三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)由消毒剂中含有的卤素与泳池中的有机物前体反应生成。游泳者带入泳池的尿液、汗液及个人护理品会导致泳池水中总有机碳(TOC)浓度升高,TOC通常为5.2~33.1 mg/L。研究^[33]表明,使用BCDMH消毒的泳池水中TOC含量明显更高,为124.8 mg/L,是传统氯消毒游泳池的4倍,这反映了BCDMH或其有机降解产物在池中的积累。同时,BCDMH在消毒过程中会释放活性溴,其总有机溴的含量是氯处理水的14.7~41.5倍^[10],导致更高浓度的Br-DBPs生成,因此Br-DBPs是主要的DBPs种类。研究证明,经BCDMH消毒的泳池水中THMs总浓度可达到134.4 μg/L,该浓度高于德国规定的泳池中THMs最高值(20 μg/L)及法国总THMs建议限值(100 μg/L)^[12]。三溴甲烷和二溴一氯甲烷是主要的THMs种类,以物质的量浓度计,占BCDMH消毒水中总THMs浓度的98%;此外,泳池水中几乎未检测到三氯甲烷,而在NaClO消毒泳池水中三氯甲烷占总THMs的比例为64%~98%^[12]。BCDMH并没有导致更高的HAAs生成,总浓度为328 μg/L,与相同条件的氯消毒水中HAAs浓度水平相当。若消毒水体温度升高,HAAs浓度将进一步增加,使用BCDMH消毒的SPA水疗水中HAAs浓度可达到869 μg/L^[10,13]。相似地,三溴乙酸和二溴乙酸是BCDMH消毒池水中主要的HAAs,其浓度分别为109~135 μg/L和45.3~94.6 μg/L,而在氯消毒泳池水中这两类溴化乙酸几乎不存在^[10]。

游泳者引入泳池的含氮化合物的体液如尿液、汗液等可以作为有机物前体导致N-DBPs的生成,BCDMH消毒水中总氮含量更高(40 mg/L),进一步促进了N-DBPs的生成。研究表明,N-DBPs具有更高的基因毒性和遗传毒性。相较于采用传统氯消毒剂消毒的泳池水,使用BCDMH消毒的泳池水的平均N-DBPs浓度从0.063 μmol/L提高到了0.193 μmol/L^[13]。BCDMH消毒水中卤代乙酰胺(HAMs)的浓度明显更高,且溴化乙酰胺是主要的HAMs种类,二溴乙酰胺浓度可达736 μg/L^[12]。相似地,二溴乙腈是BCDMH消毒水中的主要卤乙腈(HANs)种类,浓度为7.9~35.3 μg/L,此外BCDMH消毒水中检测到少量溴乙腈和溴氯乙腈^[13]。

N-亚硝胺(NAs)是一种非卤代的DBPs,在消毒水中的典型浓度为几至几十 ng/L,具有高致癌风险。

Carter等^[11]首次在研究中检测到BCDMH消毒水的NAs,其中N-亚硝基吡咯烷浓度高于氯消毒池,为21 ng/L,并且仅在BCDMH消毒池水中检测到N-亚硝基乙基甲胺,其浓度为24 ng/L。BCDMH可能导致未知的新型DBPs,Daiber等^[10]使用高分辨质谱仪在BCDMH消毒水中识别出两种新型的溴咪唑类DBPs,分别为4,5-二溴-1-甲基-1H-咪唑和1-甲基-2,4,5-三溴咪唑。这些新型DBPs的产生可以通过BCDMH消毒水中过量的HBrO、游泳者尿液中的组氨酸以及含有咪唑基团的药物和护肤品来解释。

相较于传统的氯消毒剂,BCDMH并没有导致更高的DBPs浓度,但Br-DBPs是BCDMH消毒水中主要的DBPs种类,且N-DBPs的浓度也显著升高。考虑到Br-DBPs和N-DBPs更高的细胞毒性和基因毒性,BCDMH可能比氯消毒剂导致更高的DBPs毒性风险。然而,目前对卤化海因的DBPs研究十分有限,卤化海因被广泛应用于高有机负荷水体如娱乐用水和水产养殖水体消毒,其对人体和生态环境的风险不容忽视。未来应进一步研究卤化海因消毒过程中DBPs的生成机制,并提出有效的卤化海因DBPs控制手段。

