

测定和去除含氮消毒副产物亚硝胺的研究进展

周超, 高乃云

(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: 亚硝胺是水消毒处理过程中产生的一类新型含氮消毒副产物,其强烈的“三致”毒性引起人们越来越多的关注,但致毒机理至今仍未被掌握。介绍了水消毒过程中产生亚硝胺的种类、测定和去除研究现状,并针对现有亚硝胺研究的不足,提出了其处理领域今后研究的主要方向和需解决的问题。

关键词: 饮用水; 亚硝胺; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2012)06-0013-04

Research Progress in Detection and Removal of Nitrogenous Disinfection By-products – Nitrosamines in Water

ZHOU Chao, GAO Nai-yun

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Nitrosamines are a class of nitrogenous disinfection by-products produced during water treatment, which causes great attention of people because of its strong toxicity, but the toxicity mechanism is not understood. Species, detection and removal of nitrosamines are introduced. In the light of some shortcomings in research on nitrosamines, the main research fields in the future and the problems to be solved are proposed.

Key words: drinking water; nitrosamine; disinfection by-products

近年研究表明,氯胺消毒法虽可降低三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等消毒副产物的生成,但会导致亚硝胺产生,成为新兴潜在剧毒性消毒副产物(DBPs)^[1]。目前,环境中已检测到近300种亚硝胺,证实其中80%~90%具有致癌、致畸和致突变毒性,且毒性大小与化学结构密切相关,即脂肪链越短,致癌风险越大。一般情况下,纯净水体中亚硝胺含量很低,而废水中往往含有较大浓度的亚硝胺及其前体物^[2]。因此,间接利用处理过的废水作为饮用水源,可能存在巨大的健康风险。

由于亚硝胺并非常规污染物,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中并没有亚硝胺的浓度限定。美国加州卫生部规定了亚硝胺的通告浓度:亚硝基二甲胺(NDMA)、亚硝基二乙胺(NDEA)和亚硝基二丙胺(NDPA)为10 ng/L。加拿大安大略省饮用水水质标准中规定NDMA浓度上限为9 ng/L。在德国,NDMA和亚硝基吗啉(NMOR)允许健康值为10 ng/L。美国环境保护署(EPA)已把NDMA、亚硝基吡咯啉(NDYR)、NDEA、亚硝基甲基乙胺(NMEA)、NDPA和亚硝基二丁胺(NDBA)加入

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002、2008ZX07421-004); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)

非常规污染物监测规范 2(UCMR-2)中。鉴于亚硝胺类消毒副产物毒性强、危害大,对其测定和进行有效去除具有重要意义。

1 亚硝胺类消毒副产物的种类

在饮用水处理工艺中有两种趋势会促进亚硝胺形成。首先,自来水厂饮用水水源污染加重,原水中含较高浓度的有机氮,其可作亚硝胺生成前体物;第二,饮用水处理过程使用氯胺进行二次消毒,前体物与二氯胺反应形成亚硝胺,并伴有一氯胺产生^[1]。二氯胺和前体物反应生成非对称氯化烷基胍中间体,一部分被溶解氧氧化生成亚硝胺,另一部分被氯胺氧化生成亚硝胺,且两种方式相互竞争。中间体内N—Cl键的弱极性或非极性使其能与溶解氧反应^[1]。有资料表明,饮用水和废水中亚硝酸盐和有机氮的亚硝化反应也可生成亚硝胺^[3]。目前作为新兴含氮消毒副产物,亚硝胺可分为9种,主要有:亚硝基二甲胺(NDMA)、亚硝基二乙胺(NDEA)、亚硝基二丙胺(NDPA)、亚硝基二丁胺(NDBA)、亚硝基二苯胺(NDPHA)、亚硝基甲基乙胺(NMEA)、亚硝基吗啉(NMOR)、亚硝基吡咯烷(NPYR)、亚硝基哌啶(NPIP)。

2 亚硝胺类消毒副产物的测定

水中消毒副产物亚硝胺浓度虽低,但危害性严重,为确保饮用水安全和人体健康,必须对其进行监测和危险评估。各种分离和检测技术已应用于亚硝胺分析,如高效液相色谱法(HPLC)、气相质谱法(GC-MS)和液相质谱法(LC-MS)等。检测对象主要是自来水厂出水和废水再生回用水。

