

# 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究

徐倩, 徐斌\*, 覃操, 夏圣骥, 高乃云, 田富箱, 李大鹏

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**选取了受污染原水中广泛存在的 12 种含氮有机物(除草剂、杀虫剂、氨基酸、工业品等), 开展了氯化化和氯胺化培养生成典型消毒副产物的实验, 目的是通过对水中脲类除草剂、嘧啶类除草剂和其他含氮化合物培养生成不同消毒副产物的生成量, 讨论不同种类含氮化合物生成含碳和含氮消毒副产物规律以及考察不同消毒副产物的可能前体物。研究发现, 脲类除草剂经过量氯化化和氯胺化可产生多达 9 种消毒副产物, 反应活性最高的绿麦隆可生成三氯甲烷(CF)、一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、1,1-二氯丙酮(1,1-DCP)、1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP)、三氯硝基甲烷(NTCM)、二氯乙腈(DCAN)、二甲基亚硝胺(NDMA)。在杀虫剂中涕灭威与含有硝基的地乐酚是产生 CF、DCAA、MCAA 和 NTCM 的重要前体物, L-色氨酸经氯化可生成较高浓度的 CF 和 DCAA。本研究同时对绿麦隆、涕灭威、地乐酚和 L-色氨酸生成不同类型 DBPs 的途径进行了推断和分析。

**关键词:**含氮有机物; 氯化消毒; 氯胺消毒; 消毒副产物; NDMA

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-1967-07

## Chlorination Byproducts Formation Potentials of Typical Nitrogenous Organic Compounds in Water

XU Qian, XU Bin, QIN Cao, XIA Sheng-ji, GAO Nai-yun, TIAN Fu-xiang, LI Da-peng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Twelve typical nitrogenous organic compounds including herbicides, pesticides, amino acids, industrial products etc in polluted raw water were selected to investigate formation of typical carbonaceous and nitrogenous DBPs during chlorination and chloramination. To identify the formation mechanism of carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts from nitrogenous chemicals, chlorination and chloroamination of urea herbicides, triazine herbicides, amino acid, and other compounds were investigated. As a result, the potential precursors for different DBPs were defined as well. It has been identified that widely used urea herbicides could produce as many as 9 specific DBPs. The chlorotoluron shows highest reactivity and yields chloroform (CF), monochloroacetic acid (MCAA), dichloroacetic acid (DCAA), 1,1-dichloro-acetone (1,1-DCP), 1,1,1-trichloro-acetone (1,1,1-TCP), chloropicrin (NTCM), dichloro-acetonitrile (DCAN), dimethylnitrosamine (NDMA). The results indicated that aldicarb and dinoseb are important precursors of CF, DCAA, MCAA, NTCM as well. High concentrations of CF and DCAA were found during L-tryptophan chlorination. Furthermore, DBPs formation pathways and mechanisms were suggested during chlorination and chloramination of chlorotoluron, ametryn, dinoseb L-tryptophan.

**Key words:** nitrogenous organic compounds; chlorination disinfection; chloramine disinfection; disinfection DBPs; NDMA

自 20 世纪 70 年代开始, 研究人员就发现经氯消毒后出厂水往往会产生一些有害健康的副产物, 例如三卤甲烷 (THMs)、卤代乙酸 (HAAs)、卤乙腈 (HANs)、卤代呋喃酮 (MX) 等、臭氧消毒后产生溴酸盐、二氧化氯消毒后生成亚氯酸盐等副产物<sup>[1,2]</sup>。鉴于这些物质对人体具有显著的三致作用(致癌、致畸、致突变), 因此消毒副产物的生成和控制一直以来都是饮用水领域的持续关注焦点。近年来, 含氮消毒副产物 (N-DBPs, 主要包括了亚硝胺、卤代硝基甲烷、卤代乙酰胺与卤化腈) 在发达国家饮用水中不断被检出, 虽然其出厂水中浓度一般为 ng/L ~ μg/L 水平, 远低于常规消毒副产物 THMs 和 HAAs 浓度, 但其危害远高于后者。以 10<sup>-6</sup> 理论致癌风险系数为例, THMs 中的三氯甲烷、二溴一氯甲烷暴露

浓度分别为 350 000 ng/L 和 400 ng/L, 而亚硝胺中二甲基亚硝胺 (NDMA) 仅为 0.7 ng/L<sup>[3,4]</sup>。因此, 关于 N-DBPs 的生成特性与控制方法研究已成为消毒副产物领域新的研究热点, 其中关于其前体物种类的识别是重要的研究内容之一<sup>[5]</sup>。水中溶解性有机氮化合物 (DON) 作为 N-DBPs 生成的总前体物, 质量占溶解性有机物 (DOM) 总量的约 0.5% ~ 10% 左右, 其主要包含的种类有 NH 类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶、硝基化合物等, 主要来源于工农业用水的

