



文章栏目：综述

DOI 10.12030/j.cjee.201912049

中图分类号 X703

文献标识码 A

蒋柱武, 刘欣汝, 武江南, 等. 饮用水中典型含氮消毒副产物的生成与控制研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2595-2603.

JIANG Zhuwu, LIU Xinru, WU Jiangnan, et al. Research progress on the formation and control of typical nitrogenous disinfection by-products in drinking water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2595-2603.

饮用水中典型含氮消毒副产物的生成与控制研究进展

蒋柱武*, 刘欣汝, 武江南, 裴炎炎, 余海, 焦澄远

福建工程学院生态环境与城市建设学院, 福州 350118

第一作者: 蒋柱武 (1974 —), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: jiangzhuwu@126.com

*通信作者

摘要 含氮消毒副产物作为一类具有强“三致”作用的高毒性新兴消毒副产物, 其生成和控制等相关问题是饮用水处理领域研究的重点和难点。典型的含氮消毒副产物有卤乙腈、亚硝胺、卤代硝基甲烷及卤乙酰胺, 在总结这类消毒副产物的生成机制和去除手段的基础上, 针对其浓度低、极性造成富集难、去除率低的瓶颈问题, 分别从新材料、新技术研发及工艺优化组合方向提出了消除含氮消毒副产物问题的研究重点, 展望了新型纳米功能材料耦合电化学技术处理含氮消毒副产物的发展前景, 为解决强“三致”作用的高毒性新兴含氮消毒副产物问题提供参考。

关键词 饮用水; 典型含氮消毒副产物; 生成机制; 去除手段

消毒是保障饮用水安全的重要工艺, 但消毒过程中产生的各类消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 会严重危害人体健康。根据消毒副产物结构中是否含 N, 可将其分为含氮消毒副产物 (N-DBPs) 和含碳消毒副产物 (C-DBPs, 只含 C 而不含 N)^[1]。毒理学研究表明, 相比于 C-DBPs, N-DBPs 的遗传毒性、细胞毒性和致癌性更强^[2]。已知的典型 N-DBPs 及其结构^[3]见表 1, 其对应结构如图 1 所示。MUELLNER 等^[4]研究了卤乙腈 (HANs) 对仓鼠卵巢细胞的细胞毒性, 表明 HANs 细胞毒性、遗传毒性远高于三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs), 其中细胞毒性最高可达 THMs 的 150 倍。KANCHANAMAYOON^[5]概括了 3 种 HANs 的癌症级别 (表 2), 由表 2 可知, 其在低浓度下就会对生命健康造成损害。研究 N-DBPs 的生成机制、控制和高效去除方法, 对保障饮水安全、保护生命健康具有重要意义。

1 N-DBPs 的生成机制

在 DBPs 的众多前驱物中, 水体天然有机物 (nature organic matter, NOM) 占比最大。其中, 腐殖质具有较高的芳香含碳量、比紫外吸收率及较高的 N-DBPs 生成潜能^[6]。N-DBPs 的主要前驱物溶解性有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON) 的来源为腐殖质中微生物活动的代谢产物、藻类释放

收稿日期: 2019-12-08; 录用日期: 2020-07-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51878171); 福建省教育厅项目 (JAT190411)

表1 典型含氮消毒副产物(N-DBPs)的种类

Table 1 Species of typical nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs)

名称	化学式	典型种类
卤乙腈(HANs)	R_3CCN	二氯乙腈(DCAN)、溴氯乙腈(BCAN)、二溴乙腈(DBAN)、三氯乙腈(TCAN)、三溴乙腈(TBAN)
卤乙酰胺(HAcAms)	R_3CCONH_2	二氯乙酰胺(DCAcAm)、二溴乙酰胺(DBAcAm)、三氯乙酰胺(TCAcAm)
卤代硝基甲烷(HNMs)	R_3CNO_2	三氯硝基甲烷(TCNM)、三溴硝基甲烷(TBNM)、二氯一溴硝基甲烷(DCBNM)、二溴一氯硝基甲烷(DBCNM)
亚硝胺(NMs)	R_2NNO	N-亚硝基二甲胺(NDMA)、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)、N-亚硝基吗啡胆碱(NMOR)、N-亚硝基二乙胺(NDEA)

