

水中 N-亚硝胺类消毒副产物的污染现状及分析技术*

李 婷 鲜啟鸣** 孙 成 李爱民

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210023)

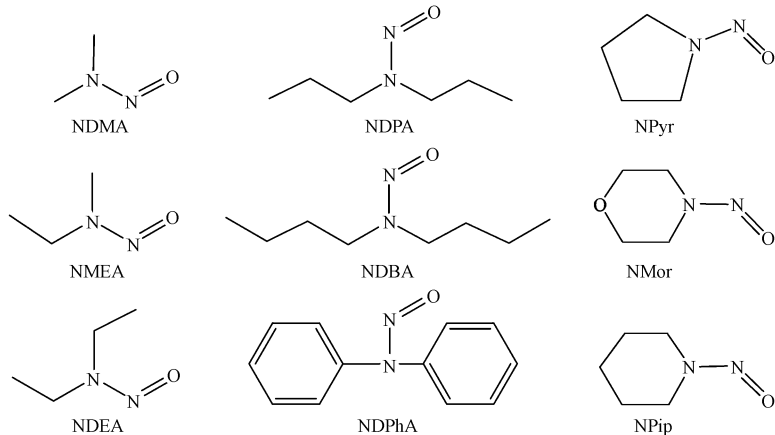
摘 要 N-亚硝胺是一类新兴的饮用水消毒副产物, 毒性比常规的消毒副产物三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 更大. 本文介绍了水中 N-亚硝胺类消毒副产物的种类和性质, 综述了水中 N-亚硝胺的浓度水平及目前的分析和检测方法, 指出了在 N-亚硝胺的分析和检测方面有待进一步研究的方向.

关键词 N-亚硝胺, 饮用水, 分析方法, 综述.

传统的氯化消毒 (液氯和次氯酸钠消毒), 可以有效杀死水中的有害微生物, 防止介水疾病的传播, 但是会形成以三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 为主的消毒副产物 (DBPs)^[1-2]. 为减少致癌性物质 THMs 和 HAAs 的产生, 人们开始采用氯胺替代氯化消毒, 但研究发现氯胺消毒会产生毒性更大的含氮消毒副产物 (N-DBPs)^[3], 其中, N-亚硝胺 (N-nitrosamines) 是近年来研究较为广泛的一类 N-DBPs^[4]. 最近, Nawrocki 等^[5] 详尽地综述了 N-亚硝胺类消毒副产物的分析、形成及去除研究. 本文在此基础上对水中 N-亚硝胺类消毒副产物的种类、性质、浓度水平及分析方法进行概述, 并指出 N-亚硝胺的分析和检测方面需进一步研究的方向.

1 水中 N-亚硝胺类消毒副产物的种类和性质

N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 是发现最早、研究最为广泛的 N-亚硝胺类消毒副产物, 1994 年首次于加拿大安大略湖饮用水中发现^[6-7]. 随后, N-亚硝基甲基乙基胺 (NMEA)、N-亚硝基二乙基胺 (NDEA)、N-亚硝基二丙基胺 (NDPA)、N-亚硝基二丁基胺 (NDBA)、N-亚硝基吡咯烷 (NPyr)、N-亚硝基吗啉 (NMor)、N-亚硝基哌啶 (NPip)^[8] 和 N-亚硝基二苯胺 (NDPhA)^[9] 相继在饮用水中发现. 9 种 N-亚硝胺的性质见表 1, 其结构如下:



研究表明, N-亚硝胺可诱导食管和肝脏等器官产生肿瘤^[10-11]. 美国环境保护署 (US EPA) 已将 NDMA、NMEA、NDEA、NDPA、NDBA、NDPhA 和 NPyr 7 种 N-亚硝胺的致癌性定为 B2 级^[12], 国际癌症研究机构 (IARC) 则将 NDMA 和 NDEA 的致癌性定为 2A 级^[10]. 其中, NDMA 的致癌风险 (95.71×10^{-6}) 显著大于 THMs (5.32×10^{-6}) 和 HAAs (67.55×10^{-6})^[4]. 美国加利福尼亚州规定饮用水中 NDMA、

2011 年 12 月 30 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20777032; 50938004) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: xianqm@nju.edu.cn

NDEA 和 NDPA 的浓度限制均为 $10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[13], 远低于 US EPA 中 THM4 和 HAA5 的浓度限值: $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14], 德国也规定 NDMA 和 NMor 的健康标准不得超过 $10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15-16], 加拿大安大略省环境部则规定 NDMA 的饮用水水质标准为 $9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[17]. 目前, 对水中尤其是饮用水中 N-亚硝胺类消毒副产物的研究引起了各国的日益重视.