收稿日期: 2010-08-12; 修订日期: 2010-10-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金项目 (51078280); 上海市青年科技后明星计划项目 (11QA1407000)

作者简介: 徐倩 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水消毒副产物生成与控制。

\* 通讯联系人, E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn

排放、微生物代谢产生的可溶性产物(SMPs)、藻类(如蓝绿藻等)的代谢产物及土壤中存在的有机氮等<sup>[6,7]</sup>。研究表明水中 DON 易与水处理用氧化剂和消毒剂作用,产生多种类型的消毒副产物。

为考察不同类型 DON 有机物生成含碳消毒副产物(C-DBPs)和 N-DBPs 的特性,本研究依据地表水中 DON 的来源和种类,筛选了 12 种典型的含氮有机物,开展了经氯化与氯胺化生成不同类型消毒副产物的潜能分析。本实验除对三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈和三硝基甲烷进行了检测,还对国内研究较少的 *N*-亚硝基二甲胺以及卤化酮等消毒副产物的生成途径及生成量进行了分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器和试剂

实验所选择的典型含氮有机物均为色谱纯标准品或优级纯,纯度均大于 99%,其中敌草隆、绿麦隆、异丙隆、苯噻草酮、霜脲氰、地乐酚等物质购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,莠灭净、扑草净、杀草强等购自美国 Sigma 公司,腺嘌呤与 L-色氨酸购自国药集团化学试剂有限公司(上海),各种研究对象的物理化学性质详见表 1。

氯化与氯胺化实验使用的氢氧化钠、浓硫酸、浓盐酸、磷酸二氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、氯化铵、无水硫酸钠、硫代硫酸钠等试剂均为优级和分析纯试剂,商用次氯酸钠(6%有效氯)溶液,均购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。每次使用前,对次氯酸钠的自由氯含量进行 DPD-AES 法标定。实验所配置的溶液均采用超纯水配制,超纯水由 Milli-Q 超纯水机制备。实验使用的有机溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)、正戊烷、甲醇、乙腈等均为色谱纯试剂,购自 J. T. Baker(美国)。

消毒副产物标准样品二甲基亚硝胺(NDMA)、三卤甲烷混标(THMs,包括三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷和三溴甲烷)、卤乙酸混标(HAAs,主要包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三溴乙酸、一溴二氯乙酸、二氯一溴乙酸)、其它挥发性消毒副产物混标(主要包括三氯乙腈、二氯乙腈、1,1-二氯丙酮、三氯硝基甲烷、一溴一氯乙腈、1,1,1-三氯丙酮、二溴乙腈)均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司。三卤甲烷测定采用 EPA502.1 方法检测,使用正戊烷为萃取剂;卤乙酸采用 EPA552.2 方法检测,卤乙酸经酸化甲醇酯化后经 MTBE 萃取后进行分析;卤乙腈(HANs),卤化丙酮(HAKs),三氯硝基甲

烷等采用 EPA551.1 方法测定,水样在饱和和无水硫酸钠条件下经 MTBE 萃取后分析。THMs、HAAs 和其它挥发性消毒副产物均采用 GC-ECD 分析(岛津 GC2010),采用 HP5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm)。NDMA 的分析采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 TSQ Quantum 液质联用仪(UPLC-MS-MS)进行分析,其具体方法详见文献[8]。

### 1.2 实验方法

氯化卤代消毒副产物生成潜能:采用超纯水配置典型含氮有机物溶液,使其浓度均为 0.1 mmol/L。取配置好的溶液 40 mL 放入安培瓶中,加入一定体积的经标定后的次氯酸钠,控制加氯量符合  $m(\text{Cl}_2)/m(\text{DOC}) = 10$  (DOC 以 C 计),采用 10 mmol/L 磷酸盐缓冲液将 pH 控制为  $7.0 \pm 0.1$ ,然后使用带聚四氟乙烯的瓶盖将样品瓶密闭,并保证瓶中不存在气泡,样品放置于黑暗环境的培养箱内,温度控制为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ;反应 7 d 结束后,采用氯化铵淬灭残余的自由氯,然后对水中生成的三卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈、三氯硝基甲烷和卤化丙酮的浓度进行分析,所有分析样品的制备在当天内完成。