注: R通常是Cl、Br、I、H或烷基,也可以是脂肪族或芳香族基团。

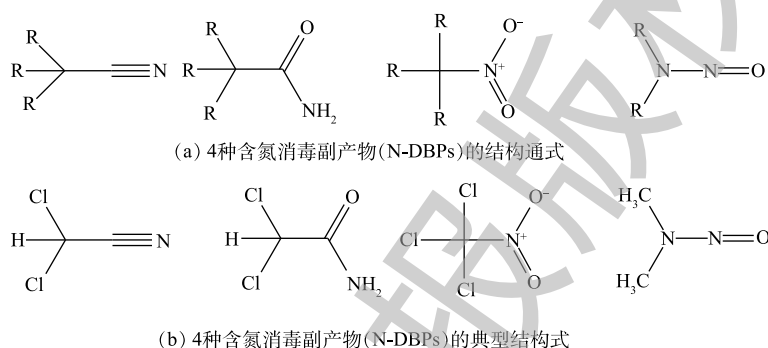


图1 典型含氮消毒副产物(N-DBPs)的种类

Fig. 1 Species of typical nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs)

表2 3种卤乙腈在定量条件下的毒性

Table 2 Toxicity of three kinds of haloacetonitrile under quantitative conditions

物质	癌症级别	参考剂量/($mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$)	饮用水当量/($mg \cdot L^{-1}$)	定性目标水平/($\mu g \cdot L^{-1}$)	毒性
TCAN	C	—	—	1	致癌、致突变
DCAN	C	0.008	0.300	90	细菌分析种致突变
DBAN	C	0.020	0.800	100	小鼠致癌致突变

的有机物^[7]、土壤侵蚀和生活废水中的氨基酸、蛋白质、氨基糖等^[8]。在沿海地区,由于受潮汐侵扰影响,水中溴、碘离子浓度增加,溴碘离子取代次氯酸中的氯离子形成氧化性更强的次溴酸和次碘酸,进而促使二卤乙腈(DHAN)转化为溴氯乙腈(BCAN),最终生成毒性更强的二溴乙腈(DBAN)^[9]。

宝露尔等^[10]总结了卤乙腈(HANs)生成的2种主要机制:1)脱羧途径,即自由氯或氯胺与 α -胺基发生卤代反应;2)醛途径,即氯胺的孤电子对与醛类发生亲核反应生成氯化氨和甲醇,再进行脱水反应消去HCl生成HANs。

饮用水中检出频率较高的亚硝胺类N-DBPs主要是N-亚硝基二甲胺(NDMA)。SGROI等^[11]根据不同的消毒方式,总结NDMA的4种生成机制(图2):1)通过亚硝酸盐(亚硝化)作用,如二甲胺(DMA)与亚硝基阳离子或类似含氮物种反应生成NDMA;2)亚硝酸盐与次氯酸盐生成 $CINO_2$,进一步与亚硝酸盐反应生成高活性亚硝化中间体 N_2O_4 ,与DMA反应生成NDMA;3) NH_2Cl 与仲胺前体如DMA发生亲核取代反应,形成不对称的氯化中间体,之后被溶解氧氧化为NDMA;4)在臭氧条件下, NH_2OH 与DMA反应生成NDMA。

