

饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性

赵玉丽 李杏放*

(Division of Analytical and Environmental Toxicology, Department of Laboratory Medicine and Pathology, Faculty of Medicine and Dentistry,
University of Alberta, 10-102 Clinical Sciences Building, Edmonton, Alberta T6G 2G3)

摘 要 饮用水消毒过程中消毒剂与天然有机物 (NOMs) 反应生成消毒副产物 (DBPs). 本文针对氯、氯胺、二氧化氯、臭氧 4 种主要消毒方式产生的消毒副产物, 综述了 10 类 DBPs 的化学特性、毒性和分析方法. 具体包括: 三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、溴酸盐 (BO_3^-)、亚氯酸盐 (CD_2^-)、卤乙腈 (HANs)、致诱变化合物 (MX)、卤代硝基甲烷 (HNMs)、碘代酸 (IAs)、亚硝胺 (NMs) 以及卤代对苯醌 (HBQs).

关键词 饮用水, 消毒副产物, 化学特征, 毒性.

饮用水消毒是 20 世纪最有效的公共健康措施之一, 为预防饮水流行病提供了有效保障^[1]. 然而, 饮用水消毒杀菌的同时伴随着消毒剂与源水中含有的一些天然有机物和环境有机污染物以及溴或碘化物的化学反应, 从而产生多种消毒副产物 (disinfection by-products DBPs), 对人体健康构成潜在的威胁^[2-4]. 流行病学研究表明, 消耗氯消毒的饮用水与膀胱癌、直肠癌及结肠癌等的发病率之间存在潜在相关性^[5-11]. 另外, 饮用水 DBPs 还可能引起生殖、发育副作用^[12-16]. 此后, DBPs 成为饮用水安全研究的热点之一. 饮用水消毒副产物种类繁多, 它随着消毒剂、消毒技术以及源水化学组成的变化而不尽相同; 至今, 大约 600 多种消毒副产物已被相继报道^[17]. 主要种类包括: 三卤甲烷 (trihalomethanes THMs)、卤代乙酸 (haloacetic acids HAAs)、溴酸盐 (BO_3^-)、亚氯酸盐 (CD_2^-)、卤化氰 (cyanogen chloride/bromide XCNs)、卤代乙腈 (haloacetonitriles HANs)、卤代硝基甲烷 (HNMs)、卤代酮 (halogenated ketones HKs)、卤代酚 (halophenols)、醛类 (aldehydes) 等^[4, 18-19]. 随着分析检测技术的创新, 不断有新的 DBPs 被发现, 如致诱变化合物 (mutagen X, MXs) 卤代呋喃 (3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5)-氢呋喃酮)、N-亚硝胺 (N-nitrosamines NMs)、碘代酸 (iodo acids IAs)、以及卤代对苯醌 (halobenzoquinone HBQs) 等^[2, 17, 20, 21]. 最近, Richardson 等详尽地综述了不同 DBPs 的致突变性和致癌性^[3].

本文将对氯、氯胺、二氧化氯和臭氧消毒饮用水 DBPs 的产生、化学性质、毒性研究以及分析方法现状提供概述, 并展望今后的 DBPs 研究方向.

1 饮用水消毒

饮用水消毒开始于 20 世纪初, 其目的在于杀灭水中的微生物病原体以防止介水传染病的传播和流行^[22]. 目前, 常用的饮用水消毒方法有: 氯化消毒、二氧化氯消毒、紫外线消毒和臭氧消毒. 消毒剂除了杀灭病原体外, 还作为氧化剂进行饮用水的除味、除色, 氧化铁和锰, 改善凝结、过滤效率, 防止沉淀池和过滤器底部藻类的生长, 防止饮用水分布系统的生物再生^[22-23].

1.1 氯消毒

氯化消毒是应用时间最久且范围最广泛的消毒方式, 自 1908 年问世以来, 为防止介水疾病的传播发挥了重大作用. 氯化消毒包括两种消毒剂: 液氯和次氯酸钠. 液氯消毒是目前公共给水系统中最为经济有效、应用广泛的饮用水消毒工艺, 它具有技术成熟、杀菌能力强、持续时间长、价格低廉等优点^[22]. 我国大约有 99.5% 的饮用水厂采用氯消毒工艺^[24]. 次氯酸钠降低了液氯操作中的危害和技术要求, 但是有可能引入无机副产物, 如氯酸盐 (chlorate, CD_3^-)、亚氯酸盐 (chlorite, CD_2^-)、溴酸盐 (bromate, BO_3^-)^[22].

由于氯化消毒应用历史较长, 对于氯消毒副产物的研究也比较深入. 氯化消毒副产物, 主要是三卤

2010 年 7 月 19 日收稿.

* 通讯联系人, Tel (780) 492-5094 Fax (780) 492-7800 E-mail xingfang_l@ualberta.ca

甲烷 (THMs) 和卤代乙酸 (HAAs)^[25]. 其它氯化副产物包括: 卤代乙腈 (HANs)、卤化氰 (XCNs)、卤代苦碱、卤代乙醛 (HATs)、卤代酚 (HHBs)、卤代酮 (HKs)、卤硝基甲烷类 (HNMs)、卤代羟基呋喃类 (CHF_s)^[2, 4]. 在这些氯化 DBPs 中, 三卤甲烷 (如氯仿) 已被确认为致癌物. 美国的饮用水水安全法规规定一溴二氯甲烷、二氯乙酸、溴酸盐等列为可疑致癌物, 其它的 DBPs 大部分具有一般毒性, 对人体器官有刺激或麻醉作用. 大量流行病学调查表明, 长期饮用氯消毒的饮用水能够增加消化和泌尿系统癌变风险, 二者之间存在统计学相关性^[5, 11].

1.2 氯胺消毒

二十世纪三四十年代, 氯化消毒过程产生的 DBPs 越来越引起关注. 为了控制饮用水中 THMs 和 HAA s 副产物的浓度, 许多水厂开始由氯化消毒转向氯胺消毒^[26]. 与氯相比, 氯胺的穿透能力好、稳定性高、持续时间长, 能够更好地防止饮用水供水分布系统网络中微生物的生长; 另外, 氯胺消毒还可显著改善水体的味觉和嗅觉^[22]. 但是, 由于氯胺的消毒能力较低, 因此它常被用作次级消毒剂, 结合其它强氧化性消毒剂 (如氯、臭氧) 进行饮用水消毒.

氯胺与水中有机化合物的反应活性远低于自由氯, 同等条件下生成的 DBPs 尤其是 THMs 的产量明显低于氯消毒的产量^[22]. 然而, 最近研究发现氯胺消毒可能产生某些具有更大潜在危害含氮消毒副产物 (N-DBPs), 如氯化氰 (cyanogen chloride, CCN)、N-亚硝基二甲胺 (N-nitrosodimethylamine, NDMA)、卤代硝基甲烷 (halonitromethanes, HNMs)、卤代乙酰胺 (haloacetamides, HAMs)^[4, 27-28].

1.3 二氧化氯 (ClO₂) 消毒

ClO₂ 消毒方法是一种高效、快速、持久、安全的饮用水消毒方法^[22]. ClO₂ 具有强氧化能力, 它是一种广谱型消毒剂, 对一切介水传播的病原微生物均有很好的杀灭效果. ClO₂ 在水中不与氨氮反应, 杀菌效果优于氯, 并且用量少、作用快, 氧化消毒能力受 pH 值及水中氨氮的影响均较小, 适用范围较宽, 并能明显改善水体色度和口感^[2]. 但是, ClO₂ 消毒技术耗费高, 限制了该消毒方法在我国的推广应用.