5 卤化海因消毒的毒性风险

卤化海因的毒性风险包括来自高毒性DBPs的毒性风险和其本身的接触毒性风险。

消毒水中所产生的DBPs具有“三致”效应,给生态环境和人体健康带来了一定的毒性风险。研究^[33]发现,采用BCDMH消毒的泳池水与氯消毒泳池水的细胞毒性相当,但有更高水平的遗传毒性,约为氯消毒水的2倍。这与消毒过程中Br-DBPs和N-DBPs的生成增加相关,Br-DBPs和N-DBPs通常具有比对应的氯代DBPs更强的基因毒性。在公共水体中,消毒产生的DBPs可以通过吸入和皮肤接触的方式进入人体,研究已证明Br-DBPs比相似的氯代DBPs具有更高的皮肤渗透性且更容易在呼吸过程中保留在肺部^[34]。高浓度的卤化海因也可能对养殖鱼类造成毒性伤害。斑马鱼是水生毒理学中使用最广泛的鱼类模型之一,Li等^[35]系统研究了BCDMH对斑马鱼的毒性作用,发现BCDMH浓度高于1.0 mg/L时即会导致斑马鱼胚胎出现发育缺陷,4 mg/L的BCDMH足以诱发斑马鱼发育畸形。

除DBPs毒性外,卤化海因本身也可能存在较高的接触毒性风险。Dalmau等^[36]对BCDMH消毒剂及接触性皮炎之间的关系进行了系统研究,对10名因使用BCDMH消毒泳池而出现皮炎的患者以及40名对照者进行了不同浓度的BCDMH凡士林贴片测试,结果发现所有患者均对高浓度BCDMH溶液(10 g/L)表现出凡士林贴片阳性反应,其中一个病例由于长期接触BCDMH消毒水,即使在1 mg/L低浓度下也出现了轻微阳性反应,这一研究结果引发了对于BCDMH是否适合作为娱乐用水消毒剂的思考。

然而,目前尚未有研究对卤化海因的毒性风险进行系统评估。在DBPs毒性方面,卤化海因的毒理学机制还不明确,而且也未提出有效的控制手段。在接触毒性方面,卤化海因近年来被用于医用口罩、防护服等新型生物医学材料开发中,该类材料中消毒剂的具体扩散机制以及对使用者皮肤可能造成的毒性影响尚不明晰,也未受到足够的关注。

6 结论与展望

6.1 结论

① 卤化海因通过改变细胞形态,破坏细胞膜结构导致细胞内容物流出死亡。在消毒过程中,卤化海因存在多种消毒途径,其携带的卤素可以通过水解生成活性次卤酸灭菌或直接转移至细菌受体接触灭菌。

② 卤化海因氧化能力强,具有广谱杀菌作用,对城市水系统中常见优势菌种(如大肠杆菌、粪大肠菌等)表现出与常规消毒剂NaClO相当甚至更优的消毒效果。利用静电纺丝技术等合成的卤化海因聚合材料在生物医学领域展现出较高的应用潜力,进一步肯定了卤化海因在未来应用中的广阔前景。

③ 卤化海因在消毒过程中受到投加浓度、作用时间和水体pH的影响。增加消毒剂浓度,提高消毒剂作用时间,在合适范围内减小水体pH都可以提高卤化海因的消毒效果。

④ 卤化海因消毒剂的毒性风险不容忽视。一方面,卤化海因消毒水中具有更高浓度的高毒性DBPs(Br-DBPs和N-DBPs),其消毒水体具有更高的细胞毒性和遗传毒性风险;另一方面,卤化海因本身存在接触毒性风险,对消毒水的安全性提出了

更大挑战。

6.2 展望

目前,消毒剂研究领域对卤化海因的关注较少,存在许多亟待解决的问题和挑战。为更好地优化卤化海因消毒剂的投加方式,有效控制卤化海因消毒过程中的DBPs和毒性风险,应从以下几方面开展进一步的研究:

① 进一步明确卤化海因的消毒机制。目前,关于卤化海因的消毒机制主要存在直接接触灭菌和释放活性次卤酸灭菌两种观点。然而,迄今为止尚未有研究系统探讨卤化海因在消毒过程中的具体机制。卤化海因在水环境是否可以同时通过两种机制实现灭菌,卤化海因在水环境和空气中的消毒机制是否存在差异,其在消毒过程中的有效消毒物质分配比例在未来研究中亟待厘清,而这些问题的解决将对优化卤化海因投加方式、减少消毒过程中的次生风险产生重要意义。