氯胺化培养 NDMA 生成潜能:首先采用氯化铵和次氯酸钠(以  $\text{Cl}_2$  计)按摩尔比 1.2:1 在 pH 值 9.6 的条件下(20 mmol/L 碳酸盐缓冲溶液)进行反应,生成一氯胺浓度为 20 mmol/L 的储备液。取 500 mL 培养水样(浓度为 0.1 mmol/L),加入氯胺储备液使反应液中氯胺浓度为 2 mmol/L,同时加入磷酸盐缓冲液(10 mmol/L),将 pH 控制为  $7.0 \pm 0.1$ ,然后将样品放置于黑暗环境的培养箱内,温度控制为  $25^\circ\text{C}$ ,反应 10 d,制得氯胺化培养水样,水样采用硫代硫酸钠淬灭残余的化合氯,实验样品当天进行固相萃取,洗脱后样品经砂浴挥发后,进行 LC-MS-MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脞类除草剂的氯化与氯胺化消毒产物生成潜能

脞类除草剂是我国农业广为使用的类型之一,广泛应用于小麦、大麦、玉米、大豆、花生、甘蔗、马铃薯和葡萄的生产过程中<sup>[9]</sup>。由于该类型除草剂结构较为稳定,在较宽 pH 值条件下均不发生水解,水中的降解速率非常缓慢,其半衰期长达几个月甚至 1 a 以上,因此在地表水和饮用水经常被检出,其浓度一般为  $0.1 \sim 10 \mu\text{g/L}$ <sup>[9]</sup>。鉴于其毒性较大,在欧盟脞类除草剂中的敌草隆和异丙隆已被确定为优先控制

表 1 12 种含氮化合物的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the twelve typical nitrogenous organic compounds

| 项目      | 编号 | 化合物名称 | CAS 号      | 相对分子质量 | 溶解度(20℃)<br>/mg·L <sup>-1</sup> | log K <sub>ow</sub> | 分子结构图 |
|---------|----|-------|------------|--------|---------------------------------|---------------------|-------|
| 脲类除草剂   | 1  | 敌草隆   | 330-54-1   | 232    | 42                              | 2.68                |       |
|         | 2  | 绿麦隆   | 15545-48-9 | 212.68 | 70                              | 2.41                |       |
|         | 3  | 异丙隆   | 34123-59-6 | 206.29 | 65                              | 2.87                |       |
| 噻类除草剂   | 4  | 苯噻草酮  | 41394-05-2 | 201.21 | 1800                            | 0.83                |       |
|         | 5  | 莠灭净   | 834-12-8   | 227.33 | 209                             | 2.98                |       |
|         | 6  | 扑草净   | 7287-19-6  | 373.7  | 632.5                           | 0.99                |       |
| 胺基化合物   | 7  | 杀草强   | 61-82-5    | 84     | 2.8e+005                        | -0.86               |       |
|         | 8  | 涕灭威   | 116-06-3   | 190.26 | 6030                            | 1.13                |       |
| 其它含氮有机物 | 9  | 霜脲氰   | 57966-95-7 | 198.18 | 890                             | 4.24                |       |
|         | 10 | 地乐酚   | 88-85-7    | 240.21 | 52                              | 3.56                |       |
| 其它      | 11 | 腺嘌呤   | 73-24-5    | 135.13 | 1030                            | -0.05               |       |
|         | 12 | L-色氨酸 | 73-22-3    | 204.23 | 2848                            | -1.06               |       |

污染物。为此,本研究选取了 3 种最为常见的取代脲类除草剂敌草隆、异丙隆和绿麦隆为实验对象,开展了生成不同类型消毒副产物的研究,其生成含碳消毒副产物三氯甲烷(CF)、一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、1,1-二氯丙酮(1,1-DCP)和 1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP)生成潜能如图 1 所示,生成含氮消毒副产物三氯硝基甲烷(NTCM)、二氯乙腈(DCAN)与 NDMA 的生成潜能