ClO₂ 是一种强氧化剂而不是氯化剂, 它与有机污染物发生的主要是氧化反应而不是取代反应, 所以在净水过程中几乎不产生 THMs 等有机卤化物. 与氯或氯胺消毒相比, ClO₂ 消毒过程中产生更多的 HAA s (主要为 DCAA、CBAA 和 DBAA). ClO₂ 消毒的无机副产物 ClO₂⁻、ClO₃⁻ 和 BrO₃⁻ 在高剂量或高浓度时具有潜在的毒性, 其中 ClO₂⁻ 会导致溶血性贫血症^[29].

1.4 臭氧 (O₃) 消毒

臭氧消毒作为氯消毒的替代方法, 在饮用水处理中被越来越多地应用. 臭氧灭菌作用是通过生物化学氧化反应实现的, 灭菌性能试验表明, 臭氧几乎对所有细菌、病毒、真菌及原虫、卵囊都具有明显的灭活效果^[22]. 臭氧消毒作为氯消毒的替代方法, 被越来越多地应用. 室温 (20℃) 下, O₃ 在自来水中的半衰期约为 20 min^[30]; 因此, 应用 O₃ 消毒时需要采用氯、氯胺、二氧化氯辅助消毒剂维持管网中的持续消毒能力. 臭氧的杀菌效果强于液氯和二氧化氯, 但由于臭氧极不稳定, 因此在使用时需要现场制备, 从而使设备投资加大, 消毒成本提高^[22]. 目前只有少数国家的一些自来水公司使用臭氧消毒工艺^[31-32].

臭氧作为消毒剂不会产生卤代消毒副产物; 与氯化消毒相比, 产生的 DBPs 总量也少了很多^[22]. 但是, 含有溴离子的源水在臭氧化过程中可以形成溴酸盐副产物. 当源水含有较高浓度的有机物时, 产生一些含氧化合物, 如醛、羧酸、酮、酚、溴酸盐 (当源水含有较高浓度溴化物时) 类 DBPs^[4]; 其中, 羧酸类物质占了大约 26%; 另外, 还有 63% 的未知有机物有待发现^[33]. 甲醛可引起人类的鼻咽癌、鼻腔癌和鼻窦癌, 并可引发白血病. 溴代乙酸被认为比氯代乙酸具有更强的 DNA 损伤能力; 另外, 溴酸盐具有强致癌性, 国际癌症研究局 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 将其列入具有较高可能性的人类可疑致癌物.

2 主要饮用水消毒副产物 (DBPs)

饮用水消毒过程中, 水中天然有机物, 如腐殖酸、富里酸和藻类, 以及溴或碘化物与消毒剂发生氧化、加成和取代反应生成新的化合物, 即消毒副产物 (disinfection byproducts, DBPs). 流行病学研究表明, 长期饮用氯化消毒水与膀胱癌发病率呈正相关性, 并可能造成早期流产等生殖系统副作用^[4-6, 34]. 自从 20 世纪 70 年代发现 THM 副产物以来, 迄今为止已有 600 多种 DBPs 被确认^[17-19, 35, 36]. 大部分 DBPs 化

合物具有潜在致癌、致畸、致突变性^[3]. 经过多年的研究, 少数 DBPs在饮用水中的定量信息已被揭晓^[37]. 已得到较广泛监测的 DBPs包括: 三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、卤代乙腈 (haloacetonitriles)、卤代酮 (haloketones)、三氯硝基甲烷 (trichloronitromethane或 chloropicrin)、三氯乙醛 (trichloroacetaldehyde或 chloral hydrate)、氯化氰 (cyanogen chloride)、亚氯酸盐 (chlorite)、氯酸盐 (chlorate)、溴酸盐 (bromate)、乙二醛 (glyoxal)、甲基乙二醛 (methylglyoxal) 以及其它乙醛 (aldehydes) 类^[19-38-39]. 相应地, 世界卫生组织以及各国相关部门制定了饮用水 DBPs的限量标准 (表 1)^[40-43].

表 1 中国《生活饮用水卫生标准》、世界卫生组织 (WHO)、美国环境保护局 (USEPA) 以及欧盟对饮用水中 DBPs浓度的限值

Table 1 Drinking water DBPs limits of Chinese Sanitary standard for drinking water (GB 5749—2006), World Health Organization guideline, US EPA regulation, and European Union standard							
中国《生活饮用水卫生标准》 ^[40]		WHO ^[41]		USEPA ^[42]		欧盟标准 ^[43]	
DBP	限值 / (mg L ⁻¹)	DBP	限值 / (mg L ⁻¹)	DBP	限值 / (mg L ⁻¹)	DBP	限值 / (mg L ⁻¹)
三氯甲烷	0.06	三氯甲烷	0.3	三卤甲烷 ^a	0.08	三卤甲烷 ^a	0.1
二氯一溴甲烷	0.06	二氯一溴甲烷	0.06	卤代乙酸 ^b	0.06	溴酸盐	0.01
一氯二溴甲烷	0.1	一氯二溴甲烷	0.1	溴酸盐	0.01		
三溴甲烷	0.1	三溴甲烷	0.1	亚氯酸盐	1.0		
二氯甲烷	0.02	二氯乙酸	0.05				
四氯化碳	0.002	三氯乙酸	0.2				
1,2-二氯乙烷	0.03	溴酸盐	0.01				
二氯乙酸	0.05	亚氯酸盐	0.7				
三氯乙酸	0.1	三氯乙醛	0.01				
溴酸盐	0.01	二氯乙腈	0.02				
		二溴乙腈	0.07				
		氯化氰	0.07				
		2,4,6-三氯苯酚	0.2				
		甲醛	0.9				

注: a 4种 THMs(三氯甲烷、三溴甲烷、二氯一溴甲烷、二溴一氯甲烷)的总浓度; b 5种 HAA(一氯、二氯、三氯、一溴、二溴乙酸)的总浓度.

然而, 30年来的毒理研究与风险评价表明, 目前饮用水标准中所限制的 DBPs不可能造成流行病学研究所显示的极大健康风险^[2-44-45]. 目前究竟是饮用水中的哪种污染物导致了膀胱癌的发生, 至今还是一个谜^[3]. 近期, Bull等通过模拟消毒剂与天然有机物亚结构的化学反应并进行其产物的定量结构毒性关系 (QSTR)分析, 预测了 5类具有潜在致膀胱癌毒性的可能 DBPs^[46]. 5类潜在 DBPs为: 卤代对苯醌 (haloquinones HQs)、卤代环戊烯炔酸 (halocyclopentenoic acids)、卤代胺 (N-halamines)、亚硝胺 (nitrosamines)和亚硝酰胺 (nitrosamides)、卤代腈 (halonitriles)和卤代氨基化合物 (haloamides)^[46].

2.1 三卤甲烷 (THMs)

THMs是人类在氯化饮用水中发现的第一种 DBP. 1974年, Rook 使用顶空法在氯化饮用水中检测到三卤甲烷 (THMs)^[47], Bellar等使用吹扫-捕集 (P&T)法在挥发性有机物中检测到三氯甲烷^[48]. 1975年美国国家环保局发现 THMs普遍存在于氯化消毒饮用水中^[49]. 1976年美国国家癌症协会发现 THMs对动物具有致癌作用, 将三氯甲烷列为可疑性致癌物质^[50]. 饮用水中较常检测到的 THMs副产物共有 4种, 即三氯甲烷 (CHCl₃, TCM)、二氯一溴甲烷 (CHCl₂Br, BDCM)、一氯二溴甲烷 (CHClBr₂, DBCM)和三溴甲烷 (CHBr₃, TBM), 其中 TCM为主要成分. 当源水中含有碘化物时, 它们与消毒剂反应还可以生成碘代 THMs^[51-55].