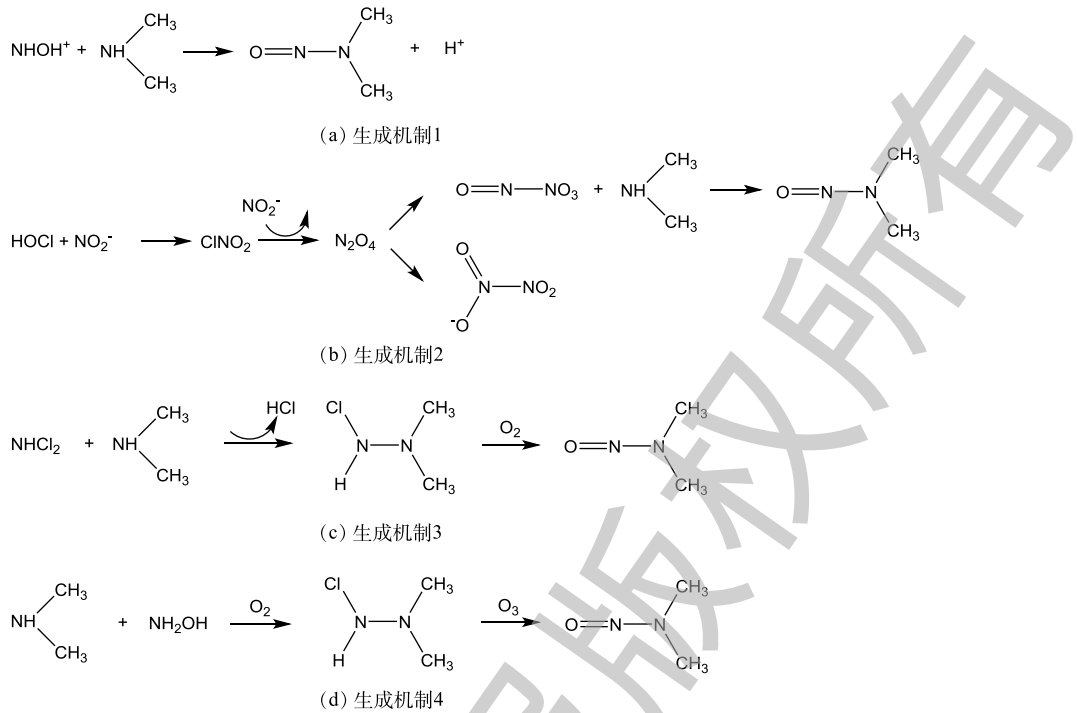


图 2 NDMA 的 4 种生成机制

Fig. 2 Four mechanisms of NDMA formation

学者们目前主要关注卤代硝基甲烷 (HNMs) 中的三氯硝基甲烷 (TCNM)，高乃云等^[12]总结了 TCNM 的 3 种生成机制：1) 前驱物首先生成硝基甲烷，硝基增强了 C—H 键的酸性，使 α 碳位发生卤化反应形成 TCNM；2) 亚硝酸盐和次氯酸通过两步反应分别生成硝化产物 ClNO₂ 和 N₂O₄，它们和芳香结构有机物进行硝化，随后氯化反应使苯环裂解，形成 TCNM；3) UV 预处理使亚硝酸盐、硝酸盐分解产生 N₂O₄、NO₂ 和 ONOOH 等硝化剂，并与 NOM 进行硝化反应后再发生氯化反应生成 TCNM。DENG 等^[13]以色氨酸作为氨基酸的代表，提出氨基酸在紫外/氯作用下生成 TCNM 的可能机制如图 3 所示。此外，SHAH 等^[14]补充了溴化物存在下，预臭氧处理会促进溴代硝基甲烷的形成。

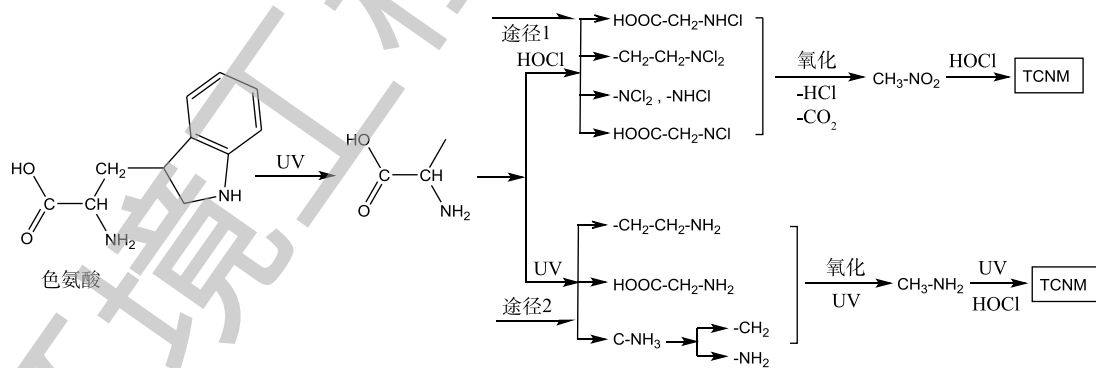


图 3 色氨酸在紫外/氯作用下生成 TCNM 机制

Fig. 3 Mechanism of TCNM formation from tryptophan under UV/chlorine

卤乙酰胺 (HAcAms) 是一类新发现的 N-DBPs，其生成途径有：1) HANs 的顺序水解生成 HAcAms^[15]；2) 氨基酸氯化生成 HAcAms^[16]。HAcAms 的生成潜能与氨基酸侧链结构上的官能团有关，组氨酸、色氨酸侧链上含有杂环结构，容易发生亲电取代反应和开环，表现出 HAcAms 生成潜能^[17-18]；天冬氨酸侧链含有羧基官能团，易发生脱羧和进一步氯取代反应，从而表现出

