

含氮消毒副产物卤代酰胺的生成特性与控制研究进展

李 冕, 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, 上海 200092)

摘 要: 卤代酰胺(haloamides)具有极强的致癌、致畸和致突变性,是饮用水处理领域开始关注的一种新型含氮卤代消毒副产物。这类物质分子质量小、结构简单、可水解,具有很强的极性和亲水性,可广泛存在于消毒后的出厂水中。卤代酰胺的产生受到温度、pH 值、消毒剂含量的影响,但生成机制非常复杂,尚未有相关理论能完全解释其产生规律。鉴于其较强的“三致”特性,对它的物理特性、产生条件及控制手段进行研究是目前消毒副产物领域的一个重要方向。介绍了卤代酰胺的特性、检测方法,对其控制手段的最新研究进展进行了重点说明,指出通过控制其前体物的方法来控制卤代酰胺的产生是该领域的研究重点。

关键词: 消毒副产物; 卤代酰胺; 氯化; 氯胺; 有机氮

中图分类号: TU991.41 文献标识码: B 文章编号: 1000-4602(2011)14-0031-04

State-of-the-Art of Formation and Control of Nitrogenous Disinfection By-products: Haloamides

LI Mian, XU Bin, XIA Sheng-ji, GAO Nai-yun, LI Da-peng, TIAN Fu-xiang
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai
200092, China)

Abstract: Haloamides have highly carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects, and they are new nitrogenous halogenated disinfection by-products (DBPs) concerned in drinking water treatment. These DBPs show specific characteristics such as low molecular weight, simple structure, easy hydrolysis and so on. Due to strong polarity and high hydrophilicity, these DBPs tend to be widely present in the treated water from drinking water plant after disinfection. The formation of haloamides can be affected by temperature, pH, disinfectant concentration and so on. However, the mechanism is so complex that yet there are no related theories that can fully explain the formation of haloamides. In view of high potential risks involved, scientific researches on haloamides such as characteristics, formation conditions and control become important in the field of research on DBPs. The classification, detection and control of haloamides are introduced. It is suggested that the research should be focused on controlling their precursors to inhibit the formation of haloamides.

Key words: disinfection by-products (DBPs); haloamides; chlorination; chloramine; organic nitrogen

作为 20 世纪公共卫生事业的重大进步之一,氯化消毒能有效灭活饮用水中的病原微生物,氯由于

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(51078280、50808134);
上海市青年科技启明星计划资助项目(11QA1407000)

其廉价和高消毒能力,是目前饮用水处理中最常用的消毒剂。但是氯化消毒过程中容易产生三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等对人体健康有重大危害的消毒副产物(DBPs)。为了满足对饮用水中THMs和HAAs含量更严格的限制要求,许多水厂采用氯胺消毒,然而这样又将导致较高浓度的含氮消毒副产物(N-DBPs)的产生(如亚硝胺、卤代硝基烷及卤代腈类物质)^[1~7]。通常,N-DBPs可分为非卤代N-DBPs(如二甲基亚硝胺NDMA)和卤代N-DBPs。卤代N-DBPs一般含有硝基(-NO₂)和腈基(-CN),其强毒性受到广泛关注^[5,8]。近年来,卤代酰胺作为一种新型的卤代含氮消毒副产物,已经在美国得到广泛研究,在一些水厂的出厂水中检测到了一氯乙酰胺、一溴乙酰胺、二氯乙酰胺、二溴乙酰胺和三氯乙酰胺(最高浓度为14 μg/L)^[9]。毒理学研究表明,卤代酰胺(HAcAms)的细胞毒性是HAAs的99倍,遗传毒性是HAAs的19倍^[10]。由于我国部分城市的原水水质普遍较差且广泛采用氯胺消毒,饮用水中卤代酰胺的危害可能更为严重,因此对卤代酰胺的研究具有更为现实和深远的意义^[11]。