变化如图 2 所示。

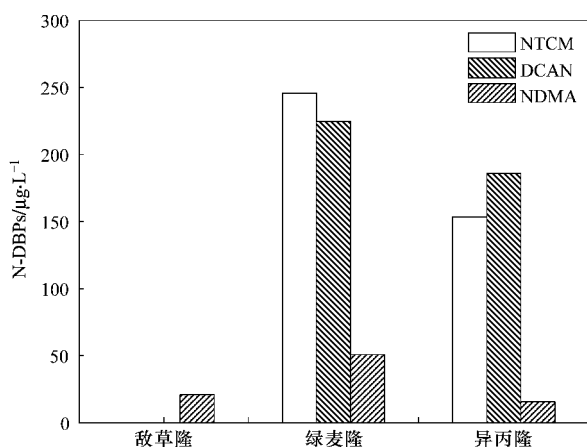


图 1 脲类除草剂的 C-DBPs 生成潜能变化

Fig. 1 C-DBPs formation potential of urea herbicides

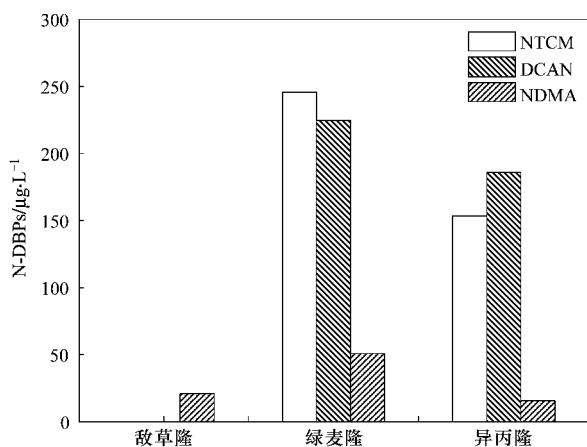


图 2 脲类除草剂的 N-DBPs 生成潜能变化

Fig. 2 N-DBPs formation potential of urea herbicides

从图 1 可以看出,取代脲类除草剂是产生 C-DBPs 的重要来源,3 种研究物质均可产生较高浓度的三氯甲烷、卤乙酸和卤化丙酮。经氯化后敌草隆、绿麦隆和异丙隆生成的三氯甲烷浓度分别为 595、1 578 和 283  $\mu\text{g/L}$ , HAA 总量分别为 422、1 200 和 1 033  $\mu\text{g/L}$ 、卤化丙酮总量分别为 0、679 和 128  $\mu\text{g/L}$ 。从 C-DBPs 产生总量上分析,脲类除草剂经过量氯化最容易生成三卤甲烷、其次为卤乙酸和最低为卤代丙酮。从结构上分析,苯环上带有一个氯与一个甲基的绿麦隆活性最高,可产生最高量的含 C-DBPs,敌草隆与异丙隆的反应活性相差不大,敌草隆可产生更多的三卤甲烷,而异丙隆可产生更多的卤乙酸。敌草隆基本不产生卤化丙酮和 DCAA,但可产生 TCAA,其它 2 种脲类均不产生 TCAA,这

可能与其苯环上存在 2 个氯有关。异丙隆可产生少量的卤化丙酮,其 MCAA 与 TCAA 产生量与绿麦隆较为相近。从卤乙酸、氯化丙酮产生量上分析,可以推断经氯化后脲类除草剂的苯环必然会发生开环和氯加成的反应,这与间二苯酚经氯化生成三氯甲烷和卤乙酸的生成机制相似<sup>[10]</sup>。

从图 2 可以看出,取代脲类除草剂同样也是产生 N-DBPs 的重要来源,其中反应活性更高的绿麦隆和异丙隆,经过量自由氯氧化可产生较高浓度的二氯乙腈、三氯硝基甲烷。绿麦隆的 NTCM 与 DCAN 生成量分别为 246  $\mu\text{g/L}$  和 223.7  $\mu\text{g/L}$ ,略高于异丙隆的 153  $\mu\text{g/L}$  和 185.5  $\mu\text{g/L}$ 。鉴于三氯硝基甲烷和卤乙腈的遗传毒性和致突变毒性远高于 THMs 和 HAAs<sup>[2]</sup>,因此在饮用水消毒过程中从脲类杀虫剂经氯化生成两者的现象应当重视。3 种脲类除草剂经氯化均可产生致癌特性最高的二甲基亚硝胺 (NDMA),敌草隆、绿麦隆和异丙隆的生成浓度可分别达到 21、50 和 30  $\mu\text{g/L}$ ,而经自由氯氧化产生浓度仅分别为 148 ng/L、32 ng/L 和未检出,氯化生成潜能远高于氯化生成潜能,这与实际水厂调查发现出厂水氯胺消毒 NDMA 检出值远高于自由氯消毒结果相一致<sup>[11]</sup>。关于除草剂 Diuron 经氯化生成较高浓度 NDMA 的结果在 2008 年已经被 Chen 等<sup>[12]</sup>发现,其认为在氯胺作用条件下,除草剂所带有的二甲胺基团与氯胺相互作用,通过 UMDH 机制反应生成 NDMA。本实验发现的脲类除草剂绿麦隆的 NDMA 生成值较敌草隆高出 138% 以上,因此有必要开展深入研究。