HAcAms生成潜能^[16]。目前,对其生成机理的研究报道尚不全面,还需要进一步探索。

2 N-DBPs的控制及去除

由前文可知,在现有净水工艺下,各类N-DBPs的产生不可避免,对人体健康构成威胁。为保障饮用水安全,学者们开展了大量控制及去除水中N-DBPs的研究。目前,对N-DBPs的控制及去除的研究分为3个方面:1)前驱物的去除,主要是去除水中DON;2)优化消毒工艺,包括控制消毒剂用量、更换消毒剂、消毒工艺优化组合等方法;3)对N-DBPs本身的去除。

2.1 前驱物的去除

去除N-DBPs前驱物即去除水中的DON。水中DON来源广泛、成分复杂,对各类N-DBPs生成潜能的影响不同。N-DBPs主要由DON与消毒剂反应生成,现有研究集中于3类物质:1)氨基酸类: DON中结合性和游离性氨基酸,是卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)和卤乙酰胺(HAcAMs)的重要前驱物^[15-16,19];2)胺类: 已确定二甲胺(DMA)是N-亚硝基二甲胺(NDMA)的有效前驱物,一些复杂胺类和含胺化合物也可能是NDMA的前驱物^[20];3)藻类: 在衰亡期藻细胞大量死亡,其含氮内含物释放到水中,增加水中DON浓度^[21]。由于DON分子量较小,含有亲水性含氮官能团,易和水分子形成氢键^[22],传统工艺较难去除。目前,常采用强化混凝工艺、深度处理和高级氧化技术去除水中的DON。

传统工艺如混凝法能够有效去除高分子质量、疏水性和芳香性有机物,但较难去除低分子质量和亲水性有机物^[23];过滤法只能去除一些不溶性有机物^[24]。刘冰等^[25]研究了预氧化和混凝联用对二级出水DON的影响,在分别采用O₃、KMnO₄和NaClO作为预氧化剂处理后,混凝对DON的去除率最高可达36.8%。使用粉末活性炭和聚合氯化铝联用进行混凝处理,粉末活性炭对低分子质量和不带电的有机物有较好吸附作用,且与聚合氯化铝形成的颗粒絮体能够中和吸附带负电的官能团,对原水中DON去除效率最高可达71%^[26]。采用混凝-超滤联用技术,投加混凝剂形成的絮体吸附包裹有机物形成滤饼层,能够有效被超滤膜过滤^[27];混凝还能有效阻止有机物直接通过超滤膜,减少膜污染,因此,该工艺对水中C-NBPs和N-DBPs前驱物都有较好的去除效果。

深度处理工艺采用O₃-生物联用和膜过滤这2种技术。O₃氧化能够改变有机物的分子特性,使低分子质量和亲水性有机物更容易被生物降解^[28]。膜是一种选择性屏障,通过筛分和扩散机制将颗粒和分子分开,可根据不同N-DBPs前驱物的组分特性,选择合适的膜进行处理^[29]。TAN等^[30]对比了自来水厂中传统水处理工艺和O₃/生物活性炭(biological activated carbon, BAC)工艺对二氯乙腈(DCAN)生成潜能的控制作用,常规水处理工艺对DCAN前驱物的去除率为21.89%,经O₃/BAC深度处理后,DCAN前驱物的去除率提高到50.58%。分析表明,在增加O₃/BAC处理的组合工艺中,黄腐酸和腐殖酸主要通过常规处理工艺去除,而芳香蛋白和可溶性生物副产物则通过O₃/BAC的氧化、降解和吸附去除。ERSAN等^[31]用3种不同的平板聚酰胺薄膜复合纳滤(nanofiltration, NF)膜去除地表水、受废水影响的地表水及城市和工业废水处理出水中NDMA、HNMs的前驱物,其前驱物的总去除率分别为57%~83%、48%~87%。FAN等^[28]采用混凝-O₃-陶瓷超滤-生物活性炭组合工艺,对微污染地表水中DCAN和TCAN前驱物的去除率分别达到77%和51%。当O₃与陶瓷超滤结合时,膜池中的部分O₃会随有机物一起进入膜孔,O₃和有机物会在膜孔内发生反应,极大减小传质时间和反应时间。此外,O₃与膜孔内的有机物会发生反应,减小膜污染影响。