表 1 N-亚硝胺的性质^[12,18-19]
Table 1 Properties of N-nitrosamines

N-亚硝胺	CAS 号	分子式	相对分子量	极性 lg <i>k</i> _{ow}	水溶性/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	蒸汽压/(mmHg)	沸点/℃	MCL/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
二烷基亚硝胺								
NDMA	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O	74.082	-0.57	1000	2.7	153	7
NMEA	10595-95-6	C ₃ H ₈ N ₂ O	88.108	0.04	300	2.09	154.4	20
NDEA	55-18-5	C ₄ H ₁₀ N ₂ O	102.135	0.48	106	0.86	173.9	2
NDPA	621-64-7	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	130.188	1.36	13	0.389	206	50
NDBA	924-16-3	C ₈ H ₁₈ N ₂ O	158.241	2.63	1.27	0.0469	250.6	60
二芳基亚硝胺								
NDPhA	86-30-6	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	198.221	3.13	0.035	0.0000697	268	70000
环肿胺类亚硝胺								
NPyr	930-55-2	C ₄ H ₈ N ₂ O	100.120	-0.19	1000	0.06	214	
NMor	59-89-2	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	116.120	-0.44	861.5275	0.036	226.1	
NPip	100-75-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	114.147	0.36	76.48	0.14	229.8	

注: 水溶性和蒸汽压均为 25 ℃ 下的数据; MCL: 致癌风险为 10^{-5} 时的最高容许浓度水平.

2 水中 N-亚硝胺的浓度水平

对地表水、地下水、饮用水厂进水、出水和管网水、污水处理厂出水、游泳池水和热浴池水等不同水体中的 N-亚硝胺进行了研究, 其中饮用水厂中 N-亚硝胺的研究最多. 从研究区域看, 北美研究较多, 欧洲、日本和中国近年来的研究也呈增多趋势. 不同地区不同水样中 N-亚硝胺的浓度水平见表 2—5.

表 2 地表水/地下水/饮用水厂进水中 N-亚硝胺的浓度(中值(范围)/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 检出率)
Table 2 Concentrations of N-nitrosamines in surface water, ground water and influent of drinking water plants
(median(range)/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); detectable percentage)

国家地区	美国 ^[22-23]	加拿大 安大略 ^[24]	加拿大 阿尔伯达 ^[8]	美国、 加拿大 ^[21]	日本 ^[25-26]	中国 台湾 ^[27]	中国 华南 ^[28]	中国沿海 某城市 ^[20]
采样年份	1999,2002	1994—2002	2003	2006	2007—2010	2007—2008	2009	不详
样本数	37	179	1	7	67	4	5	1
NDMA	<1 (ND—9.4); 28%	<1 (ND—8); 30%	ND	(ND—53.5); 71%	<1 (ND—5.2); 59%	ND	8.1 (4.7—15.1)	19.7
NMEA	NA	NA	ND	ND	NA	NA	NA	21.4
NDEA	NA	NA	ND	ND	NA	ND	NA	6.6
NDPA	NA	NA	ND	ND	NA	ND	NA	ND
NDBA	NA	NA	ND	ND	NA	NA	NA	0.9
NDPhA	NA	NA	NA	ND	NA	NA	NA	ND
NPyr	NA	NA	ND	ND	NA	NA	NA	2.9
NMor	NA	NA	ND	ND	NA	ND	NA	6.5
NPip	NA	NA	ND	ND	NA	NA	NA	ND

注: ND: 未检出; NA: 未分析. 下表同.

地表水/地下水/饮用水厂进水中(表 2), NDMA 检出率最高, 浓度一般在 $10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 而中国达 $19.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20], 美国和加拿大更高, 达 $53.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21]. 就 N-亚硝胺检出种类而言, 国外仅检测出 NDMA, 而国内除 NDMA 外, NMEA、NDEA、NMor、NPyr 和 NDBA 均有检出, 其中 NMEA 的浓度高达 $21.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20].