从图 1 和图 2 分析可以得出,脲类杀虫剂经过量氯化或氯胺化可产生多达 9 种消毒副产物,其种类涵盖了 THMs、HAAs、HANs、HAKs、TCNM 和 NDMA 等。从 3 种化合物结构分析,若需生成上述消毒副产物,经氯化下化合物所带的苯环必然发生破裂,为此本研究对其开环机制和 DBPs 生成机制进行了推测。反应活性最大的绿麦隆,经氯化或氯胺化生成多种 DBPs 的机制如图 3 所示。

从图 3 可以看出,经次氯酸氧化绿麦隆,用羰基取代苯环上的氢原子,并进一步氧化断裂碳氮键。随后,在次氯酸的继续作用下,苯环上的双键成为单键并被氯原子取代,并进一步产生断环反应从而生成三氯甲烷、卤乙酸、卤乙腈和卤化丙酮。物质结构中的氨基经氯化后形成硝基,相邻 C 上的 H 被 Cl 所取代,生成 TCNM。绿麦隆分子结构中含有二甲胺的官能团,迄今研究发现 NDMA 的前体物均含有这

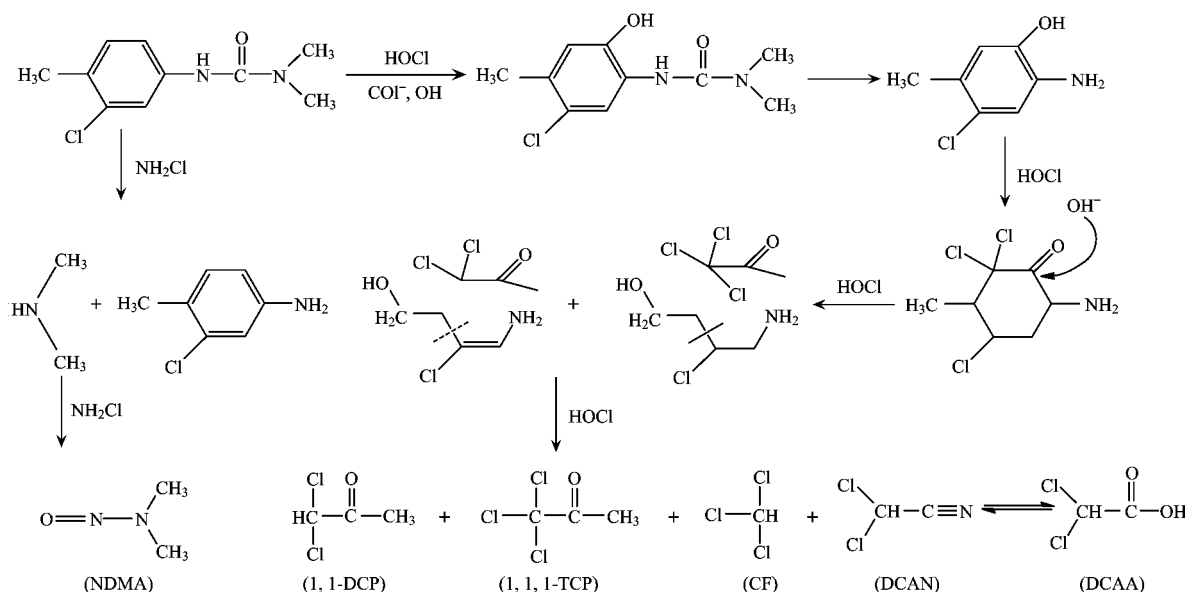


图3 绿麦隆经氯化及氯胺化生成 C-DBPs 与 N-DBPs 的机制推断图

Fig.3 Formation mechanisms of C-DBPs and N-DBPs during chlorination and chloramination of Chlorotoluron

一官能团,例如 Dimethylamine、Ranitidine、Tolylfluanide 等<sup>[13]</sup>. 可以认为在氯胺左右条件下, Chlorotoluron 将释放出二甲胺基团(如图3),并与氯胺继续作用生成 NDMA.

## 2.2 噁类除草剂生成消毒产物生成潜能分析

噁类除草剂是20世纪50年代推出的传统除草剂之一,它以光合系统蛋白为作用靶标,抑制植物的光合作用而发挥作用,目前在各大类除草剂使用中排位第五,仅次于氨基酸类(草甘膦等)、脲类、酰胺类、芳氧苯氧丙酸类除草剂等,最为熟悉的此类除草剂包括莠去津、莠灭净、扑草净、西玛津等. 同样该类型除草剂在环境中降解速度缓慢,属于地表水、地下水和饮用水中经常检出的污染物种类<sup>[14,15]</sup>. 鉴于其生物毒性,噁类除草剂中莠去津、西玛津、噁草酮均已被列入可能的内分泌物干扰物名单,在饮用水水质指标中也列有限值. 为考察噁类除草剂经氯化及氯胺化生成典型 DBPs 的特性,本研究选取了常用的种类莠灭净、扑草净和苯噁草酮为调查对象,其生成 DBPs 的结果如图4所示.