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是一类以产生具有强氧化性的·OH为主的新型氧化技术,具有反应速度快、降解彻底等优点。SRITHEP等^[32]研究了高级氧化技术去除二氯乙腈(DCAN)前驱物的动力学特征,采用拟一阶动力学模型拟合UV/H₂O₂、UV/O₃、UV/H₂O₂/O₃3种工艺对DCAN前驱物的降解过程。这3种工艺的 k'_{DON} (去除DON的一级反应常数)均大于 $k'_{\text{DCAN-PP}}$ (去

除 DCAN 前体的一级反应常数), 原因可能是在对高 DOC/DON 的水进行消毒时, 有部分无机氮参与 DCAN 的形成增加降解难度, UV/O₃ 工艺的 k_{DON} 和 $k_{\text{DCAN-FP}}$ 值最小, 降解速度缓慢。DING 等^[33] 研究了 UV/H₂O₂ 氧化后消毒方法对 DBPs 生成的影响, UV 既能直接光解部分有机物, 又能激活 H₂O₂ 产生 ·OH, 进一步氧化有机物。经 UV/H₂O₂ 处理后, 水中 DON 浓度可降低 70% 左右, 经氯或氯胺消毒后卤乙腈 (HAN)、卤代硝基甲烷 (HNM) 去除率最高可达 83.6% 和 87.3%。

2.2 优化消毒工艺

从目前研究来看, 去除前驱物能减少后续 N-DBPs 生成。由于传统工艺的局限性, 多种工艺联用已成为解决 N-DBPs 前驱物问题的主要手段, 以克服单独方法的不足, 如活性炭滤池中微生物的泄漏、膜组件的堵塞、高级氧化技术运行成本高等问题。在实际应用中, 应根据原水水质、主要前驱物、处理效果等条件选择合适的组合工艺或优化消毒工艺, 保证饮用水水质安全。

优化消毒工艺是指根据水源和出厂水的实际情况, 针对某类易生成、超标且难去除的 N-DBPs, 在保证消毒杀菌效果的前提下, 通过调节消毒工艺参数、更换消毒剂、采用组合消毒工艺等方法, 实现对 N-DBPs 的有效控制, 以保障出水水质达标, 同时减少运行成本。

纪瑶瑶等^[34] 采用游离氯转氯胺消毒的顺序氯化消毒工艺处理微污染原水, 研究反应时间、加氨转化时间、氨氮质量比和 pH 对处理效果的影响, 结果显示在加氨转化时间为 30 min、氯氮质量比为 (5:1)~(3:1)、与消毒剂接触 24 h 后, 二氯乙腈 (DCAN)、三氯硝基甲烷 (TCNM) 和 1,1,1-三氯丙酮的生成量分别减少了 72.08%、70.37% 和 82.61%。LIU 等^[35] 比较了氯和氯胺消毒, KMnO₄ 和 K₂FeO₄ 预氧化、紫外线/过氧化氢 (UV/H₂O₂) 和紫外线/过硫酸盐 (UV/PS) 工艺对水中 DBPs 的控制, 发现氯胺消毒能有效控制 C-DBPs 的生成, 但不能控制 N-DBPs 的生成; 与 KMnO₄ 预氧化相比, K₂FeO₄ 预氧化能更好的控制 DBPs 的生成, 4 种处理工艺均能使水样的细胞毒性指数、遗传毒性指数明显降低。因此, 在使用氯胺作为替代消毒剂时, 可以通过有效去除 N-DBPs 前驱物来降低后续氯胺消毒过程中 N-DBPs 的生成潜能, 从而实现同步削减 C-DBPs 和 N-DBPs。HU 等^[36] 对比混凝-沉淀-过滤 (CSF)、KMnO₄/O₃/K₂FeO₄/ClO₂ 预氧化+CSF 以及 KMnO₄/O₃/K₂FeO₄/ClO₂ 预氧化+CSF+O₃/GAC 这 3 种深度处理组合工艺对 N-DBPs 生成的影响; 采用预氧化处理使 DCAN 生成潜能分别降低 26.8%(KMnO₄)、31.9%(O₃)、30.2%(K₂FeO₄)、24.0%(ClO₂), 而采用 O₃/GAC 深度处理使 DCAN 去除效率分别提高到 48.6%、53.0%、51.0%、48.5%。