② 进一步明确卤化海因的DBPs生成特性和毒性风险。目前的研究仅关注到了卤化海因作为泳池水消毒剂时的DBPs生成特性和毒性,且研究样本较少。卤化海因在养殖水等其他高有机负荷水体中的DBPs风险,以及卤化海因作为新型医用消毒材料时的接触毒性同样不容忽视。未来应更加系统、全面地研究卤化海因与有机物的化学反应机制,评估其在不同水体中的DBPs生成特性和毒性风险,以便提出有效的DBPs控制手段并进一步明确卤化海因适宜的应用场景。

③ 进一步增加对DCDMH、BCDMH、DBMDH 3种卤化海因消毒剂的横向比较研究。由于卤化海因所携带的卤素Cl、Br在反应活性、氧化性等方面存在差异,3种卤化海因的应用场景、消毒机制、Br-DBPs和N-DBPs生成情况都可能存在不同。未来应进一步加强3种卤化海因消毒剂的横向研究,根据其消毒特性和毒性风险等情况进一步明确3种消毒剂适用的应用场景及投加剂量。

参考文献:

- [1] 董慧峪,李凌菲,刘沛峰,等. 饮用水消毒工艺对病毒的灭活[J]. 环境工程学报, 2020, 14 (7): 1718-1727.
DONG Huiyu, LI Lingfei, LIU Peifeng, *et al.*
Inactivation of virus by drinking water disinfection

- process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14 (7):1718-1727(in Chinese).
- [2] 肖融, 楚文海. 全球饮用水标准中消毒副产物管控指标对比与启示[J]. 环境科学研究, 2021, 34 (6): 1328-1337.
- XIAO Rong, CHU Wenhai. Disinfection by-product regulatory compliance in global drinking water standards: comparison and enlightenment[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34 (6): 1328-1337 (in Chinese).
- [3] 彭嘉栋, 钟宇, 叶挺进, 等. 不同饮用水处理工艺中消毒副产物的生成潜能[J]. 中国给水排水, 2020, 36 (9):27-35.
- PENG Jiadong, ZHONG Yu, YE Tingjin, *et al.* Disinfection by-products formation potential in different drinking water treatment processes[J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (9):27-35 (in Chinese).
- [4] MOFFA P E, DAVIS D P, SOMERLOT C, *et al.* Alternative disinfection technology demonstrates advantages for wet weather applications—a pilot study of powdered bromine technology [J]. Water Environment Federation, 2006, 2006(12):1202-1218.
- [5] YANG L Y, SCHMALZ C, ZHOU J, *et al.* An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions [J]. Water Research, 2016, 101:535-546.
- [6] HEEB M B, CRIQUET J, ZIMMERMANN-STEFFENS S G, *et al.* Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—a critical review [J]. Water Research, 2014, 48:15-42.
- [7] PUREVDORJ-GAGE L, NIXON B, BODINE K, *et al.* Differential effect of food sanitizers on formation of viable but nonculturable *Salmonella enterica* in poultry [J]. Journal of Food Protection, 2018, 81 (3):386-393.
- [8] CAMPAGNA C, VILLION M, LABRIE S J, *et al.* Inactivation of dairy bacteriophages by commercial sanitizers and disinfectants [J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 171:41-47.
- [9] KIM B R, ANDERSON J E, MUELLER S A, *et al.* Literature review—efficacy of various disinfectants against *Legionella* in water systems [J]. Water Research, 2002, 36 (18):4433-4444.
- [10] DAIBER E J, DEMARINI D M, RAVURI S A, *et al.* Progressive increase in disinfection byproducts and mutagenicity from source to tap to swimming pool and SPA water: impact of human inputs [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (13):6652-6662.
- [11] CARTER R A A, JOLL C A. Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: a critical review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58:19-50.
- [12] CARTER R A A, ALLARD S, CROUÉ J P, *et al.* Occurrence of disinfection by-products in swimming pools and the estimated resulting cytotoxicity [J]. Science of the Total Environment, 2019, 664:851-864.
- [13] LIBERATORE H K, DAIBER E J, RAVURI S A, *et al.* Disinfection byproducts in chlorinated or brominated swimming pools and SPAs: role of brominated DBPs and association with mutagenicity [J]. Journal of Environmental Sciences(China), 2022, 117:253-263.
- [14] LI J, JIANG J, MANASFI T, *et al.* Chlorination and bromination of olefins: kinetic and mechanistic aspects [J]. Water Research, 2020, 187:116424.
- [15] DONG A, WANG Y J, GAO Y Y, *et al.* Chemical insights into antibacterial N-halamines [J]. Chemical Reviews, 2017, 117 (6):4806-4862.
- [16] HUANG X, PU Y Z, GAO N Y, *et al.* Decomposition and byproducts formation of DBDMH in water in UV irradiation [J]. Journal of Central South University of Science and Technology, 2011, 42 (3):835-840.
- [17] ROMANO A, ORTIZ I, URTIAGA A M. Comprehensive kinetics of electrochemically assisted ammonia removal in marine aquaculture recirculating systems [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 897:115619.
- [18] TACHIKAWA M, TEZUKA M, MORITA M, *et al.* Evaluation of some halogen biocides using a microbial biofilm system [J]. Water Research, 2005, 39 (17): 4126-4132.
- [19] BAI R, ZHANG Q, LI L L, *et al.* N-halamine-containing electrospun fibers kill bacteria via a contact/release co-determined antibacterial pathway [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (46):31530-31540.
- [20] WANG Y F, ZHANG W Y, HONG J, *et al.* Removal of bacteria from air and aqueous phase based on N-halamine decorated polyacrylonitrile nanofiber membrane [J]. Chemistry Select, 2023, 8 (23):e202300168.
- [21] WEN G, TAN L L, CAO R H, *et al.* Inactivation of waterborne fungal spores by 1-bromo-3-chloro-5, 5-