1 卤代酰胺的性质

卤代酰胺主要是指乙酰胺上的氢被卤素取代而形成的一类物质,包括氯乙酰胺、溴乙酰胺、碘乙酰胺等。卤代酰胺的结构非常简单,都含有乙酰基,与其直接相连的碳原子上的H分别被Cl、Br、I取代形成一卤代物、二卤代物和三卤代物。分析表明,卤代酰胺的分子质量较小,在水中的溶解度普遍高于常规消毒副产物三卤甲烷。卤代酰胺的辛醇/水分配系数远低于三卤甲烷和卤乙酸,因此其极性和亲水性更强,较常规消毒副产物更容易随水发生迁移。

尽管对卤代酰胺的形成机制进行了大量研究,但由于氯化消毒过程中消毒副产物的生成受到反应时间、温度、pH值及消毒剂含量的影响,因此,关于氯化过程中HAcAms的形成机制尚不明确。楚文海等人发现天门冬氨酸Asp作为溶解性有机氮源(原水中DON的重要组成部分)是DCAcAm和TCAcAm的重要前体物^[12]。研究表明^[12],较低的Cl/N值有利于DCAcAm的形成,过高剂量的氯将抑制DCAcAm及前体物的形成,这意味着折点加氯可有效减少DCAcAm产量。另外,延长饮用水消毒后的停留时间也可以减少DCAcAm和TCAcAm的产量,但会

增加DCAA浓度。降低pH值可减少DCAcAm和DCAA产量,但有利于DCAN的形成。同时DCAcAm、DCAN和DCAA的产量随着DOC的浓度变化而发生显著变化。鉴于溶解性有机氮(DON)是产生HAcAms的总前体物,因此在消毒之前去除DON是防止HAcAms生成的一种有效方法。

2 饮用水中卤代酰胺的检测与分析

卤代酰胺是一种极性很强的有机物,在水中的性质不同于三卤甲烷(THMs)等弱极性、易挥发的DBPs,而与乙酰胺类似。由于卤代酰胺结构中氢与邻近酰胺基之间的结合非常牢固,虽然它们的分子质量较低,但不易挥发,同时在酸性和碱性条件下易发生水解^[13],因此这些独特性质给水中卤代酰胺的实际浓度测定带来了较大的困难。目前卤代酰胺的测定方法不多,且国内外还没有一个标准的测定方法。国际上主要有三种测定卤代酰胺的方法^[14]:

① 硅烷化方法(GC-MS法)。氯代酰胺/甲基叔丁基醚(Dichloroacetamide/MtBE)溶液在60℃下与MTBSTFA发生反应生成硅烷化产物,采用GC-MS法对硅烷化产物进行定量,这种方法可以达到10 μg/L的检测限。由于卤代酰胺在水中易水解,因而与MTBSTFA发生反应时并不能完全转化为硅烷化产物,这种方法虽简单但回收率低,因此限制了其使用。

② 酸催化水解法。该方法的主要原理是将卤乙酰胺通过酸催化水解转化为相应的卤乙酸后进行测定。该方法同样有较高的检测限(>20 μg/L),测定去离子水中的标准品时是较好的方法。但在实际测试时使用的饮用水样品中含有天然有机物,酸催化水解将导致更多卤代副产物的形成。

③ LLE-GC-ECD法。这种方法直接液液萃取,再与气相色谱/电子捕获检测器联用。萃取剂MtBE和EtAC(ethyl acetate 乙酸乙酯)的对比试验表明,以EtAC作萃取剂的回收率明显高于MtBE。在样品浓度为0.1 μg/L的条件下,以EtAC为萃取剂,对各种卤代酰胺的平均回收率为78%~104%,平均标准偏差为5.4%~11.3%。这种方法的线性范围较宽,稳定性也较好,可以用于多种卤代酰胺的测定,是目前研究中测定卤代酰胺的最好方法。

3 饮用水中卤代酰胺的控制方法

鉴于饮用水中卤代酰胺是由微污染原水中的含氮前体物与氯或氯胺反应生成的二次污染物,因此

可以通过三种途径控制出厂水中卤代酰胺的水平:

①有效去除水源水中存在的前体物——溶解性有机氮化合物(DON); ②改变净水工艺中的消毒方式与方法, 采用其他消毒方式替换原有的氯化消毒方法; ③通过高级氧化、吸附或膜处理工艺对产生的卤代酰胺进行去除。

3.1 总前体物——溶解性有机氮(DON)的控制

卤代酰胺与水中 DON 的含量密切相关, 普遍认为水中的 DON 主要由 NH 类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶、硝基等化合物组成^[15], 其中结合性氨基酸和游离性氨基酸被认为是 DON 的最重要的组成部分, 而其也是生成三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、卤代酰胺类各种 C-DBPs 和 N-DBPs 的重要前体物。因此, 如何在氯化消毒前有效去除水中的 DON 是控制 DBPs 尤其是 N-DBPs 的关键。

表 1 不同消毒工艺下卤代酰胺的浓度水平

Tab. 1 Concentration levels of haloamides in different disinfection methods

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	水厂 1 (O_3 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 2 (Cl_2 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 3 (Cl_2 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 4 (Cl_2 消毒)	水厂 5 (O_3 、 Cl_2 消毒)	水厂 6 (ClO_2/Cl_2 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 7 (O_3 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 8 (Cl_2 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 9 (ClO_2/Cl_2 、 NH_2Cl 消毒)	水厂 10/ (NH_2Cl 消毒)
CACAm	NM	ND	NM	NM	ND	0.2	ND	ND	NM	0.5
BACAm	NM	ND	NM	NM	ND	ND	ND	ND	NM	1.1
DCAcAm	ND	3.9	ND	ND	0.5	2.7	1.8	1.5	2.8	2.0
DBAcAm	NM	0.8	NM	NM	ND	0.2	0.2	0.3	NM	2.8
TCAcAm	NM	0.3	NM	NM	0.3	1.1	0.1	0.1	NM	1.0

注: ND 为未检出, NM 为未测定。

由表 1 可以看出, DCAcAm、DBAcAm、TCAcAm 在水厂中最容易被检出, 采用 Cl_2 和 NH_2Cl 消毒的水厂卤代酰胺的检出浓度明显高于其他水厂, 其中单独使用 NH_2Cl 消毒的水厂卤代酰胺检出浓度偏高, 而使用臭氧消毒的水厂则明显偏低, 因此可以通过探索新的消毒方式及调整水厂工艺来控制卤代酰胺的生成(如利用臭氧消毒代替传统的氯或氯胺消毒)。

3.3 卤代酰胺的直接去除

目前尚未见对水中卤代酰胺直接去除方法的报道。典型卤代酰胺物质的分子质量 $< 300 \text{ u}$, 因此仅可以通过纳滤膜和反渗透工艺进行截留, 但其去除效果受到 pH 值、膜表面电性与电位、共存有机物、离子等多重因素的影响^[19]。卤代酰胺属于亲水性有机物, 其固有机碳/水分配系数 K_{oc} (一氯乙酰胺约为 10) 和辛醇/水分配系数 K_{ow} 值均较低, 可以推测用活性炭难以吸附此类物质。此外, 高级氧化

由于 DON 分子质量小, 种类繁多, 亲水性强的典型官能团易与周围的水分子形成氢键, 因此在常规处理过程中难以去除。有研究表明^[16], 混凝—沉淀—过滤—消毒常规工艺对 DON 的去除率仅为 5%~10%。为强化净水工艺中 DON 的去除效果, Lee W 等^[17]对强化混凝、PAC-UF 膜组合工艺、臭氧生物活性炭工艺、高级氧化技术、活性炭吸附等工艺和方法进行了研究。据调查国内饮用水深度处理改造广泛采用的臭氧生物活性炭工艺, 对水中 DON 的去除率可达 60% 以上^[16]。

3.2 消毒工艺调控出厂水中卤代酰胺

不同的消毒方法对卤代酰胺产生的种类和浓度有着重要影响, Lee W 等人^[18]随机抽取 10 座水厂, 选取几种有代表性的卤代酰胺, 对不同净水工艺的卤代酰胺产生的浓度水平进行了研究, 结果见表 1。