2.3 直接去除 N-DBPs

实际工程应用中, 在确保饮用水水质安全的前提下, 降低运行成本是选择水处理方案的关键因素。通过去除前驱物和优化消毒工艺对水中 N-DBPs 均有一定控制效果, 但现有方法仍存在不足之处。应用各种工艺时必须考虑原水水质、处理规模和投资等因素, 将去除前驱物和优化消毒工艺有机结合, 通过有效去除前驱物降低后续消毒处理负荷, 通过优化整体消毒工艺保证水质, 降低成本。对于经过整个净水消毒流程后仍存在的 N-DBPs, 可通过一些方法将其直接去除。因此, 研究 N-DBPs 的直接去除也很关键。基于不同 N-DBPs 的理化特性差异, 学者们进行了有关去除方法和机理方面的研究, 主要方法可分为 3 类: 物理法、高级氧化法和还原降解法。

根据 N-DBPs 分子大小、极性、电荷和官能团等特点, 采用活性炭吸附和膜滤的方法直接去除。曹中琦等^[37] 研究了活性炭对卤乙酰胺 (HAcAMs) 的去除, 发现 HAcAMs 的去除主要依靠自身水解和活性炭吸附双重作用, 活性炭对极性较弱的三氯乙酰胺 (TCAcAM) 吸附效果较好。丁春生等^[38] 研究了改性活性炭对三氯硝基甲烷 (TCNM) 的吸附作用。通过氢氧化钠改性, 能清除附着在活性炭孔道内的杂质, 在其表面能削减酸性基团, 增加非极性, 提高对 TCNM 的吸附效果, 去除率可达 87%。FUJIOKA 等^[39] 通过热处理原型反渗透膜, 使膜的聚合结构发生改变, 降低了膜的电导截留率和渗透率, 提高对 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的排斥效果, 使 NDMA 的去除率达到 92%。

员建等^[40]研究了紫外光(UV)在不同条件下对二氯乙腈(DCAN)和二溴乙腈(DBAN)的去除效果。随着反应条件的改变,UV几乎能去除所有的DBAN,远高于对DCAN的总去除率。推测机理是UV既能直接光解大部分N-DBPs,同时释放的光子也能激活水分子,水中的OH⁻会吸收UV转变为·OH,进一步降解有机物,由于DBAN中的C—Br键能较小,容易被破坏,去除率较高。HOU等^[41]采用拟一级动力学模型拟合UV/PS法去除氯化消毒产生HANs的过程发现,随着氯化程度增加,UV/PS法产生的·OH会将更多有机物的C—Cl键转化为键能较小的C—H键,使 k_0 降低,反应速度逐渐下降。

近年来,学者们广泛关注零价铁(zero-valent iron, ZVI)对N-DBPs的还原降解作用。丁春生等^[42]利用溶液中的Fe/Cu微电池,通过电化学法还原降解水中的溴氯乙腈(BCAN)。由于Cu具有很好的催化性能,其含量越高,降解速率越快。反应体系中原电池数量随Fe/Cu投加量的增大而增加,活化分子数随温度升高而增加,从而提高对BCAN的去除效率,最高可达91.6%。韩莹等^[43]探究了CuO催化ZVI对水中N-亚硝基二甲胺(NDMA)的去除效果,研究发现反应18h后NDMA基本全部被去除,推测去除机理为ZVI通过催化加氢生成活性氢原子,活性氢原子还原NDMA生成二甲胺(DMA)。这类研究从新的角度揭示了N-DBPs还原降解的机理,但目前对ZVI的应用研究还处于起步阶段,还不能用于实际水处理,仍需深入探索。

3 结语与展望

在实际水净化工程中去除N-DBPs,应根据原水水质特点,优先考虑去除N-DBPs的前驱物,并选择经济有效的去除前驱物方法。选择的工艺既能减小后续处理过程中N-DBPs的生成潜能,又能降低后续工艺的处理负荷;进一步优化消毒工艺,可实现同步削减C-DBPs和N-DBPs,保障出水的安全性,同时降低处理成本。综合前文所述,应加强以下2个方面的研究:1)明确DON中特定组分对N-DBPs生成潜能的影响,进一步探索不同N-DBPs的生成机理;2)优化现有的处理工艺,建立N-DBPs在不同处理工艺中的生成潜能模型,以便根据实际条件制定最佳处理方案。