饮用水厂出水中(表 3), NDMA 的检出率依然最高, 浓度普遍高于进水. 国外 NDMA 中值一般在检

测限以下,但也有例外,如加拿大达 $67\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8],而我国华南地区 NDMA 不仅浓度达 $46.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而且检出率高达 80%^[28]. 除 NDMA 外,饮用水厂出水中还有 NPyr、NMor、NPip 和 NDEA 检出. 其中,NPip 在加拿大阿尔伯达的浓度甚至高达 $33.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 与地表水/地下水/饮用水厂进水相比,饮用水厂出水中未检出 NMEA 和 NDBA,可能是通过饮用水厂的处理工艺能有效去除,而 NPip 的检出则表明水源的水处理工艺可引起 N-亚硝胺的生成,该物质在原水中浓度较低.

表 3 饮用水厂出水中 N-亚硝胺的浓度(中值(范围)/(ng·L⁻¹);检出率)

Table 3 Concentrations of N-nitrosamines in effluent of drinking water plants (median(range)/(ng·L ⁻¹); detectable percentage)									
国家地区	美国 ^[22,29]	加拿大 安大略 ^[24]	加拿大 阿尔伯达	西班牙 ^[15]	日本 ^[25]	中国 台湾 ^[27]	中国 华南 ^[28]	中国沿海 某城市 ^[20]	
采样年份	1999,2003	1994—2002	2003 ^[8]	不详 ^[9]	2006	2007—2008	2007—2008	2009	不详
样本数	53	179	1	1	1	26	4	5	1
NDMA	(ND—30)	(ND—65); 56%	67	ND	5.5	<1(ND—10); 25%	7.2(5.7—9.2)	5.8(ND—46.9); 80%	3.5
NMEA	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	NA	ND
NDEA	NA	NA	ND	ND	12.9	NA	ND	NA	ND
NDPA	NA	NA	ND	ND	ND	NA	ND	NA	ND
NDBA	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	NA	ND
NDPhA	NA	NA	NA	ND	ND	NA	NA	NA	ND
NPyr	NA	NA	ND	18.0	1.4	NA	NA	NA	1.6
NMor	NA	NA	ND	ND	7.9	NA	ND	NA	5.3
NPip	NA	NA	ND	33.1	ND	NA	NA	NA	ND

饮用水管网水、污水处理厂出水和游泳池中 N-亚硝胺的浓度要显著高于环境水样、饮用水厂进水和出水. 管网水中(表 4),NDMA 的检出率依然最高,在加拿大阿尔伯达地区的浓度高达 $180\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8],而 NPip 和 NPyr 分别达 $117.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $70.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]. 与饮用水厂出水相比,管网水还检出了 NDPhA,可能是出水中的天然有机质(NOM)在管网中与消毒剂反应生成.

表 4 饮用水管网水中 N-亚硝胺的浓度(中值(范围)/(ng·L⁻¹);检出率)

Table 4 Concentrations of N-nitrosamines in distribution of drinking water plants (median(range)/(ng·L ⁻¹); detectable percentage)						
国家地区	美国 ^[22,29]	加拿大 安大略 ^[24]	加拿大 阿尔伯达 ^[8,24]	加拿大 阿尔伯达 ^[9]	英国 苏格兰 ^[30]	中国 上海 ^[31]
采样年份	1999,2003	1994—2002	2003,2004	不详	2008	不详
样本数	53	179	22	1	7	1
NDMA	(ND—24)	<1(ND—66);44%	<5(ND—180);48%	108.2	(ND—26.0);14%	78.93
NMEA	NA	NA	ND	ND	ND	NA
NDEA	NA	NA	ND	ND	ND	NA
NDPA	NA	NA	ND	ND	ND	NA
NDBA	NA	NA	ND	ND	ND	NA
NDPhA	NA	NA	NA	1.86	NA	NA
NPyr	NA	NA	<3(ND—4);18%	70.5	ND	NA
NMor	NA	NA	<2(ND—3);11%	ND	NA	NA
NPip	NA	NA	ND	117.8	ND	NA

污水处理厂出水中(表 5),NDMA 检出浓度最高达 $290\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[32],而 NMor、NDEA、NDBA 和 NDPA 浓度也分别达 $26\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $24\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $19\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[33],表明污水处理厂出水中 N-亚硝胺不仅种类多,而且浓度要显著高于饮用水厂.