不同消毒方法产生的 THMs副产物浓度不同; 一般地, 氯化消毒 > 氯胺消毒 > 臭氧消毒 > 二氧化氯消毒^[22]. THMs是氯化饮用水消毒过程中所形成 DBPs的主要组分, 它与 HAA 占总卤代 DBPs的 25%^[17]. 氯胺消毒也产生较大量的 THMs. 臭氧化消毒处理含有较高浓度溴化物的水时, 形成较高浓度的溴代 THMs^[35-38]. 二氧化氯消毒几乎不产生 THMs副产物, 但是当二氧化氯消毒剂中掺杂有氯不纯物

时常常会产生低浓度的 THMs^[3]。饮用水中碘代 THMs 的浓度水平大多低于 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 有的高达十几 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 美国和加拿大 23 个城市饮用水中碘代 THMs 的平均浓度为 $10.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[37, 56]。

很多 US EPA 标准方法都适用于饮用水中 THMs 的检测, 如 EPA 方法 502.2、524.2、551 和 551.1^[54-60]。THMs 主要使用气相色谱 (GC) 联合光电离检测器、电子捕获检测器 (ECD) 以及质谱 (MS) 检测器; 其样品前处理方法包括吹扫-捕集 (P&T)、顶空进样技术、液液萃取 (LLE)、封闭式回路气提浓缩 (CLSA)、固相萃取 (SPE) 或固相微萃取 (SPME) 等。其中, 对于 4 种限定的氯代或溴代 THMs (包括 TCM、BDCM、DBCM 和 TBM) 的分析, 顶空进样-GC/MS 方法最简单有效。碘代 THMs 由于其浓度水平在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 回收率较低 (< 50%) 的顶空进样或吹扫-捕集 (P&T) 处理技术无法进行准确定量; 回收率较高的 LLE 技术 (47%—94%) 可以改善其分析准确度^[53]。然而, LLE 样品前处理结合 GC/ECD 检测技术, 对于 CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2 、 CHCl_2 、 CHBrCl 和 CHBr 6 种碘代 THMs 的回收率约为 100%, 检出限为 0.01 — $0.03\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限为 0.1 — $0.7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[37]。美国在全国性 DBPs 浓度水平调查分析中规定, 分析碘代 THMs 的首选方法为 LLE-GC-ECD, 并结合 R&T-GC/MS、SPE-GC/MS 或 SPME-GC/ECD 方法的分析结果的确认^[37]。

近 30 年来, 对于 THMs 的致突变活性 (基因或染色体突变) 和遗传毒性 (致突变性和 DNA 损伤) 研究较多。大量体内和体外实验研究表明, 三卤甲烷的各组分具有明显的致突变作用或遗传毒性, 且存在良好的剂量反应关系。IARC 和 Richard S D 等分别对 TCMs 以及其它 THMs 的毒性进行了详细的综述^[3, 61]。4 种限定 THM 的细胞毒性顺序为 $\text{TBM} > \text{DBCM} > \text{TCM} > \text{BDCM}$, 致突变性顺序为 $\text{TBM} > \text{BDCM} > \text{DBCM} > \text{TCM}$ ^[62-64]。动物实验表明, 4 种 US EPA 限定 THMs 对大鼠均具有致癌性, TBM、DBCM 和 BDCM 分别能够引起大鼠的肠肿瘤、肝肿瘤和肾肿瘤^[61, 65-66]。TCM 主要是通过非遗传毒性作用诱导动物产生肿瘤, 其致癌机制包括细胞毒性和再生细胞分化^[61]。I 代 THMs 的基因毒性以及致癌性比其氯代及溴代化合物都要高。

目前, THMs 类消毒副产物已成为多数国家和组织的饮用水水质标准中的控制指标。世界卫生组织规定饮用水中三氯甲烷含量不能超过 $300\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[41], 美国 EPA 法规规定饮用水中 4 种 THMs (包括 TCM、BDCM、DBCM 和 TBM) 的总浓度须低于 $80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[42], 欧盟要求小于 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[43]。最早, 我国只将三氯甲烷 (TCM) 列入饮用水标准 (GB5749—85) 中, 规定其浓度不超过 $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 随着对水质要求的进一步提高, 我国最新的《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) 于 2007 年 7 月 1 日起实施, 对卤代烷烃和卤代乙酸的限量进行了详细的规定 (表 1)^[40]。WHO 规定 TCM、BDCM、DBCM 和 TBM 的浓度限量分别为 300 、 60 、 100 和 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[41]。

2.2 卤乙酸 (HAA s)

1983 年, Christman 等在氯化消毒饮用水中发现卤乙酸 (HAA s) 副产物^[68]。HAA s 由于沸点高、不可吹脱、单位致癌风险远远高于 THMs, 引起美国 EPA 高度重视。HAA s 共有 9 种, 目前美国 EPA 对其中 5 种进行限定: 一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA) 和二溴乙酸 (DBAA)。氯、氯胺、二氧化氯以及臭氧消毒过程中均形成 HAA s, 但不同消毒方式产生的 HAA s 量不同。氯化消毒形成的 HAA s 最多, 其浓度常常高于饮用水 DBPs 规定的限值^[69]。与氯化消毒相比, 氯胺消毒大大减少了 HAA 副产物, 而二氧化氯消毒过程中形成的 9 种 HAA 的总量远远大于氯化或氯胺消毒^[70]。CD₂消毒过程中产生的 HAA s 主要为 DCAA、CBAA 和 DBAA^[17, 33, 71-72]。臭氧消毒大大降低了 THM 和 HAA 副产物的形成, 但是当源水中天然溴或碘化物的浓度较高时, 形成溴代、碘代以及混合卤代乙酸, 如二溴乙酸 (DBAA)、三溴乙酸、一碘乙酸 (MIAA)、一氯一溴乙酸 (CBAA)、二氯一溴乙酸 (DCMBAA)、一氯二溴乙酸、一溴一碘乙酸 (BIAA)^[17, 35, 38, 73-75]。

5 种美国 EPA 限定 HAA 均具有致突变活性。对于碘代、溴代、二溴代、三溴代和氯代乙酸的遗传毒性的研究相对较少。其中, 饮用水中氯代 HAA s 的含量远远高于溴代 HAA s, 氯代 HAA s 类中最常检测到的是 DCAA 和 TCAA。DCAA 和 TCAA 已被确定为动物致癌性化合物, 其致癌风险分别是 TCM 的约 50 倍和 100 倍。HAA s 对 DBPs 总致癌风险的贡献最大, 达到 90% 以上; 与 HAA s 类相比, HANs、HKs 等的致癌风险可略不计。动物细胞实验表明, 溴代 HAA s 比氯代 HAA s 具有更强的细胞毒性和遗传毒性。5 种 HAA 的细胞毒性顺序为 $\text{MBAA} > \text{DBAA} > \text{MCAA} > \text{DCAA} > \text{TCAA}$; 遗传毒性顺序为 $\text{MBAA} >$

MCAA > DBAA > TBAA, 而 DCAA 和 TCAA 在该实验中没发现其遗传毒性^[76]. 另外, 动物细胞毒性实验结果表明, 碘代-HAAs 的遗传毒性和细胞毒性是溴代-HAAs 的 3 倍^[77-78].

美国 EPA 关于饮用水 HAAs 的检测方法有 552.1、552.2、552.3 和 6251B^[79-82]. 一般为, 使用甲基叔丁基醚 (MTBE) 液液萃取, 加入 1,2-二溴丙烷作为内标物, 经过叠氮甲烷或酸化甲醇衍生化后 GC/ECD 或 GC/MS 分析.