近年来,新型纳米功能材料成为众多学者们关注的热点,广泛应用于水处理、环境修复、能源等领域。纳米材料具有可调变性、大比表面积和高催化活性等特性,通过改性或复合等手段制备的新型纳米功能材料在吸附、光电催化、氧化还原降解N-DBPs方面表现出很大潜力。电化学催化氧化技术是一种重要的高级氧化技术,具有无需外加药剂、可避免二次污染、反应条件温和、设备操作简单及占地面积小等优点。电化学反应一般发生在电极表面和附近的紧密层区域,而三维电化学体系中的粒子电极大大缩短污染物到电极表面的传质距离,更有利于去除低浓度的有机物。由于电化学体系的灵活性,能将装置缩小到适配家用输水装置,避免管网输水过程产生的次生污染影响水质,实现龙头的水污染控制。因此,新型纳米功能材料耦合电化学技术用于处理饮用水中的N-DBPs将会是未来一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] 高乃云, 楚文海, 严敏, 等. 饮用水消毒副产物形成与控制研究[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [2] 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 byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 955-961.
- [3] BOND T, HUANG J, TEMPLETON M R, et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking

- water: A review[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4341-4354.
- [4] MUELLNER M G, WANGER E D, MCCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 645-651.
- [5] KANCHANAMAYOON W. Sample preparation methods for the determination of chlorination disinfection byproducts in water samples[J]. *Chromatographia*, 2015, 78(17): 1135-1142.
- [6] SINGER P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(9): 25-30.
- [7] GOSLAN E H, SEIGLE C, PURCELL D, et al. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 1-9.
- [8] WESTERHOFF P, MASH H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: A review[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology Aqua*, 2002, 51(8): 415-448.
- [9] HELLER G L, IDIN A, LIMONI R B, et al. Formation of cyanogen bromide and other volatile DBPs in the disinfection of bromide-rich lake water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(6): 932-937.
- [10] 宝露尔, 张海峰, 于建伟, 等. 含氮消毒副产物卤乙腈前驱体及生成机制综述[J]. *给水排水*, 2016, 52(8): 134-141.
- [11] SGROI M, VAGLIASINDI F G A, SNYDER S A, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: A review on formation and removal[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 685-703.
- [12] 高乃云, 楚文海, 徐斌. 从生成机制谈饮用水中新型消毒副产物的控制策略[J]. *给水排水*, 2017, 43(2): 1-5.
- [13] DENG L, WEN L, DAI W, et al. Impact of tryptophan on the formation of TCNM in the process of UV/chlorine disinfection[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(23): 23227-23235.
- [14] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1): 119-131.
- [15] 张星, 王珊, 李小龙, 等. 饮用水中卤代乙酰胺的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2019, 36(9): 7-10.
- [16] 郭学博, 袁守军. 氨基酸氯化生成卤乙酰胺的潜能和影响因素[J]. *广州化工*, 2019, 47(18): 78-82.
- [17] 陈丹雯, 黄富, 朱世翠, 等. 氯消毒过程中水中色氨酸产生THMs和HAAs的特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 63-69.
- [18] TREHY M L, YOST R A, MILES C J. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(11): 1117-1122.
- [19] 荣蓉, 徐斌, 林琳, 等. 微污染黄浦江水溶解性有机氮的分子组成特性分析[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(1): 1-5.
- [20] 梁闯, 徐斌, 高乃云, 等. 氯化消毒副产物NDMA的生成与控制研究进展[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(22): 6-11.
- [21] 古励, 郭显强, 丁昌龙, 等. 藻源型溶解性有机氮的产生及不同时期藻类有机物的特性[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9):

2745-2753.