- dimethylhydantoin: kinetics, influencing factors and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021, 274:129764.
- [22] XU L M, ZHANG C M, XU P C, *et al.* Mechanisms of ultraviolet disinfection and chlorination of *Escherichia coli*: culturability, membrane permeability, metabolism, and genetic damage [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65:356–366.
- [23] BAI R, KANG J, SIMALOU O, *et al.* Novel N–Br bond-containing N–halamine nanofibers with antibacterial activities[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 4 (6):2193–2202.
- [24] SHANG H S, HUANG L X, STANLEY R, *et al.* The efficacy of preharvest application of electrolyzed water and chemical sanitizers against foodborne pathogen surrogates on leafy green vegetables[J]. *Journal of Food Safety*, 2023, 43 (4):e13051.
- [25] ZHAO X Y, SU H C, XU W J, *et al.* Removal of antibiotic resistance genes and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by oxidative treatments[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778:146348.
- [26] REN H, DU Y X, SU Y Y, *et al.* A review on recent achievements and current challenges in antibacterial electrospun N–halamines [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2018, 24:24–34.
- [27] TAN K, OBENDORF S K. Fabrication and evaluation of electrospun nanofibrous antimicrobial nylon 6 membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 305 (1/2):287–298.
- [28] WANG F, REN F, MA D, *et al.* Particle and nanofiber shaped conjugated microporous polymers bearing hydantoin-substitution with high antibacterial activity for water cleanness [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (1):266–274.
- [29] ROSENDE M, MIRÓ M, SALINAS A, *et al.* Cost-effectiveness analysis of chlorine-based and alternative disinfection systems for pool waters [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146 (1):04019094.
- [30] 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).
- [31] RICHARDSON S D, DEMARINI D M, KOGEVINAS M, *et al.* What’s in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118 (11):1523–1530.
- [32] LOURENCETTI C, GRIMALT J O, MARCO E, *et al.* Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: air–water distributions and human exposure [J]. *Environment International*, 2012, 45: 59–67.
- [33] PLEWA M J, WAGNER E D, MITCH W A. Comparative mammalian cell cytotoxicity of water concentrates from disinfected recreational pools [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (9): 4159–4165.
- [34] MARCO E, LOURENCETTI C, GRIMALT J O, *et al.* Influence of physical activity in the intake of trihalomethanes in indoor swimming pools [J]. *Environmental Research*, 2015, 140:292–299.
- [35] LI W F, WEI J F, JIN H T, *et al.* Study of the toxicity of 1-bromo–3–chloro–5, 5–dimethylhydantoin to zebrafish [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2011, 24 (4):383–390.
- [36] DALMAU G, MARTÍNEZ-ESCALA M E, GÁZQUEZ V, *et al.* Swimming pool contact dermatitis caused by 1-bromo–3–chloro–5, 5–dimethyl hydantoin [J]. *Contact Dermatitis*, 2012, 66 (6):335–339.
-
- 作者简介:李海昕(1999–),女,山东东营人,硕士研究生,研究方向为城市水体消毒副产物的分析识别和控制技术。
- E-mail:2130480@tongji.edu.cn
- 收稿日期:2024–08–26
- 修回日期:2024–09–20

(编辑:丁彩娟)