美国 EPA 在消毒与消毒副产物法中规定, 饮用水中 HAAs 总量 (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA 和 DBAA) 1997 年后不得超过 $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 2000 年后不得超过 $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[42]. 我国目前饮用水水质标准 (GB5749-85) 无 HAAs 类消毒副产物的限定. 目前, 对碘代-HAAs 还没有法规限制.

2.3 溴酸盐 (BrO_3^-)

BrO_3^- 是臭氧消毒的特征 DBP. 含有高浓度溴化物 (高于 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的源水进行臭氧消毒处理时, 产生大量的 BrO_3^- 副产物^[35]. 少数研究表明, 二氧化氯消毒可产生少量 BrO_3^- , 尤其是消毒过程中有光照的情况下^[83]. 另外, 次氯酸盐消毒也可产生 BrO_3^- 副产物^[84]. 饮用水中 BrO_3^- 副产物的浓度水平为几十 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3].

溴酸盐具有一定 DNA 和染色体水平的遗传毒性, 国际癌症研究机构把溴酸盐定为潜在致癌物. 美国 EPA 饮用水标准、WHO 饮用水水质标准、欧盟饮用水水质指令及我国生活饮用水卫生标准、我国城市供水水质标准中 BrO_3^- 限制均为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[40-43].

2.4 亚氯酸盐 (ClO_2^-)

ClO_2^- 是二氧化氯消毒的特征 DBP, 其浓度水平为几百 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级^[3, 55, 85-87]. 强氧化性二氧化氯与水中的天然有机物或无机物反应, 还原降解生成 CD_2 , 以及 CD_3^- 和 Cl^- ^[83, 88-90]. 生成 CD_2 的量随水中还原性物质的浓度、温度、竞争反应而不同, 约占 CD 投入量的 30%—70%^[89, 91]. 关于 ClO_2^- 的毒性数据较少. 目前, US EPA 对于 ClO_2^- 的限值为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[42, 91].

2.5 卤乙腈 (HANs)

饮用水中检测到的 HANs 副产物有 7 种, 包括一氯乙腈 (MCAN)、二氯乙腈 (DCAN)、三氯乙腈 (TCAN)、一溴乙腈 (BAN)、二溴乙腈 (DBAN)、一溴一氯乙腈 (BCAN) 和一碘乙腈 (IAN)^[17, 37, 92]. 目前, 对于饮用水中 HAN 副产物的检测主要集中于 DCAN、DBAN、BCAN 和 TCAN 4 种; 其测定结果多在几十 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度级^[93-94]; 溴代 HAN 的量随着源水中溴化物浓度升高而增加. HANs 的产生与消毒剂的氧化能力有密切关系, 氧化能力高的消毒剂生成的 HANs 相对较少^[4]. 氯化、氯胺化、二氧化氯和臭氧消毒均产生 HAN 副产物, 其中氯胺消毒过程产生的浓度最高. 另外, HANs 的产生还与气候温度有关系, 在气候干燥地区、源水的盐度和溴化物浓度较高, HANs 占总 DBPs 的比例也较高.

至今, 对于 HANs 的毒性研究多集中于其遗传毒性, 对于其致癌性的研究目前尚未见报道. DCAN 已被确认具有致癌、致畸、致突变性. DCAN 可导致有机体诱变, 引起培养的人体淋巴细胞内 DNA 链的断裂、诱发皮肤肿瘤; 而且, 氯化消毒后的饮用能导致 DCAN 活体的形成^[95-96]. 中国仓鼠卵巢 (CHO) 细胞实验结果表明, 7 种 HANs 的慢性细胞毒性大小依次为: DBAN > IAN $\approx$ BAN > BCAN > DCAN > CAN > TCAN; 其遗传毒性大小依次为: IAN > BAN $\approx$ DBAN > BCAN > CAN > TCAN > DCAN^[92]. WHO 规定饮用水中 DCAN 的浓度不得高于 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DBAN 不得超过 $70 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[41]; 然而, 其它组织还未对 HANs 浓度作任何限值. HANs 的分析多采用 US EPA 方法 551.1 所推荐 GC/MS 方法^[60].

2.6 致诱变化合物 (mutagen X, MX)

1984 年, Hohnbm 等首先在氯化漂白纸浆污水中发现 3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2-(5 氢) 呋喃酮 [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2-(5H)-furanone], 它是一种强的致诱变化合物 (mutagen X), 简称为 MX^[97]. 1986 年, Hemming 等在氯化消毒饮用水中发现 MX^[98]. MX 主要是自来水中的天然有机物质中芳香类成分如腐殖质、酚类化合物、氨基酸等在氯消毒时生成 MX 类副产物. MX 与其几何异构体 E-2-氯-3-二氯甲基-4-氧基丁烯酸 ((E)-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid, E-MX) 以及它们的氧化和还原态共存于饮用水中^[99-100], 不同形态之间随 pH 变化而相互转化^[101]. 另外, 溴代呋喃类 (BMXs) DBPs 也被发现于饮用水中^[17, 102]. 目前为止, 检测到的 MX 在饮用水中的浓度水平一般在 $80 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下^[103]; 而当源水的溴化物浓度较高时则生成高达 $100-310 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BMXs^[33, 37].

MX的分析主要是使用GC分离联合ECD、HR-MS、IR-MS以及MS/MS分析技术^[37, 102, 105-106]。通常, 液液萃取进行饮用水中MX的萃取分离, 然后用三氟化硼甲醇溶液或酸化甲醇进行衍生化。由于三氟化硼甲醇溶液比酸化甲醇能够更有效的烷基化氧化态MX和EMX, 三氟化硼甲醇溶液是MX分析时的常用衍生化试剂^[105]。

MX是迄今为止发现的具有最强致突变性质的氯化DBPs。尽管饮用水中MX的浓度水平仅为几十ng级^[103, 107], 但是它对氯消毒自来水总致突变性的贡献为20%—50%^[108]。尽管MX的异构体和类似物较多, 但这些类似物的总致突变性远不如MX, 仅占4%^[109-111]。体内、外试验结果表明, MX可引起哺乳动物细胞多种遗传损害, 表现为基因突变、DNA损伤、染色体畸变、姊妹染色单体交换^[176]。

2.7 卤代硝基甲烷(HNM s)

HNM是一类较新发现的N-DBPs。目前对于HNM s副产物的研究主要集中在氯代、溴代硝基甲烷上^[112-115]。HNM s有9种, 包括: 一氯硝基甲烷(CNM)、二氯硝基甲烷(DCNM)、三氯硝基甲烷(TCNM)、一溴硝基甲烷(BNM)、二溴硝基甲烷(DBNM)、三溴硝基甲烷(TBNM)、二溴一氯硝基甲烷(DBCNM)、一溴二氯硝基甲烷(BDCNM)和一氯一溴硝基甲烷(CBNM)。美国饮用水中HNM类副产物以TBNM、DCNM、CBNM、BDCNM、DBCNM为主, 其浓度为0.1—3 μg L⁻¹^[116]。氯和氯胺消毒均能产生HNM s副产物, 而且通常氯代HNM的浓度高于溴代HNM s^[19, 117, 118]。但是, 在氯或氯胺消毒之前使用臭氧预消毒技术增加三卤硝基甲烷(THNM s)的形成^[37]; 另外, 当源水中溴化物的浓度高于1 ng L⁻¹时, 臭氧预消毒技术使HNM s副产物的主要形态由氯代转变为溴代^[17, 37, 119-121]。若源水中溴化物的浓度较低, 则氯代HNM s副产物(CNM、DCNM和TCNM)为主; 若源水中溴化物的浓度较高, 则以溴代HNM s副产物(BNM、DBNM、BCNM、BDCNM、DBCNM和TBNM)为主^[113]。源水中的氨基酸可能为饮用水HNM s副产物的先驱化合物^[121]; 另外, 源水含有亚硝酸盐时, 其发生氯化反应生成硝酰氯, 这种硝酰氯可能与酚类物质或腐殖酸反应生成硝基甲烷, 并进一步与氯反应生成HNM s^[123]。