工艺中产生的羟基自由基氧化具有较高的氧化还原电位, 可有效去除卤代酰胺。

4 结论与展望

① 卤代酰胺是目前饮用水安全领域关注的重要水质问题之一。在美国和加拿大的水厂出厂水和管网中广泛检出该物质, 尤为严重的是采用氯胺消毒方式的水厂。鉴于我国部分地区水源水中有机物和溶解性氮含量较高, 自来水厂普遍采用化合氯消毒方式, 出厂水和管网中可能存在较高浓度的卤代酰胺。

② 卤代酰胺的生成机制复杂, 尚未有相关理论能完全解释其在氯化消毒过程中的产生规律。

③ 卤代酰胺分子结构简单, 亲水性强, 常规和深度处理工艺均难以有效控制其浓度; 卤代酰胺的活性炭吸附容量低。探索高效的卤代酰胺去除方法, 是目前该领域发展的方向之一。

④ 通过水厂工艺调整和水厂工艺强化可有效

控制卤代酰胺的生成,因此通过控制卤代酰胺前体的方法来控制卤代酰胺的产生,是今后该领域研究的重点。

参考文献:

- [1] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product [J]. *Water Res*, 2002, 36(4): 817-824.
- [2] Chen Z, Valentine R L. Modeling the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from the reaction of natural organic matter (NOM) with monochloramine [J]. *Environ Sci Technol* 2006 40(23): 7290-7297.
- [3] Schreiber I M, Mitch W A. Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen [J]. *Environ Sci Technol* 2006 40(19): 6007-6014.
- [4] Lee W, Westerhoff P, Croue J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine and trichloronitromethane [J]. *Environ Sci Technol* 2007 41(15): 5485-5490.
- [5] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection by-products: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(1): 62-68.
- [6] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection by-products [J]. *Environ Sci Technol* 2006 40(23): 7175-7185.
- [7] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic [J]. *Environ Sci Technol*, 2007 41(2): 645-651.
- [8] Joo S H, Mitch W A. Nitrile aldehyde and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines [J]. *Environ Sci Technol*, 2007 41(4): 1288-1296.
- [9] Richardson S D, Thruston A D Jr, Caughran T V, et al. Identification of new ozone disinfection by-products in drinking water [J]. *Environ Sci Technol*, 1999 33(19): 3368-3377.
- [10] Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D, et al. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection by-products [J]. *Environ Sci Technol* 2008 42(3): 955-961.
- [11] Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water [J]. *Trends Analytical Chem* 2003 22(10): 666-684.
- [12] Chu Wen-hai, Gao Nai-yun. Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid [J]. *J Hazard Mater* 2010, 173(1/3): 82-86.
- [13] Gopal K, Tripathy S S, Bersillon J L, et al. Chlorination by-products, their toxicodynamics and removal from drinking-water [J]. *J Hazard Mater* 2007, 140(1/2): 1-6.
- [14] Howard S, Weinberg, Stuart W, Krasner, Susan D, Richardson, et al. The Occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study [EB/OL]. http://epa.gov/athens/publications/reports/EPA_600_R02_068.pdf 2002-09-30.
- [15] 李伟, 徐斌, 夏圣骥, 等. DON的水处理特性及生成NDMA潜能的分析 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(17): 35-38.
- [16] Egeberg P K, Eikenes M, Gjessing E T. Organic nitrogen distribution in NOM size classes [J]. *Environ Int*, 1999, 25(2/3): 225-236.
- [17] Lee W, Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation [J]. *Water Res*, 2006, 40(20): 3767-3774.
- [18] Lee W, Westerhoff P, Esparza-Soto M. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in U S water treatment plants [J]. *J AWWA* 2006 98(10): 335-346.
- [19] Pehlivanoglu-Mantas E, Sedlak D L. Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: concentrations, size distribution and NDMA formation potential [J]. *Water Res* 2008 42(14): 3890-3898.

E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

通讯作者: 徐斌

收稿日期: 2011-02-05