2.1 样品预处理

样品在分析前都要经过萃取、预浓缩或清洗步骤,通常采用液液萃取法(LLE)和固相萃取法(SPE)从样品中萃取亚硝胺。LLE需大量有机溶剂,耗时费力。SPE采用不同吸附剂(如炭树脂或椰子炭),从样品中提取目标物。与LLE相比,SPE具有成本低、处理时间短、样品处理量高和易自动化控制等优势^[4]。此外,固相微萃取(SPME)也是一种简单快速、溶剂用量少的萃取方法。

2.2 样品测定

一种理想的检测方法应具有高选择性和高敏感性,在原料成本和时间投入上都经济可行。目前应用于水样中亚硝胺痕量分析的最敏感高效技术包括SPE和气相质谱联用(GC-MS/MS)或液相质谱联

用(LC-MS/MS)技术。使用Ambersorb 572和Li-Chrolut EN滤柱SPE结合GC-MS技术,对亚硝胺有良好的灵敏度和选择性,检测限为0.4~1.6 ng/L。利用SPME和GC-MS/MS分析水中亚硝胺,对NDMA、NDEA和NDPA的检测限为3.2~3.5 ng/L, NMOR为15.2 ng/L^[5]。SPE-LC-MS/MS技术包括SPE、液相色谱分离(LC)和质谱联用仪(MS/MS),已用于饮用水中多种污染物的检测,能敏锐检测GC检测不出的亚硝胺。该方法检测限为0.1~10.6 ng/L,平均回收率为41%~111%^[6]。

3 亚硝胺类消毒副产物的去除方法

3.1 吸附作用

3.1.1 活性炭吸附

Dai等^[7]研究表明,活性炭吸附亚硝胺特性符合Freundlich方程,且吸附能力受微孔大小、微孔体积和表面特性影响。通过热处理和引入TiO₂微粒可显著提高其对亚硝胺的吸附能力,将金属盐(如硫酸铁)用作添加剂可得到无序金属介孔炭,对挥发性亚硝胺具有较强的吸附能力,并伴随良好的催化活性^[8]。另有资料表明,活性炭可在有氧条件下催化二级胺转化产生痕量亚硝胺^[9]。

3.1.2 介孔硅吸附及改性

介孔硅能使大量液体短时间通过,并选择性吸附目标物,但缺乏具有吸附和催化活性的金属离子,故改性至关重要。碳因在储氢、吸附、催化剂载体和电极材料上的优异性能常被加载到介孔硅上。Yang等^[10]用表面活性剂作为碳前体改性介孔硅MCM-41,试验证明此硅碳复合材料表现出对亚硝胺的高效吸附和催化分解能力。在温度为773~973 K时,炭化作用使其拥有比MCM-41更好的吸附去除挥发性亚硝胺的能力。为提高介孔硅吸附亚硝胺能力,Gu等^[11]通过控制pH值和硅铝酸盐浓度,并添加无机盐来合成含微孔缺陷的介孔硅,大大提高了其对亚硝胺的吸附能力。

3.1.3 沸石吸附及改性

沸石因比表面积大、阳离子静电作用强和选择特性而被认为是亚硝胺的有效吸附剂,但是受微孔尺寸所限,沸石只能吸附小分子质量的挥发性亚硝胺。

介孔沸石是一种具有催化效能的吸附剂,克服了微孔扩散和质量运输限制,并在结构中形成活性位。Lin等^[12]合成沸石MCM-41,经干胶转化将非

定晶硅转变为沸石晶体做出介孔 HZSM-5 沸石。试验证明,其在温度为 180 °C (453 K) 时对挥发性亚硝胺的吸附最有效,表现出优于微孔沸石和介孔硅的吸附性能。Zhou 等^[13]研究了沸石 NaZSM-5、Hb 和 NaZSM-11 在 pH 值 = 1 的酸性溶液中对亚硝胺的吸附效果。试验结果表明,吸附过程符合一级 Lagergren 吸附动力学方程,也符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程。与无定形硅和有序介孔硅 SBA-15 相比,沸石 NaZSM-5、Hb 和 NaZSM-11 对亚硝胺的吸附能力更强,且较高的 Si/Al 比值有利于吸附。