氯代HNM s(包括CNM、DCNM和TCNM)的分析主要采用US EPA制定的LLE-GC/ECD方法^[37]。美国在进行全国性饮用水HNM s副产物调查分析中使用LLE-GC-ECD为基本分析方法, 并结合SPE-GC/MS和P&T-GC/MS/MS方法进行分析结果的确认^[124]。Plew a M J等使用GC/LRMS和GC/HRMS方法分析9种HNM s, 包括: CNM、DCNM、TCNM、BNM、BCNM、DBNM、BDCNM、DBCNM和TBNM, 以研究其化学性质和毒理性^[112]。对于三卤代HNM s(如TBNM、BDCNM、CDBNM等)的GC/ECD或GC/MS分析, 需要特别注意控制系统温度。三卤代HNM s具有热不稳定性, 在高温下易分解生成三卤甲烷(如TBM), 而影响分析检测的精度和准确度。所以, 分析三卤代HNM时通常控制在较低温度: GC进样口温度为170℃, GC/MS接口温度为225℃^[125]。

HNM s的动物细胞遗传毒性甚至超过了MX, 它还具有强烈的致突变性^[121]。HNM s的慢性细胞(中华仓鼠卵巢细胞, CHO)毒性大小顺序为: DBNM > DBCNM > BNM > TBNM > BDCNM > BCNM > DCNM > CNM > TCNM; 遗传毒性大小为: DBNM > BDCNM > TBNM > TCNM > BNM > DBCNM > BCNM > DCNM > CNM^[112]。溴代硝基甲烷由于其细胞毒性和遗传毒性比目前所限定的DBPs都强^[116], 而被美国EPA列入优先控制消毒副产物^[126]。

2.8 碘代酸(iodo acids, IAs)

2002年, 美国在一个全国性饮用水DBPs分析调查研究中首先在氯胺消毒饮用水中发现了5种IAs副产物: 碘乙酸(IAA)、溴碘乙酸、2-碘-3-甲基丁烯二酸(E异构体)、3-溴-3-碘丙烯酸(Z和E两种构体)^[37]。氯胺消毒比氯化消毒更易形成IA以及碘代THM s等碘代DBPs^[127]。氯胺消毒实际操作中先投入氯再投入氨, 二者投入时间差的长短对碘代DBPs的产生有重要影响。增加氯和氨的投入时间差, 可以有效降低饮用水中IAs和碘代THM s副产物的浓度; 其原因为强氧化性氯优先与水中的天然碘化物发生反应生成碘酸盐(D₃⁻)无机化合物, 增加其反应时间使大部分天然碘化物与氯发生反应生成D₃⁻^[127]。美国和加拿大23个城市饮用水中IAs的平均浓度为1.7 μg L⁻¹^[37]。IAs的分析方法为液液萃取(LLE)和重氮甲烷衍生化预处理以及GC/MS(负化学离子化)分析, 检出限为ng L⁻¹级。

在已确认的几种IAs副产物中, 目前对碘乙酸的毒性研究较多。碘乙酸的细胞毒性和遗传毒性比HAA s和BO₃⁻还要强^[174]。目前已限定DBPs中溴碘乙酸的遗传毒性最强, 而碘乙酸的遗传毒性是溴乙酸的

2倍^[127]. 碘乙酸还能引起神经管闭合缺陷以及老鼠胚胎发育畸形^[78 128]. 除了碘乙酸外, 目前总共发现 7 种具有遗传毒性的碘代 DBPs, 按照毒性大小顺序为: 碘代乙酸 > 二碘代乙酸 > 一氯二碘代甲烷 > 一溴一碘代乙酸 > 2碘-3-甲基丁烯二酸 > 3-溴-3-碘代肉桂酸 > 3-溴-2-碘代肉桂酸^[129]. 通常, 溴代 DBPs 比其氯代同系物具有更强的致癌性, 并具有生殖、发育副作用^[76 116]; 而碘代同系物则具有更高的毒性特征^[13 77]. IAs和碘代 THMs是目前为止发现的主要碘代 DBPs, 然而, 目前饮用水安全还没有对任何碘代 DBPs的浓度作出限制.

2.9 N-亚硝胺 (N-nitrosamines, NM s)

N-亚硝胺 (N-nitrosamines, NM s)是一类含氮消毒副产物 (N-DBPs). 根据 IARC 分类, 许多 N-亚硝胺类物质属于可疑致癌物^[130]. 亚硝基二甲胺 (N-nitrosodimethylamine, NDMA) 是发现最早、研究最为广泛的 N-亚硝胺类 DBPs. 1994年, 首次于加拿大安大略湖 (Ontario) 饮用水中发现 NDMA^[131 132]; 1998年, 美国饮用水中检测到该副产物^[133]. 随后, N-亚硝基甲基乙基胺 (N-nitroso-methyl-ethylamine, NMEA)、N-亚硝基吡咯烷 (N-nitrosopyrrolidine, NPyr)、N-亚硝基二乙基胺 (N-nitrosodiethylamine, NDEA)、N-亚硝基二丙基胺 (N-nitrosodipropylamine, NDPA)、N-亚硝基二丁基胺 (N-nitrosodibutylamine, NDBA)、N-亚硝基吗啉 (N-nitrosomorpholine, NMor) 相继在饮用水中发现, 其浓度在几到几百 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围^[134-138].

美国 EPA 建立了 SPE-GC/MS/MS 标准方法 512 用于饮用水中亚硝胺 DBPs 的分析^[139]. Charois 等建立了 SPE-GC/MS 的正化学离子化 (PCI 氮气作反应气体) 分析方法, 检出限达 $0.4\text{--}1.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[134]; 并应用该分析方法分析了 20 个社区饮用水中的 8 种 N-亚硝胺 ($6\text{--}100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[135 136]. 由于早期对于 N-亚硝胺类副产物的研究主要使用 GC/MS (以及 GC/MS/MS) 或 GC-ECD 分析技术^[135 140 141], 所以大多研究仅限于挥发性或半挥发性 N-亚硝胺副产物. 考虑到可能有其它热不稳定性 N-亚硝胺类 DBPs 的产生, Zhao 等建立了饮用水中 N-亚硝胺类副产物的 SPE-HPLC-MS/MS 分析方法^[137]. 目标分析物包括 8 种热稳定、挥发性 N-亚硝基胺: NDMA、NMEA、NPyr、NDEA、NDPA、NDBA、NMor 和 N-亚硝基哌啶 (N-nitrosopiperidine, NPip), 还有一种热不稳定的化合物, N-亚硝基二苯胺 (N-nitrosodiphenylamine, NDPhA), 该方法检出限达 $0.1\text{--}10.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级. 对于 $10\text{--}40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度水平 N-亚硝胺化合物的回收率达 70% 以上. 应用所建立的 SPE-LC/MS/MS 分析方法, 我们在饮用水中检测到了 NPip 和 NDPhA 两种新的 N-亚硝胺副产物^[137]; 另外, 我们还研究了 7 种不同源水经过 11 种不同的消毒系统处理过程中 N-亚硝胺 DBPs 的形成^[138].