表 5 污水处理厂出水、游泳池水、热浴池水中 N-亚硝胺的浓度(中值(范围)/(ng·L⁻¹);检出率)
Table 5 Concentrations of N-nitrosamines in effluent of sewage treatment plants, swimming pools and hot tubs
(median(range)/(ng·L⁻¹); detectable percentage)

水样 污水处理厂出水			水样 游泳池			水样 热浴池	
国家地区	瑞士 ^[33]	日本本州 ^[32]	国家地区	意大利博洛尼亚 ^[34]	美国新泽西 ^[35]	国家地区	美国新泽西 ^[35]
采样年份	2006—2008	2007—2008	采样年份	不详	不详	采样年份	不详
样本数	21	4	样本数	5	18	样本数	6
NDMA	(ND—188);76%	24(16—290)	NDMA	ND	8.6(3.9—44)	NDMA	313.2(34.8—428.7)
NMEA	ND	NA	NMEA	ND	ND	NMEA	ND
NDEA	(ND—24);86%	NA	NDEA	ND	ND	NDEA	ND
NDPA	(ND—12);5%	NA	NDPA	ND	ND	NDPA	ND
NDBA	(ND—19);67%	NA	NDBA	ND	1.2(0.7—4.4)	NDBA	1.2(0.7—4.4)
NDPhA	NA	NA	NDPhA	ND	NA	NDPhA	NA
NPyr	ND	NA	NPyr	69.4(53.2—127.4)	ND	NPyr	ND
NMor	(2—26)	NA	NMor	ND	NA	NMor	NA
NPip	<5;45	NA	NPip	ND	0.4(0.1—1.6)	NPip	0.7(0.2—1.6)

游泳池和热浴池中(表 5),N-亚硝胺的浓度也很高. Pozzi 等^[34]对 5 个公共游泳池水进行了检测,仅 NPyr 被检出,最高浓度为 127.4 ng·L⁻¹. 而 Walse 等^[35]对采用氯化消毒的 6 个热浴池水检测发现 NDMA 达 428.7 ng·L⁻¹. 可见,热浴池中 N-亚硝胺类消毒副产物的浓度远远超过了饮用水管网水、污水处理厂出水和游泳池水.

就现有文献报道,水中出现频率最高的 N-亚硝胺为 NDMA 和 NPyr,其次为 NMor、NPip 和 NDEA,而 NDPhA、NMEA、NDBA 和 NDPA 则出现较少. US EPA 发布的第三系列饮用水污染物候选名单包括了 NDMA、NPyr、NDEA、NDBA 和 NDPA 5 种 N-亚硝胺^[36],该名单没有列出 NMor,而 NMor 出现的频率仅次于 NDMA 和 NPyr,应引起重视.

总之,不同地区、不同类型的水中 N-亚硝胺的种类和浓度不同. 饮用水管网水、游泳池水和热浴池水中 N-亚硝胺的检出浓度高,而这些水样与人体接触密切,因此对其中 N-亚硝胺的分析与检测研究应予以重视. 污水处理厂出水的 N-亚硝胺种类多、浓度高,排入自然水体后,会污染饮用水源,因此,应加强污水处理厂出水中 N-亚硝胺的去除控制研究.

3 N-亚硝胺的分析技术

3.1 前处理

前处理对水中 N-亚硝胺的分析检测至关重要,两种常见的前处理方法固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)的比较见表 6. 虽然 SPME 所需的水样不足 10 mL,用时少,但影响因素多,除与涂层材料有关外,还受 NaCl 浓度、pH、顶空选择、萃取温度和时间影响,而且萃取效果与 N-亚硝胺的挥发性密切相关,对挥发性较低的 NPyr 和 NMor 的回收率较低^[37],而且检测限高,灵敏度较低,仅适用于废水的检测^[27,37-38].