- [22] 李伟, 徐斌, 夏圣骥, 等. 饮用水中溶解性有机氮类化合物的控制研究进展[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(8): 22-26.
- [23] METCALFE D, ROCKEY C, JEFFERSON B, et al. Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process[J]. *Water Research*, 2015, 87: 20-28.
- [24] ZHANG Y, CHU W, YAO D, et al. Control of aliphatic halogenated DBP precursors with multiple drinking water treatment processes: Formation potential and integrated toxicity[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58: 322-330.
- [25] 刘冰, 郑煜铭, 古励, 等. 强化混凝和改性活性炭对二级出水DON的作用机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 136-149.
- [26] TONG C P, KUMSUVAN J, PHATTHALUNG W N, et al. Reduction by enhanced coagulation of dissolved organic nitrogen as a precursor of N-nitrosodimethylamine[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2018, 53(6): 583-593.
- [27] WANG F, GAO B, MA D, et al. Reduction of disinfection by-product precursors in reservoir water by coagulation and ultrafiltration[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(22): 22914-22923.
- [28] FAN X, TAO Y, WEI D, et al. Removal of organic matter and disinfection by-products precursors in a hybrid process combining ozonation with ceramic membrane ultrafiltration[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(1): 112-120.
- [29] ZAZOULI M A, KALANKESH L R. Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water: A review[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2017, 15: 25-34.
- [30] TAN Y, LIN T, JIANG F, et al. The shadow of dichloroacetonitrile (DCAN), a typical nitrogenous disinfection by-product (N-DBP), in the waterworks and its backwash water reuse[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 569-578.
- [31] ERSAN M S, LADNER D A, KARANFIL T. The control of N-nitrosodimethylamine, halonitromethane, and trihalomethane precursors by nanofiltration[J]. *Water Research*, 2016, 105: 274-281.
- [32] SRITHEP S, PHATTARARATTAMAWONG S. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃)[J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 25-31.
- [33] DING S, WANG F, CHU W, et al. Using UV/H₂O₂ pre-oxidation combined with an optimised disinfection scenario to control CX3R-type disinfection by-product formation[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115096-115108.
- [34] 纪瑶瑶, 赵梦, 周丽, 等. 顺序氯化消毒对微污染原水消毒副产物控制研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(2): 24-28.
- [35] LIU Z, LIN Y L, CHU W H, et al. Comparison of different disinfection processes for controlling disinfection by-product formation in rainwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121618-121657.
- [36] HU J, CHU W, SUI M, et al. Comparison of drinking water treatment processes combinations for the minimization of subsequent disinfection by-products formation during chlorination and chloramination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 352-361.

- [37] 曹中琦, 盖世博. 活性炭吸附去除水中高毒性N-DBPs卤代乙酰胺[J]. 净水技术, 2019, 38(7): 78-84.
- [38] 丁春生, 沈嘉辰, 缪佳, 等. 改性活性炭吸附饮用水中三氯硝基甲烷的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5): 821-826.
- [39] FUJIOKA T, ISHIDA K P, SHINTANI T, et al. High rejection reverse osmosis membrane for removal of N-nitrosamines and their precursors[J]. *Water Research*, 2018, 131: 45-51.
- [40] 员建, 徐彬, 王淳谕, 等. UV氧化去除含氮消毒副产物二氯乙腈和二溴乙腈的效能[J]. 环境工程, 2019, 37(6): 68-72.
- [41] HOU S, LING L, SHANG C, et al. Degradation kinetics and pathways of haloacetonitriles by the UV/persulfate process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 478-484.
- [42] 丁春生, 马海龙, 傅洋平, 等. Fe/Cu催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2116-2121.
- [43] 韩莹, 王济禾, 李军, 等. 氧化铜催化零价铁还原水中亚硝基二甲胺[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2100-2105.
- (本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Research progress on the formation and control of typical nitrogenous disinfection by-products in drinking water

JIANG Zhuwu*, LIU Xinru, WU Jiangnan, PEI Yanyan, YU Hai, JIAO Chengyuan

College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China

*Corresponding author, E-mail: jiangzhuwu@126.com

Abstract Nitrogenous disinfection by-products (N-DBPs) are high-toxicity emerging disinfection by-products with intensive “carcinogenicity, teratogenicity, mutagenicity”. Issues about their generation and control are research focus and difficulty in the drinking water treatment field. The typical nitrogenous disinfection by-products include haloacetonitrile, nitrosamine, halogenated nitromethane, and halogenated acetamide. Based on the summary of generation mechanism and removal methods of these disinfection by-products, for the bottleneck problems of difficult enrichment and low removal efficiency due to their low concentration and strong polarity, the research focus on removal of nitrogenous disinfection by-products was proposed from the aspects of new materials, new technological development and process optimization combination, and the prospect of novel nanomaterials coupling electrochemical technology to treat nitrogenous disinfection by-products was expected. This can provide reference for solving problems of high-toxicity emerging disinfection by-products with intensive “carcinogenicity, teratogenicity, mutagenicity”.

Keywords drinking water; typical nitrogenous disinfection by-products; formation mechanism; removal methods