N-亚硝胺类副产物较常见于氯化 and 氯胺化饮用水中, 而且含氮凝结剂的使用往往增加 N-亚硝胺类副产物的形成. 由于 N-亚硝胺化合物为亲水性小分子有机物、使用常规处理难以有效去除, 因此管网输水系统中稳定性 N-亚硝胺副产物 (如 NDMA、NPyr 和 NPip) 的浓度一般高于出厂水; 但是, 不稳定性 N-亚硝胺 (如 NDPhA) 的浓度从水厂到管网输水系统会先升高后降低^[137]. 实验室研究表明, 二苯胺 (diphenylamine, DPhA) 是饮用水中 NDPhA 副产物的一种重要先驱物, 而且此化学反应受 pH 值和氯胺存在形式 (氮和氯的比例) 的影响^[142]. 同时, DPhA 氯化还可能产生另外两种 N-DBPs 吩嗪 (phenazine, 分子量为 180 Da) 及其一氯化物 (分子量为 216 Da). NDMA 由于其检出率高, 成为亚硝胺类消毒副产物的典型代表. 氯胺消毒过程产生的 NDMA 最多, 其次为氯化消毒; 然而, 臭氧和过氧化氢消毒过程几乎不产生 NDMA. 饮用水中 NDMA 的浓度水平为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级^[130 135 143]. 加拿大卫生部 (Health Canada) 规定饮用水中 NDMA 的健康标准不得高于 $40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[144], 安大略省环境部 (Ontario Ministry of the Environment) 另外限定本省饮用水 NDMA 的浓度低于 $9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[145]; 美国加利福尼亚健康服务部 (California Department of Health Services) 提出饮用水中 NDMA 的浓度高于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时需引起注意^[146]. 另外, 2009 年 9 月, US EPA 发布了第三系列饮用水污染物候选名单 (Contaminant Candidate List, CCL3), 其中包括 5 种 N-亚硝胺类副产物: NDMA, NPyr, NDEA, NDBA 和 NDPA^[147].

2.10 卤代对苯醌 (HBQs)

2009 年, 我们小组首次在氯和氯胺消毒饮用水中发现二氯对苯醌 (DCBQ)^[74]. 随后, 我们在氯化消毒饮用水中发现 4 种 HBQs: DCBQ、二氯甲基苯醌 (DCMBQ)、三氯对苯醌 (TCBQ) 和二溴对苯醌 (DBBQ)^[148]. 实验室研究表明, 苯酚类前驱化合物氯或氯胺化消毒过程中生成卤代对苯醌^[149]. 比较氯、紫外线和氯胺消毒、氯和氯胺、以及臭氧和氯胺 4 种不同消毒方式饮用水中的 4 种 HBQs, 结果表明

DCBQ最易形成、其浓度也最高。另外,当源水中含有较高浓度的溴化物时,臭氧预处理使DBBQ副产物增多。

HBQs分析的困难在于: 1)化合物不稳定,在中性条件下其降解半衰期为6—7h; 2)LC-MS/MS分析,ESI和APCI模式不能得到稳定的 $[M-1]^-$ 或 $[M+1]^+$ 离子; 3)在饮用水中的存在浓度低。最近,我们发现HBQs在ESI模式下产生稳定的 $[M+1]^+$ 。该过程包括两个步骤: 首先,HBQs发生还原反应($C=O$ 基加氢被还原成 $C-OH$)形成 $[M+2H]^+$ 中间体, $HBQ + 2H^+ + 2e^- = [HBQ + 2H]^+$ (二氢化卤代苯醌中间体); 其次, $[M+2H]^+$ 发生快速去质子,形成 $[M+1]^+$ ^[21]。 $[M+1]^+$ 母离子进一步发生碰撞诱导解离,产生 $[M+H-HX]^+$ 、 $[M+H-HX-CO]^+$ 、 $[M+H-CO]^+$ 以及 X^+ (X代表卤素原子)子离子^[21]。使用MRM模式,4种HBQs的检出限为0.5—1.9 ng·mL⁻¹。HBQs在中性和碱性水环境中不稳定,易发生水解降解。样品采集时加入0.25%体积浓度的甲酸(pH约为4.5),可以使HBQs在采样5d内基本无降解^[21]。另外,由于HBQs是一种弱酸化合物(室温环境下4种HBQs的 pK_a 为5.8—6.3),酸化样品使99%的HBQs以其分子形式存在于样品溶液中,有助于ESI过程中 $[M+H]^+$ 的形成^[146]。使用SPE(Waters Oasis HLB)进行饮用水中HBQs的净化预浓缩,进行LC-MS/MS(ESI)分离分析,饮用水中DCBQ、DCMBQ、TCBQ、DBBQ的定量限分别达到3.5、6.1 ng·L⁻¹^[147]。

结构定量毒性关系分析表明,HBQs是一类可能的膀胱癌致癌物质^[46],但是至今为止还没有其致癌性的直接实验数据。苯醌是苯和多环芳烃等致癌物质的反应中间体,具有很强的氧化-还原活性,能与蛋白质和DNA等生物活性分子反应。苯环上的卤素取代能加快该化学反应的速度,使其毒性更强。HBQs与寡聚脱氧核苷酸(ODN)的反应实验表明:HBQs与ODN形成加合物,其加合物作用力大小顺序依次为DBBQ>>DCBQ>DCMBQ>TCBQ^[150]。QTRAP质谱分析表明DBBQ与ODN以1:1(DBBQ-ODN)或2:1(DBBQ2-ODN)形式加合^[150]。

3 展望

目前饮用水DBPs研究面临着巨大挑战,饮用水DBPs的流行病学研究与毒性研究结果不一致^[46]。越来越多的流行病学研究结果显示,氯化消毒饮用水消耗量与膀胱癌患病风险之间存在潜在相关性;然而,迄今为止,从单个DBPs化合物的动物实验结果来看,膀胱癌风险的根本原因仍然未知。另外,近几年饮用水DBPs的生殖、发育毒性成为流行病学研究关注另一个热点问题。同样地,增加氯化饮用水的消耗量有可能增大生殖发育缺陷的风险;但是究竟是饮用水中的哪种或哪些化合物在起作用却不清楚。其可能原因为:进行DBPs化合物的毒性分析时,其毒性数据是基于单个化合物的动物毒性实验获得的,这与实际情况中的上百种DBPs化合物通过饮用水途径同时暴露时对人体健康造成的综合风险存在很大差异;而且,基因差异也会影响DBPs毒性效应的不同^[151]。另外一个可能原因为:目前为止只有一部分饮用水DBPs被确认,而还有很多未被确认,尤其是非卤代化合物都被忽略;那些未知DBPs也有可能是造成膀胱癌或生殖发育缺陷的主要原因。

针对以上挑战,将来饮用水DBPs可能的研究方向有:发现未知DBPs,调查新发现DBPs在饮用水中的浓度水平,以及进行DBPs的动物毒性实验并由单一化合物转向其混合物。近几年,游泳池水DPBs也引起关注。最近一篇报道发现了100多种游泳池水DPBs,其中有些DPBs在饮用水中未见报道^[152]。游泳池水DPBs与哮喘和膀胱癌存在潜在相关性,其致突变毒性作用与饮用水DPBs相当^[152]。

参 考 文 献

- [1] Centers for Disease Control and Prevention. Achievements in public health 1900–1999: Changes in the public health system [J]. Morbidity and Mortality Weekly Report, 1999, 48 (50): 1141–1147
- [2] Hudey S E. Chlorination disinfection by-products: public health risk tradeoffs and more [J]. Water Res, 2009, 43 (8): 2057–2092
- [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] International programme on chemical safety: disinfectants and disinfectant by-products [S]. Environmental Health Criteria 216. World Health Organization, 2000 Geneva
- [5] Mills C J, Bull R, Cantor K, et al. Health risks of drinking water chlorination by-products: Report of an expert working group [J]. Chronic Dis Canada, 1998, 19 (3): 91–102