表 6 SPE 与 SPME 的比较^[8-9,15-16,21,27,34,37-40]

Table 6 Comparison of SPE and SPME					
前处理	水样体积/mL	有机溶剂消耗量/mL	耗时/h	检出限/(ng·L ⁻¹)	回收率/%
SPE	250—1000	45—84	1—5	0.26—2	71—110
SPME	4.5—10	0	0.5—1.5	3.2—2000	46—259

目前较成熟的方法是采用 SPE 法,常用的填充材料有:椰壳活性炭、Ambersorb572、Ambersorb 572 + LiChrolut EN 和活性炭. 不同的填充材料对不同 N-亚硝胺的萃取回收率不同,见表 7. 椰壳活性炭对 NDMA 的萃取回收率远高于 Ambersorb 572 和 Ambersorb 572 + LiChrolut EN^[9,15],但椰壳活性炭和 Ambersorb 572 对 NDPhA 的回收率均较低,分别为 23% 和 34%^[15],而 Ambersorb 572 + LiChrolut EN 可

达 83.5%^[9]. 因此,未来应研发更好的新型材料或组合材料,对水中各种 N-亚硝胺尤其是毒性大、浓度和出现频率较高的 N-亚硝胺都具有良好的萃取效果.

表 7 不同 SPE 材料对 N-亚硝胺的萃取效果

Table 7 Extraction performance of N-nitrosamines by various SPE filled materials

SPE 填充材料	N-亚硝胺的回收率/%									
	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NDBA	NDPhA	NPyr	NMor	NPip	平均
椰壳活性炭 ^[15]	88	91	88	87	73	23	93	90	91	80.4
Ambersorb 572 ^[15]	43	74	95	90	99	34	84	75	94	76.4
Ambersorb572 + LiChrolut EN ^[9]	60	76	93	73.5	86	83.5	61.5	67	93	77.1
活性炭 ^[41]	105	86	66	26	5	NA	142	NA	104	76.3

目前,也有少量文献报道水样不经过萃取直接测定 N-亚硝胺的方法. 如 Kodamatani 等^[42]采用 HPLC 分离 N-亚硝胺,通过在线 UV 照射,使 N-亚硝胺生成过氧化亚硝酸盐,再和鲁米诺反应进行荧光检测. 罗茜等^[20]则利用 0.2 μm PSF GHP 膜过滤后直接用 UPLC/MS/MS 检测. 但 N-亚硝胺的直接分析法并不成熟,还有待完善.

3.2 N-亚硝胺的分析方法

水中 N-亚硝胺常用分析方法有: GC-NCD^[37]、GC-NPD^[16,37]、GC/MS^[8,16,34,38]、GC/HRMS^[15]、GC/MS/MS^[27,39,43]、HPLC/荧光^[42,44]、LC/MS/MS^[9,21]、LC/MS/HRMS^[40]和 UPLC/MS/MS^[20],不同检测方法的比较见表 8.

表 8 N-亚硝胺的分析方法

Table 8 The analysis of N-nitrosamines

前处理	分析法	N-亚硝胺的检测种类	检出限/(ng·L ⁻¹)	回收率/%	文献
SPME	GC-NCD	6 种	57—193	94—115	[37]
SPME	GC-NPD	6 种	144—1016	73—259	[37]
SPE		6 种	0.4—1.7	94—103	[16]
SPME		7 种	30—138	46—166	[37]
SPME	GC/MS	7 种	200—2000	67—94	[38]
SPE		8 种	0.4—1.6	78—110	[8]
SPE		9 种	1—2	71—99	[34]
SPE	GC/HRMS	9 种	0.8—1.7	23—93	[15]
SPME	GC/MS/MS	4 种	3.2—15.2	92—122	[27]
SPE		7 种	0.17—0.66	77.1—97.8	[39,43]
SPE	HPLC/化学发光	5 种	0.1—3.0	39—90	[44]
无		4 种	1.5—3.0	94.8—102.8	[42]
SPE	LC/MS/MS	9 种	0.06—2.6	41—111	[9,21]
SPE	LC/MS/HRMS	9 种	0.3—3.9	75—125	[40]
过滤	UPLC/MS/MS	9 种	0.1—2.5	97.8	[20]

GC 进样可分析热稳定、挥发性的 N-亚硝胺,但不能直接分析热不稳定的 NDPhA. Pozzi^[34]和 Planas^[15]等通过分析 NDPhA 的分解产物 DPhA 间接测定 NDPhA. 几种检测方法中,MS 优于 NCD 和 NPD^[37,45],而氨正化学电离下的 MS 与高分辨率质谱(HRMS)检出限相当,分别为 0.4—1.6 ng·L⁻¹和 0.8—1.7 ng·L⁻¹^[8,15],表明 MS 即可满足分析要求.