将铜离子引入沸石中能增强对亚硝胺的静电作用,且能削弱沸石上已吸附亚硝胺的解吸作用,故对提高挥发性亚硝胺的吸附效果具有重要作用。Gu 等^[14]用氧化铜通过浸渍法制备铜改性沸石,增强其吸附挥发性亚硝胺的能力,氧化铜最佳含量为 3% (质量比)。Yang 等^[15]也证明,沸石 NaY 经氧化铜、氧化钴或氧化锆改性后可强化对亚硝胺的静电吸引,从而提高吸附性能。而沸石 MCM-22 具有独特多孔结构、表面疏水性和紧密形态等优点,吸附等温线遵循 Freundlich 方程,在吸附挥发性亚硝胺方面更优于沸石 NaY 和 NaZSM-5。

3.2 反渗透技术

反渗透技术(RO)是膜分离技术中最节能有效的方式,越来越多地用于净化受污染饮用水源。Eva 等^[16]研究了反渗透膜在横流条件下对亚硝胺的去除效果。结果表明,对亚硝胺类物质的去除率随其分子质量的增加而增大,对 NDMA、NMEA、NPYR、NDEA 的去除率分别为(56%~70%)、(80%~91%)、(89%~97%)、(92%~98%),超出 NPIP、NDPA 和 NDPA 的检测限,log(转变量)与甲基数呈线性关系($r^2 > 0.97$)。

3.3 紫外线辐射

紫外线辐射(UV)是目前饮用水和废水中去除亚硝胺最常用的方法。亚硝胺有较强的感光性,在光强为 765 W/m² 时辐射光解,NDMA 的半衰期为 16 min,其他亚硝胺为 12~15 min^[17]。Xu 等^[18]试验表明,水体 pH 值对 NPYR 光解的影响不大,但对 NPIP 有较大影响。水特性对其去除率影响较小,NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的产生是 N—N=O 键裂变的结果。Xu 等^[19]分别采用 UV 和 UV/O₃ 处理 15 min,对 NDEA 的去除率均达 99%,且反应遵循伪一级反应

动力学方程。酸性和中性条件对单独紫外线照射去除 NDEA 有利,而对于 UV/O₃,NDEA 在不同的 pH 值下均可快速被去除。尽管在 UV/O₃ 过程中臭氧的应用对 NDEA 的去除率无影响,却对降解途径和产物有重大影响。

3.4 电化学氧化

硼金刚石(BDD)薄膜电极电化学氧化去除水中有机物是一种新兴的高级氧化技术,且能高效去除亚硝胺,特别是羟基自由基与亚硝胺反应进一步降解副产物,可防止亚硝胺再生。Chaplin 等^[20]试验表明,BDD 阳极可通过直接电子转换方式在电极表面氧化化合物,也可通过水氧化产生的羟基自由基氧化。同时,阴极会在结构上对化合物进行选择还原^[21],电极表面发生电荷转移^[22]。在电化学处理过程中,目标化合物在阳极和阴极的破坏组合为传统高级氧化技术对某些化合物的去除提供了新机制。

4 结论

作为水中新兴消毒含氮副产物,亚硝胺毒性大,具有“三致”(致癌、致畸、致突变)效应,但毒性机理至今仍未被掌握。关于水中氯化消毒副产物亚硝胺的去除已经开展了一些研究,然而对其毒性机理的认识还很充分,对其去除的研究也还存在很多空白,需要做更深入的研究。

① 如何降低亚硝胺降解过程中间产物的危害,甚至避免其产生。

② 如何更高效敏感地识别提取亚硝胺,正确利用并化废为宝。

③ 进一步试验考察应用于去除其他消毒副产物的技术是否对亚硝胺的去除具有普遍适用性,其他高级氧化技术是否有应用于去除亚硝胺的前景。

④ 确定几种准确高效的普遍检测饮用水中亚硝胺含量的方法,并进一步具体规定饮用水卫生标准中亚硝胺的限定浓度。

⑤ 亚硝胺对人体的具体毒性机理还需进一步研究。

⑥ 为控制水中亚硝胺浓度,除在其形成后进行降解去除外,还可以考虑去除前体物来防止其生成,源控制或前体物去除可能是一种更好的选择。

参考文献:

[1] Schreiber I M, Mitch W A. Nitrosamine formation path-

- way revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen[J]. *Environ Sci Technol* 2006 40(19): 6007–6014.
- [2] Krasner S W, Westerhoff P, Chen B Y *et al.* Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen and DBP precursors in effluent organic matter[J]. *Environ Sci Technol* 2009 43(8): 2911–2918.
- [3] Mitch W A, Sharp J O, Trussell R R *et al.* N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review[J]. *Environ Eng Sci* 2003 20(5): 389–404.
- [4] Beatriz J S, Evaristo B, Mercedes G. Automatic screening method for the preconcentration and determination of N-nitrosamines in water[J]. *Talanta* 2007 73(3): 498–504.
- [5] Hung H W, Lin T F, Chiu C H *et al.* Trace analysis of N-nitrosamines in water using solid-phase microextraction coupled with gas chromatograph – tandem mass spectrometry[J]. *Water Air Soil Pollut* 2010 213(1/4): 459–469.
- [6] Zhao Y Y, Jessica B, Steve E H *et al.* Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol* 2006 40(24): 7636–7641.
- [7] Dai X D, Zou L, Yang Z F *et al.* Adsorption characteristics of N-nitrosodimethylamine from aqueous solution on surface-modified activated carbons[J]. *J Hazard Mater* 2009 168(1): 51–56.
- [8] Yang J, Gu F N, Wang H J *et al.* The metal-incorporated mesoporous carbon with high performance in capture and degradation of volatile nitrosamines[J]. *Catalysis Today* 2009 148(1/2): 88–96.
- [9] Padhye L, Wang Pei, Karanfil T *et al.* Unexpected role of activated carbon in promoting transformation of secondary amines to N-nitrosamines[J]. *Environ Sci Technol* 2010 44(11): 4161–4168.
- [10] Yang J Y, Yang J, Zhou Y *et al.* Effective nitrosamines trap derived from the in situ carbonized mesoporous silica MCM-41[J]. *J Hazard Mater* 2010 176(1/3): 602–608.
- [11] Gu F N, Yang J Y, Wdi F *et al.* Modification of structure of pore wall of mesoporous aluminosilicate to increase its adsorptive capability for nitrosamine[J]. *Chin J Catal* 2010 31(3): 267–272.
- [12] Lin W G, Wei F, Gu F N *et al.* Adsorption of nitrosamines by mesoporous zeolite[J]. *J Colloid Interface Sci* 2010 348(2): 621–627.
- [13] Zhou C F, Zhu J H. Adsorption of nitrosamines in acidic solution by zeolites[J]. *Chemosphere* 2005 58(1): 109–114.
- [14] Gu F N, Zhuang T T, Cao Y *et al.* Effect of copper cation on the adsorption of nitrosamines in zeolite[J]. *Solid State Sci* 2008 10(11): 1658–1665.
- [15] Yang J, Zhou Y, Yang J Y *et al.* Capturing nitrosamines by zeolite MCM-22: effect of zeolite structure and morphology on adsorption[J]. *J Phys Chem C* 2010 114(21): 9588–9595.
- [16] Eva S D, Marco Z, Megan H P *et al.* Evaluating the impacts of membrane type, coating, fouling, chemical properties and water chemistry on reverse osmosis rejection of seven nitrosoalkylamines, including NDMA[J]. *Water Res* 2007 41(17): 3959–3967.
- [17] Plumlee M H, Reinhard M. Photochemical attenuation of N-nitrosodimethylamine(NDMA) and other nitrosamines in surface water[J]. *Environ Sci Technol* 2007 41(17): 6170–6176.
- [18] Xu B B, Chen Z L, Qi F *et al.* Rapid degradation of new disinfection by-products in drinking water by UV irradiation: N-nitrosopyrrolidine and N-nitrosopiperidine[J]. *Sep Purification Technol* 2009 9(1): 126–133.
- [19] Xu B B, Chen Z L, Qi F *et al.* Comparison of N-nitrosodimethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: efficiency, product and mechanism[J]. *J Hazard Mater* 2010 179(1/3): 976–982.
- [20] Chaplin B P, Schrader G, Farrell J. Electrochemical destruction of N-nitrosodimethylamine in reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond film electrodes[J]. *Environ Sci Technol* 2010 44(11): 4264–4269.
- [21] Chaplin B P, Schrader G, Farrell J. Electrochemical oxidation of N-nitrosodimethylamine with boron-doped diamond film electrodes[J]. *Environ Sci Technol* 2009 43(21): 8302–8307.
- [22] Mishra D, Liao Z H, Farrell J. Understanding reductive dechlorination of trichloroethene on boron-doped diamond film electrodes[J]. *Environ Sci Technol* 2008 42(24): 9344–9349.

E-mail: zhouchaolzxm@163.com

通讯作者: 高乃云

收稿日期: 2011-10-25