- [6] Nieuwenhuijsen M J, Toledano M B, Eaton N E, et al. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review[J]. *Occup Environ Med*, 2000, 57 (2): 73-85
- [7] Nieuwenhuijsen M J. Adverse reproductive health effects of exposure to chlorination disinfection byproducts[J]. *Global NEST Journal*, 2005, 7 (1): 128-144
- [8] Villanueva CM, Cantor K P, Conder S, et al. Disinfection byproducts and bladder cancer: a pooled analysis[J]. *Epidemiology*, 2004, 15 (3): 357-67
- [9] Morris R D, Audet A M, Angelillo I F, et al. Chlorination: chlorination by-products and cancer: a meta-analysis[J]. *Am J Public Health*, 1992, 82 (7): 955-963
- [10] Koivusalo M, Jaakkola J J K, Vartiainen T, et al. Drinking water mutagenicity and gastrointestinal and urinary tract cancers: an ecological study in Finland[J]. *Am J Public Health*, 1994, 84 (8): 1223-1228
- [11] Bull R J, Bimbaum L S, Cantor K, et al. Water chlorination: essential process or cancer hazard? [J]. *Fundam Appl Toxicol*, 1995, 28 (2): 155-166
- [12] Swan SH, Neutra RR, Wrensch M, et al. Is drinking water related to spontaneous abortion? Reviewing the evidence from the California department of health services studies[J]. *Epidemiology*, 1992, 3 (2): 83-93
- [13] Waller K, Swan SH, Windham S C, et al. Influence of exposure assessment methods on risk estimates in an epidemiologic study of total trihalomethane exposure and spontaneous abortion[J]. *J Exp Anal Environ Epidemiol*, 2001, 11 (6): 522-531
- [14] Tardiff R G, Carson M L, Ginevan M E. Updated weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products[J]. *Regulatory Toxicology & Pharmacology*, 2006, 45 (2): 185-205
- [15] Hwang B F, Jaakkola J J. Water chlorination and birth defects: a systematic review and meta-analysis[J]. *Archives of Environmental Health*, 2003, 58 (2): 83-91
- [16] Hwang B F, Magnus P, Jaakkola J J. Risk of specific birth defects in relation to chlorination and the amount of natural organic matter in the water supply[J]. *American Journal of Epidemiology*, 2002, 156 (4): 374-382
- [17] Krasner SW, Weinberg H S, Richardson S D, et al. The occurrence of a new generation of disinfection by-products[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (23): 7175-7185
- [18] Booman G A, Dellarco V, Dunnick J K, et al. Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation[J]. *Environ Health Perspect*, 1999, 107 (Suppl 1): 207-217
- [19] Krasner SW, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection byproducts in U. S. drinking water[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1989, 81 (8): 41-53
- [20] Richardson S D. New disinfection by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure[J]. *Global NEST Journal*, 2005, 7 (1): 43-60
- [21] Qin F, Zhao Y Y, Zhao Y L, et al. A toxic disinfection by-product, 2, 6-dichloro-1, 4-benzoquinone, identified in drinking water[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49 (4): 790-792
- [22] Drinking Water Chlorination-A Review of Disinfection Practices and Issues. Chapter 6 Comparing alternative disinfection methods [EB/OL]. [2010-11-19]. <http://www.americanchemistry.com/s-chlorine/doc.asp?CID=1133&DID=4490>
- [23] US EPA. Microbial and disinfection by-product rules simultaneous compliance guidance manual[S]. United States Environmental Protection Agency, EPA 815-R-99-015, 1999
- [24] 王占生, 刘文军. 我国给水深度处理应用发展近况与存在问题[C]. 济南: 全国深度处理研究会 2004年年会, 2004
- [25] Tokmak B, Capar G, Dikk F B, et al. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey[J]. *Environ Res*, 2004, 96 (3): 345-352
- [26] Seidel C, McGuire M J, Summers R S, et al. Have utilities switched to chloramines? [J]. *Journal American Water Works Association*, 2005, 97 (10): 87-97
- [27] Hirose Y, Maeda N, Ohya T, et al. Formation of cyanogen chloride by the reaction of an inorganic acid with hypochlorous acid in the presence of ammonium ion[J]. *Chemosphere*, 1988, 17 (5): 865-873
- [28] Mitch W A, Sharp J O, Tussell R R, et al. N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review[J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20 (5): 389-404
- [29] Aiea E M, Berg J D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment[J]. *Journal AWWA*, 1986, 78 (6): 62-72
- [30] Glaze W H, Kang J W, Chapin D H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. *Ozone Science and Engineering*, 1987, 9 (4): 335-352
- [31] 阮复昌, 莫炳禄, 公国庆, 等. 一种理想的、稳定的杀菌消毒剂-二氧化氯[J]. *广东化工*, 1995, 1: 36-39
- [32] 陈华, 彭东升. 三种常用饮用水消毒剂的 application 和前景评价[J]. *中国环保产业*, 1999, 7: 632-634
- [33] Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22 (10): 666-684
- [34] IARC. Some Drinking-Water Disinfectants and Contaminants Including Arsenic[R]. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2004

- [35] Richardson S D. Drinking water disinfection by-products Encyclopedia[J]. Environ Anal Remed, 1998, 3: 1398-1421
- [36] Stevens A A, Moore L A, Sbcum C J, et al. By-products of chlorination at ten operating utilities[M]. In Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Jolley R L, Condie L W, Johnson J D, et al. Eds. Lewis Publishers: Chelsea, MI, 1990, 6: 579-604
- [37] Weinberg H S, Krasner S W, Richardson S D, et al. The occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: results of a nationwide DBP occurrence study[EB/OL]. [2010-11-19]. U. S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory: Athens, GA, 2002. EPA/600/R-02/068. www.epa.gov/athens/publications/EPA-600-R02-068.pdf
- [38] Glaze W H, Weinberg H S. Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water[R]. American Water Works Association Research Foundation (AWWARF) and American Water Works Association (AWWA): Denver, CO, 1993
- [39] McGuire M J, McLain J L, Obolensky A. Information collection rule data analysis[R]. AwwaRF and AWWA: Denver, CO, 2002
- [40] 中华人民共和国卫生部国家标准化委员会《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006. C S C 51[S]. 中华人民共和国国家标准, 2006
- [41] WHO World Health Organization. Guidelines for drinking water quality, 2nd edition. Volume 2: Health Criteria and other supporting information[EB/OL]. [2010-11-19]. 1996 World Health Organization. Geneva. <http://www.who.int/water-sanitation/health/dwq/gdwq3/en>
- [42] U S EPA, National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule[S]. Fed Reg, 2006, 71: 387-493
- [43] European Union drinking water standards[EB/OL]. [2010-11-19]. www.mcfm.com/eurwater2directive.pdf
- [44] Bull R J, Krasner S W, Daniel P A. Health effects and occurrence of disinfection byproducts[R]. Bull R J Ed. AWWA Research Foundation: Denver, CO, 2001
- [45] Hudey S E, Hudey E J. Safe Drinking Water[M]. London: W A Publishing, 2004
- [46] Bull R J, Reckhow D A, Rotello V, et al. Use of toxicological and chemical models to prioritize DBP research[R]. American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association: Denver, CO, 2006
- [47] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Wat Treat Exam in, 1974, 23 (2): 2342243
- [48] Bellar T A, Lichtenberg J J, Krone R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters[J]. Journal of the American Water Works Association, 1974, 66 (12): 7032706
- [49] Symons J M. National Organics Reconnaissance Survey: Preliminary assessment of suspected carcinogens in drinking water (Appendices) [R]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 1975. 122100
- [50] National Cancer Institute. Carcinogenesis Bioassay of Chloroform[M]. National Cancer Institute, 1976. Bethesda MD
- [51] Brass H J, Feige M A, Halban T, et al. Pojasek R B (Ed.). Drinking water quality enhancement through source protection[M]. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, USA, 1977. 393
- [52] Bichsel Y, Gunten U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters[J]. Env Sci Technol, 2000, 34 (13): 278422791
- [53] Cancho B, Ventura F, Galceran M, et al. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes [J]. Water Res., 2000, 34 (13): 338023390
- [54] Glaze W H, Henderson J E, Smith G. //Jolley R J (Ed.). Water chlorination: environmental impact and health Effects. Vol. 1[M]. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, USA, 1975. 239
- [55] Richardson S D, Thurston Jr A D, Ravach A C, et al. Tribromopyrrole brominated acids and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37 (17): 378223793
- [56] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of new generation of disinfection byproducts[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (23): 717527185
- [57] US EPA. Method 502.2 Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series [M]. 1995
- [58] US EPA. Method 524.2 Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [M]. 1995
- [59] US EPA. Method 551 Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[M]. 1995
- [60] US EPA. Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [M]. 1998
- [61] IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances[R]. vol. 73. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1999
- [62] Plé W A M J, Wagner E D, Mueller M G, et al. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs[R]. //Karanfil T, Krasner S W, Westerhoff P, Xie Y (Eds.), Occurrence, Formation, Health Effects and Control of Disinfection Byproducts in Drinking Water. American Chemical Society, Washington, DC