Pozzi 等^[34]比较了 EI-Full Scan、CI(甲醇)-Full Scan、CI-SIS 和 CI-MS/MS 对 NDMA 的测定效果. 结果表明,CI 的图谱较 EI 简单,Full Scan 的背景较复杂,MS/MS 虽然选择性好,但对饮用水和游泳池等基质简单的水样没有太大意义,而且噪音较高,SIS 的背景噪音显著低于 Full Scan 和 MS/MS,是较理想的离子检测方法. 9 种 N-亚硝胺的质谱检测离子见表 9.

表 9 N-亚硝胺的质谱检测离子(m/z)

Table 9 The ions(m/z) of N-nitrosamines determined by mass spectrometer

N-亚硝胺	GC/MS			LC/MS
	EI,SIM 法 分子离子 ^[15]	CI(甲醇),MS/MS 法 质子化母离子/子离子 ^[34,39]	PCI(氨),SIM 法 氨化分子离子 ^[8]	PEI/ESI ⁺ ,MS/MS 法 质子化母离子/子离子 ^[9,20]
NDMA-d ₆	80.086	81/46; 81/59	98	81.09/46.07
NDMA	74.048	75/43; 75/56	92	75.09/43.07
NMEA	88.064	89/61	106	89.10/61.06
NDEA	102.079	103/75	120	103.10/75.08
NDPA-d ₁₄	144.199;126.190	145/97	162	145.00/97.00
NDPA	130.111;113.108	131/89	148	131.12/89.11
NPyr	100.064	101/55	118	101.07/55.00
NMor	116.059	117/86	134	117.13/87.00
NPip	114.079	115/69	132	115.10/69.00
NDBA	158.142;141.139	159/103	176	159.25/103.03
NDPhA	168.081;169.089 *	170/92		199.23/169.22

* :检测的是 NDPhA 的分解产物 DPhA 的分子离子和质子化分子离子.

相比于 GC 进样,LC 可分析热不稳定的 NDPhA 和其它 8 种 N-亚硝胺. 研究表明,采用 LC/MS/MS 检测 N-亚硝胺的效果与 LC/MS/HRMS 和 UPLC/MS/MS 相当^[20-21],可满足分析要求,但在检测分子量较低的 N-亚硝胺时,易受杂质的影响,如 LC/MS/MS 对 NDPhA 的检测限可低至 0.06 ng·L⁻¹,但对 NDMA 和 NDEA 的检测限则分别为 2.4 ng·L⁻¹和 2.6 ng·L⁻¹^[21]. 此外,LC/MS 与 GC/MS 相比没有标准谱库,应用受到了一定的限制.

虽然水中 N-亚硝胺的检测方法日趋成熟,但目前还没有检测 N-亚硝胺总量的方法. 而研究无需样品预处理、可现场快速检测,以及实时监测水中 N-亚硝胺的方法,将是未来研究的趋势和热点.

4 结语

N-亚硝胺类消毒副产物尤其是 NDMA 和 NDEA 的毒性远超过 HAAs 和 THMs,虽然在地表水、地下水 和饮用水厂进水中的浓度多在 10 ng·L⁻¹以下,但在饮用水厂出水中会有所升高,在管网水中 NDMA 的浓度甚至高达 180 ng·L⁻¹^[8];而污水处理厂出水中的 N-亚硝胺不仅种类多,而且浓度高,排入环境水体后,会污染饮用水源,因此,应加强饮用水管网和污水处理厂出水中 N-亚硝胺的检测与控制. 游泳池和热浴池中 N-亚硝胺的浓度也很高,热浴池中 NDMA 的浓度甚至高达 428.7 ng·L⁻¹^[35]. 游泳池和热浴池水中的 N-亚硝胺能通过人体皮肤暴露,应引起重视.

另外,针对 N-亚硝胺的分析和检测,尚需进一步研究的内容包括:开发对水中各种 N-亚硝胺萃取回收率都较高的新型或组合固相萃取剂,以及成熟的无需预处理的现场快速检测和实时监测法,同时,研究水中 N-亚硝胺总量的测定方法和发现新的 N-亚硝胺类消毒副产物对饮用水的安全将具有重要的意义.