从图4中可以看出,莠灭净的 CF 生成量略高于扑草净,苯噁草酮则不生成三卤甲烷. 莠灭净能生成 MCAA 和 DCAA,其中 DCAA 生成量明显高于 MCAA. 扑草净经氯化仅生成 DCAA,但不会生成 MCAA. 苯噁草酮可生成 MCAA 和 DCAN,但浓度均极低. 从生成机制上分析,普遍认为三噁类农药的噁环基本不会发生断裂,因此反应生成的 CF 和 HAAAs

将来自于其噁环上连接侧链的断链. 莠灭净与扑草净生成的 CF 浓度相当,从结构分析可以得知碳硫键上方的甲基可能是 CF 产生的主要来源. 莠灭净与扑草净生成 HAAs 的总量分别为 1 153  $\mu\text{g/L}$  和 540  $\mu\text{g/L}$ ,其中莠灭净生成的 DCAA 约为扑草净的二氯乙酸生成量的 200%,而扑草净基本不生成 MCAA,这可能与这2种物质噁环不同侧链的结构断裂有关. 从图4可以得知部分的噁类除草剂经氯化可生成较高含量的三氯甲烷和卤乙酸,本研究推断了莠灭净经氯生成 C-DBPs 的机制,其结果如图5所示. 可以看出,莠灭净的噁环上部的 C—S 键最容易受到次氯酸的攻击,并发生断链,进而脱除的

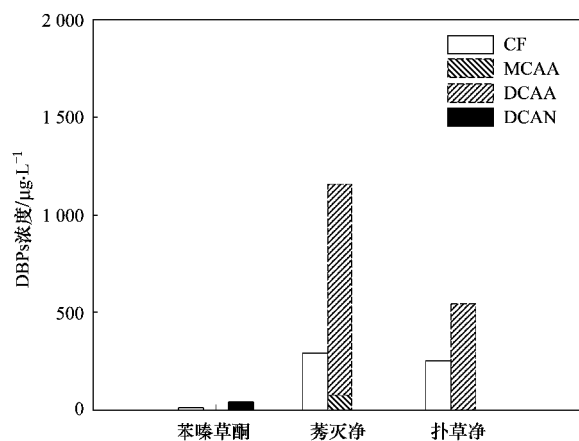


图4 噁类除草剂的 C-DBPs 生成潜能变化

Fig.4 C-DBPs formation potentials of triazine herbicides

甲基上的 H 被氯取代生成 CF。噻环上的另外 2 条侧链在次氯酸的作用下,也可以发生断裂,同时羟基化,断裂结构氨基被氯攻击,生成  $C\equiv N$  进而转变为 HAA。s。

### 2.3 其它含氮化合物生成消毒产物潜能分析

为考察其它常见含氮有机物经氯化和氯胺化生成 C-DBPs 与 N-DBPs 的潜能,本实验在其它常用的杀虫剂、氨基酸和工业品中选取了杀草强、涕灭威、地乐酚、霜脲氰、腺嘌呤和 L-色氨酸等 6 种含氮有机物开展了相关研究。杀草强也是一种曾经常用的除草剂,其结构简单、稳定,具有较强的干扰甲状腺激素活性的作用,是欧盟禁止使用的 22 种生产的农药之一。涕灭威广泛用于玉米、花生、大豆等农业品中控制线虫类和蚜虫等,该物质的毒性是呋喃丹的 10 倍,是目前最毒的杀虫剂品种之一。因其水溶性高,在土壤中的淋溶与移动性很强,国外已在许多地区发现其对地下水有污染。地乐酚在土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性,在地下水被发现能长期存在<sup>[16,17]</sup>。世界许多国家均对其在农产品的残留规定了严格的限量,其最高残留限量(MRL)不得超过 0.02 mg/kg。霜脲氰是属于高效的杀菌剂,用于防治番茄、黄瓜等作物的霜霉病和晚疫病,其毒性较低。腺嘌呤又称维生素 B<sub>4</sub>,在蛋白质生物合成过程里作为 DNA 与 RNA 的组成物。L-色氨酸作为一种重要的人体必须氨基酸,被广泛应用于医药和食品领域。这 6 种含氮化合物的消毒副产物三氯甲烷(CF)、一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)和三氯硝基甲烷(NTCM)生成潜能变化如图 6 所示。