参 考 文 献

[1] Kopöer F C, Melton R G, Lingg W E, et al. GC/MS determination of volatiles for the national organics reconnaissance survey(NORS) of drinking water//Keith L H. Identification and analysis of organic pollutants in water[M]. New York, USA: Ann Arbor Science Publishers, 1976: 87-104

[2] Plewa M J, Kargalioglu Y, Vankerk D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products[J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 2002, 40(2): 134-142

[3] Kanniganti R, Johnson J D, Ball L M, et al. Identification of compounds in mutagenic extracts of aqueous monochloraminated fulvic acid [J]. Environmental Science &Technology, 1992, 26(10): 1998-2004

[4] 楚文海,高乃云,Deng Yang. 饮用水新型 N-DBPs 类别及毒理学评价[J]. 现代化工,2009,29(2):86-89

[5] Nawrocki J, Andrzejewski P. Nitrosamines and water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189 (1-2): 1-18

[6] Taguchi V, Jenkins S D W, Wang D T, et al. Determination of N-nitrosodimethylamine by isotope-dilution, high-resolution mass-spectrometry[J]. Canadian Journal of Applied Spectroscopy, 1994, 39 (3): 87-93

- [7] Jobb D B, Hunsinger R B, Meresz O, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from the Ohsweken (six nations) water supply [M]. Toronto: Ontario Ministry of Environment, 1994
- [8] Charrois J W A, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (18) : 4835-4841
- [9] Zhao Y Y, Boyd J, Hruddy S E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (24) : 7636-7641
- [10] World Health Organization International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 17: Some N-Nitroso Compounds, 1978 [EB/OL]. [2011-9-10]. [http:// monographs. iarc. fr/ENG/Monographs/allmonos47. php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/allmonos47.php)
- [11] Brown J L. N-Nitrosamines [J]. Occupational Medicine-State of the Art Reviews, 1999, 14 (4) : 839-848
- [12] US EPA. IRIS. A-Z List of Substances [EB/OL]. [2011-9-10]. [http:// cfpub. epa. Gov/ncea/iris/index. cfm? Fuseaction = iris. Show Substance List & listtype = alpha & view = N](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?Fuseaction=iris.ShowSubstanceList&listtype=alpha&view=N)
- [13] California Department of Public Health (2008). NDMA and other nitrosamines-Drinking water issues [EB/OL]. [2011-9-15]. [http:// www. cdph. ca. gov/certlic/drinkingwater/pages/NDMA. aspx](http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/pages/NDMA.aspx)
- [14] U. S. EPA. National primary drinking water regulations stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule [S]. Fed Reg, 2006, 71 : 387-493
- [15] Planas C, Palacios O, Ventura F, et al. Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS-Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent [J]. Talanta, 2008, 76 (4) : 906-913
- [16] Jurado S B, Ballesteros E, Gallego M. Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography [J]. Journal of Separation Science, 2010, 33 (4-5) : 610-616
- [17] Government of Ontario. Safe drinking water act [S]. Ontario Regulation 169/03, Schedule2, 2002
- [18] Ventanas S, Ruiz J. On-site analysis of volatile nitrosamines in food model system by solid-phase microextraction coupled a direct extraction device [J]. Talanta, 2006, 70 (5) : 1017-1023
- [19] 王成坤, 张晓健, 陈超, 等. 水中痕量亚硝胺类消毒副产物的分析测试技术 [J]. 给水排水, 2011, 37 (4) : 122-125
- [20] 罗茜, 王东红, 王炳一, 等. 超高效液相色谱串联质谱快速测定饮用水中 9 种 N-亚硝胺的新方法 [J]. 中国科学: 化学, 2011, 41 (1) : 82-90
- [21] Zhao Y Y, Boyd J M, Woodbeck M, et al. Formation of N-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (13) : 4857-4862
- [22] CDHS. 2002. Studies on the Occurrence of NDMA in drinking water [EB/OL]. [2011-9-17]. [http:// www. dhs. ca. gov/ps/ddwem/ chemicals/ NDMA/ studies. htm](http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/studies.htm)
- [23] Gerecke A C, Sedlak D L. Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (7) : 1331-1336
- [24] Charrois J W A, Boyd J M, Froese K L, et al. Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems [J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2007, 6 (1) : 103-114
- [25] Asami M, Oya M, Kosaka K. A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407 (11) : 3540-3545
- [26] Van H N, Murakami M, Sakai H, et al. Occurrence and formation potential of N-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo [J]. Water Research, 2011, 45 (11) : 3369-3377
- [27] 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 and Soil Pollution, 2010, 213 (1-4) : 459-469
- [28] Wang W F, Hu J Y, Yu J W, et al. Determination of N-nitrosodimethylamine in drinking water by UPLC-MS/MS [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22 (10) : 1508-1512
- [29] Barrett S, Hwang C, Guo Y, et al. Occurrence of NDMA in drinking water: A North American survey, 2001—2002 // Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference [C]. Anaheim, CA, USA, 2003
- [30] Goslan E H, Krasner S W, Bower M, et al. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland [J]. Water Research, 2009, 43 (18) : 4698-4706
- [31] 梁闯, 徐斌, 夏圣骥, 等. SPE/LC/MS/MS 检测水中痕量二甲基亚硝胺 [J]. 中国给水排水, 2009, 25 (14) : 82-85, 92
- [32] Kosaka K, Asami M, Konno Y, et al. Identification of antiyellowing agents as precursors of N-nitrosodimethylamine on ozonation from sewage treatment plant influent [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (14) : 5236-5241
- [33] Krauss M, Longree P, Dorusch F, et al. Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2009, 43 (17) : 4381-4391
- [34] Pozzi R, Bocchini P, Pinelli F, et al. Determination of nitrosamines in water by gas chromatography/chemical ionization/selective ion trapping mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218 (14) : 1808-1814