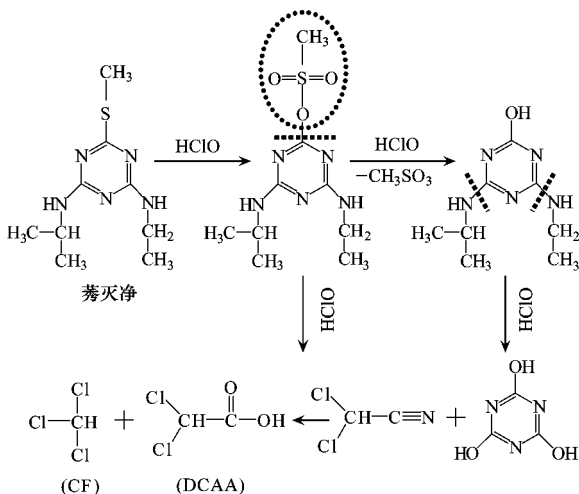


图 5 莠灭净经氯化生成 C-DBPs 的机制推断图

Fig. 5 Formation mechanism of C-DBPs during chlorination of Ametryn

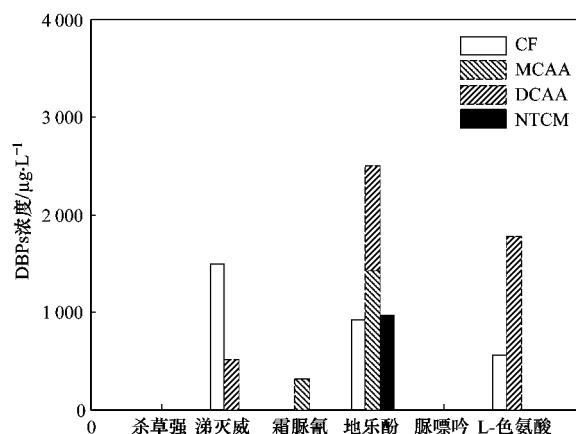


图 6 其它含氮有机物生成碳类有机物浓度

Fig. 6 DBPs formation potential variations between other nitrogenous organic compounds

从图 6 可以看出,涕灭威、地乐酚、L-色氨酸为 CF 的重要前体物,其中涕灭威的生成量最大,可达到 1 495 μg/L;涕灭威、霜脲氰、地乐酚、L-色氨酸在过量氯氧化时均可生成 HAA。s 中的 MCAA 和 DCAA,其总量分别达到了 513、306、2 502 和 1 767 μg/L,其中涕灭威生成的均为 DCAA,霜脲氰全部生成 MCAA,L-色氨酸全部产生 DCAA,地乐酚生成的卤乙酸由 MCAA 和 DCAA,其中 MCAA 占 43.1%。涕灭威和 L-色氨酸由于分子结构存在羰基、氨基和羧基,且存在一定量的相连的甲基,因而在次氯酸氧化的条件下,容易发生断键,使得氨基旁边的甲基中 H 原子被卤素取代生成三卤甲烷。L-色氨酸经氯化生成 HAA。s 的推断如图 7 所示,L-色氨酸

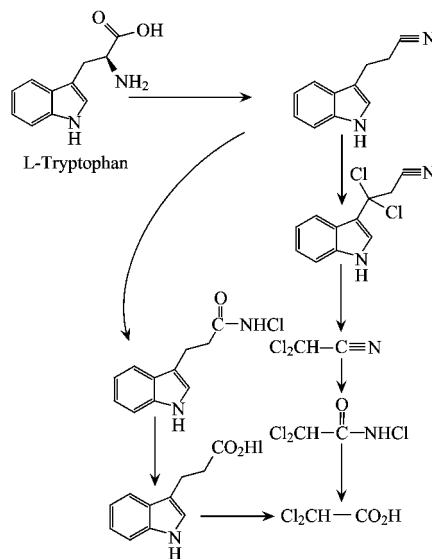


图 7 L-色氨酸经氯化生成 HAA。s 的机制推断图

Fig. 7 Formation mechanism of HAA。s during chlorination of L-Tryptophan

酸在氯化 and 脱羟基作用后,HOCl 与氨基类化合物加成反应,生成的含氮氯酰胺迅速在水中水解生成最终产物 DCAA<sup>[18]</sup>。研究发现地乐酚是生成最高浓度三硝基甲烷的前体物,其值达到了 959.6  $\mu\text{g/L}$ ,同时也可生成最高浓度 HAAs 和较高浓度的 CF。鉴于卤化硝基甲烷(HNMs)均具有强烈的细胞遗传毒性和致突变性,在饮用水对人体健康会产生极大危害,因此对于地乐酚生成较高 NTCM 的作用机制尚待进一步深入研究<sup>[19]</sup>。