- [35] Walse S S, Mitch W A. Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 1032-1037
- [36] US EPA Contaminant Candidate List3 (CCL3)2009[EB/OL]. [2011-9-20]. <http://www.epa.gov/safewater/ccl/ccl3.html>
- [37] Grebel J E, Young C C, Suffet I H M. Solid-phase microextraction of N-nitrosamines[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1117(1): 11-18
- [38] 张秋菊,郭祖鹏,李明珠,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定 7 种亚硝胺类化合物[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(6): 1234-1236
- [39] Munch J W, Bassett M V. Method 521. Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS) [S]. National Exposure Research Laboratory, US EPA, 2004
- [40] Krauss M, Hollender J. Analysis of nitrosamines in wastewater: exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(3): 834-842
- [41] Plumlee M H, Lopez-Mesas M, Heidlberger A, et al. N-nitrosodimethylamine(NDMA)removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS[J]. Water Research, 2008, 42(1-2): 347-355
- [42] Kodamatani H, Yamazaki S, Saito K, et al. Highly sensitive method for determination of N-nitrosamines using high-performance liquid chromatography with online UV irradiation and luminol chemiluminescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(1): 92-98
- [43] Munch J W, Bassett M V. Method development for the analysis of N-nitrosodimethylamine and other N-nitrosamines in drinking water at low nanogram/liter concentrations using solid-phase extraction and gas chromatography with chemical ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2006, 89(2): 486-497
- [44] Perez-Ruiz T, Martinez-Lozano C, Tomas V, et al. Automated solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of nitrosamines using post-column photolysis and tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(III) chemiluminescence[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1077(1): 49-56
- [45] Grebel J E, Suffet I H M. Nitrogen-phosphorus detection and nitrogen chemiluminescence detection of volatile nitrosamines in water matrices: Optimization and performance comparison [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1175(1): 141-144

The level and analysis of N-nitrosamines in waters

LI Ting XIAN Qiming* SUN Cheng LI Aimin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

ABSTRACT

N-nitrosamines, an emerging type of disinfection by-products (DBPs) occurred in chlorinated and chloraminated water, are more carcinogenic than the regular DBPs such as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) in drinking water. This review summarizes the current state of knowledge on N-nitrosamines including their properties, existing species and concentrations in different water. We describe and evaluate the reported measurement methods for N-nitrosamines in water. There is a need to focus more researches on high extraction recovery and sensitivity for N-nitrosamines monitoring, especially on rapid method to measure N-nitrosamines in water.

Keywords: N-nitrosamines, drinking water, analysis, review.