### 3 结论

(1)脲类除草剂经过氯化 and 氯胺化后,生成了 THMs、HAAs、HANs、HAKs、TCNM 和 NDMA 等 9 种消毒副产物。绿麦隆的反应活性最高,0.1 mmol/L 的绿麦隆可生成 CF、MCAA、DCAA、1,1-DCP、1,1,1-TCP、NTCM、DCAN、NDMA,其浓度分别达到 1 578、819、381、32、647、246、224、50  $\mu\text{g/L}$ ;本实验中仅敌草隆可生成 TCAA,生成量为 234  $\mu\text{g/L}$ ;异丙隆的 MCAA 和 DCAA 生成量均较大,分别达到了 436  $\mu\text{g/L}$  和 597  $\mu\text{g/L}$ 。

(2)噻类除草剂经过氯化主要生成 CF、DCAA 和 MCAA 等消毒副产物,莠灭净和扑草净(0.1 mmol/L)产生 CF 的浓度可分别达到 287  $\mu\text{g/L}$  和 249  $\mu\text{g/L}$ ,同时可产生 HAAs 的浓度分别为 1 083  $\mu\text{g/L}$  和 540  $\mu\text{g/L}$ ;噻类除草剂在氯化培养时,均未发现有 NDMA 生成。

(3)本研究对绿麦隆、莠灭净、地乐酚和 L-色氨酸等生成不同类型 DBPs 的生成途径进行了推断和分析。杀虫剂中涕灭威与含有硝基的地乐酚是产生 CF、DCAA、MCAA 和 NTCM 的重要前体物,L-色氨酸经氯化可生成较高浓度的 CF 和 DCAA。

#### 参考文献:

- [1] Chow A T, Lee S T. Litter contributions to dissolved organic matter and disinfection byproduct precursors in California Oak woodland watersheds [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**(6): 2334-2343.
- [2] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. *Water Treatment Examination*, 1974, **23**(2): 234-243.
- [3] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, *et al.* Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. *Mutation Research*, 2007, **636**(1-3): 178-242.
- [4] Andrzejewski P, Kasprzyk-Hordern B, Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing waters [J]. *Water Research*, 2008, **42**(4-5): 863-870.
- [5] Chen B Y, Westerhoff P. Predicting disinfection by-product formation potential in water [J]. *Water Research*, 2010, **44**(13): 3755-3762.
- [6] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product [J]. *Water Research*, 2007, **36**(4): 817-824.
- [7] Tuschall J R, Brezonik P L. Characterization of organic nitrogen in natural waters: its molecular size, protein content, and interactions with heavy metals [J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, **25**(17): 495-504.
- [8] 梁闯,徐斌. 饮用水中痕量二甲基亚硝胺(NDMA)的 SPE-LC-MS-MS 检测方法建立 [J]. *中国给水排水*, 2009, **25**(14): 90-94.
- [9] Brock T C M, Roessink I, Belgers J D M. Impact of a benzoyl urea insecticide on aquatic macroinvertebrates in ditch mesocosms with and without non-sprayed sections [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(10): 2191-2205.
- [10] Pomes M L, Green W R, Thurman E M, *et al.* DBP formation potential of aquatic humic substance [J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1999, **91**(3): 103-115.
- [11] Drinking water surveillance program summary report for 2000, 2001 and 2002 [EB/OL]. <http://www.ene.gov.ca/envision/water/dwsp/0002/index.htm>, 2004a.
- [12] Chen W H, Young T M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(4): 1072-1077.
- [13] Mirvish S S. Formation of N-nitroso compounds: chemistry, kinetics and in vivo occurrence [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1975, **31**(3): 325-351.
- [14] Solomon K R, Baker D B. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(1): 31-74.
- [15] Lantagne D S, Cardinali F, Blount B C. Disinfection by-product formation and mitigation strategies in point-of-use chlorination with sodium dichloroisocyanurate in Tanzania [J]. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, 2010, **83**(1): 135-143.
- [16] Sheng G Y, Johnston C T, Teppen B J, *et al.* Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, **50**(1): 25-30.
- [17] Ranieri E, Swietlik J. DBPs control on European drinking water treatment plants using chlorine dioxide: two case studies [J]. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2010, **18**(2): 85-91.
- [18] Hong H C, Wong M H, Liang Y. Amino acids as precursors of Trihalomethane and haloacetic acid formation during Chlorination [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **56**(4): 638-645.
- [19] 楚文海. 饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展 [J]. *给水排水*, 2008, **34**(7): 34-36.