- [63] DeMarini D M, Shelton M L, Warren S H. Glutathione S2transferase-mediated induction of GC/AT transitions by haloethanes in *Salmonella*[J]. *Environ Mol Mutagen*, 1997, 30 (4): 440-447
- [64] Pegram R A, Andersen M E, Warren S H, et al. Glutathione S2transferase-mediated mutagenicity of trihaloethanes in *Salmonella typhimurium*: contrasting results with bromodichloroethane or chloroform[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1997, 144 (1): 183-188
- [65] IARC. Re-evaluation of some organic chemicals: hydrazine and hydrogen peroxide[R]. vol. 71. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1999
- [66] IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Coffee, tea, mate, methylxanthines and methylglyoxal[R]. vol. 51. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1991
- [67] U. S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule[S]. *Fed Reg*, 2006, 71, 3872493
- [68] Christman R F, Norwood D L, Millington D S, et al. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination[J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17 (10): 625-628
- [69] Zhang X, Echigo S, Minear R A, et al. Characterization and comparison of disinfection byproducts of four major disinfectants // Barrett S E, Krasner S W, Amy G L (Eds.), *Natural Organic Matter and Disinfection Byproducts: Characterization and Control in Drinking Water* [R]. American Chemical Society, Washington, DC, 2000. 2992-314
- [70] McGuire M J, McLain J L, Obolensky A, et al. Information collection rule data analysis[R]. AWWA Foundation and AWWA, Denver, CO, 2002. U. S. Environmental Protection Agency. CERCLA Auxiliary 1 Database. Version 5.0. Query Tool Version 2.0. Office of Water, Washington, DC, 2000
- [71] Colbough C A, Johnson J D, Christman R F, et al. Organic reaction products of chlorine dioxide and natural aquatic fulvic acids // Jolley R L (Ed.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*[M]. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1983: 219-229
- [72] Monarca S, Rizzoni M, Gustavino B, et al. Genotoxicity of surface water treated with different disinfectants using *in situ* plant tests[J]. *Environ Mol Mutagen*, 2003, 41 (5): 353-359
- [73] Cemeli E, Wagner E D, Anderson D, et al. Modulation of the cytotoxicity and genotoxicity of the drinking water disinfection byproduct iodoacetic acid by suppressors of oxidative stress[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (6): 1878-1883
- [74] Plewa M J, Wagner E D, Richardson S D, et al. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (18): 4713-4722
- [75] Richardson S D, Cumley F G, Ellington J J, et al. Occurrence and toxicity of iodoacetic acid and iodoacetic acid DBPs in chloraminated drinking water // *Proceedings of Symposium on Safe Drinking Water: Where Science Meets Policy*[J]. Carolina Environmental Program, 2006
- [76] Plewa M J, Kargalioglu Y, Vanker D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection byproducts[J]. *Environ Mol Mutagen*, 2002, 40 (2): 134-142
- [77] Plewa M J, Wagner E D, Kim A C, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of new drinking water DBPs. Presentation, Environ Mutagen Soc., Conf Miami Beach, FL, USA, 2003
- [78] Hunter E S III, Tugman J A. Inhibitors of glycolytic metabolism affect neulation-staged mouse conceptuses *in vitro*[J]. *Teratology*, 1995, 52: 317
- [79] US EPA. Method 552.1 Determination of haloacetic acids and haloacetonitriles in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector[S]. Rev 1.0 1992 Cincinnati, Ohio
- [80] US EPA. Method 552.2 Determination of haloacetic acids and haloacetonitriles in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection[S]. Rev 1.0 1995 Cincinnati, Ohio
- [81] US EPA. Method 552.3 Determination of haloacetic acids and haloacetonitriles in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection[S]. Rev 1.0 2003 Cincinnati, Ohio
- [82] US EPA. Standard method 6251B Disinfection byproducts: haloacetic acids and trihalophenol, micro liquid-liquid extraction GC method // *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*[S]. 19th ed., 1995
- [83] Gordon G, Sloomackers B, Tachiyashiki S, et al. Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1990, 82 (4): 160-165
- [84] Bolyard M, Fair P S, Hautman D P. Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26 (8): 1663-1665
- [85] Hoehn R C, Ellenberger C S, Gallagher D L, et al. ClO_2 and byproduct persistence in a drinking water system[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2003, 95 (4): 141-150
- [86] Barbeau H, Prevost M, Desjardins R, et al. Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2002, 94 (7): 96-105
- [87] Kom C, Andrew R C, Escobar M D, et al. Development of chlorine dioxide-related byproduct models for drinking water treatment[J]. *Water Res*, 2002, 36 (2): 330-342
- [88] Miltner R. The effect of chlorine dioxide on trihaloethanes in drinking water[D]. University of Cincinnati, 1976
- [89] Werdehoff K S, Singer P C. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP, and the formation of inorganic byproducts[J]. *J Am Water*

- Works Assoc, 1987, 79 (9): 1072113
- [90] Noack M G, Doerr R L. Reactions of chlorine, chlorine dioxide and mixtures thereof with humic acid // Jolley R L, Gorchev H, Hamilton D H, Jr (Eds.), Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects[M]. vol. 2, Ann Arbor Science, Ann Arbor MI, 1981: 49258
- [91] Gates D J. The chlorine dioxide handbook[R]. Water Disinfection Series, American Water Works Association, Denver, CO, 1998
- [92] Muelner M G, Wagner E D. Halacetonitriles *vs* regulated halacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (2): 6452651
- [93] Williams D T, LeBel G L, Benoit F M. Disinfection byproducts in Canadian drinking water[J]. Chemosphere, 1997, 34 (2): 2992316
- [94] Krasner SW, McGuire M J, Jacangelo J G, et al. The occurrence of disinfection byproducts in United States drinking water[J]. J Am Water Works Assoc, 1989, 81 (8): 41253
- [95] Ahmed A E, Aronson B J, Jacoba S. Induction of oxidative stress and TNF α secretion by dichloroacetonitrile, a water disinfectant byproduct, as possible mediators of apoptosis or necrosis in a murine macrophage cell line (RAW) [J]. Toxicology in Vitro, 2000, 7: 1992210
- [96] 田世忠, 张立尖. 水中含氮物质氯化消毒后对饮用水水质的影响[J]. 污染防治技术, 1994, 7 (3): 19226
- [97] Holmboe B, Voss R H, Mortimer R D, et al. Fractionation, isolation and characterization of Ames mutagenic compounds in kraft chlorination effluents[J]. Environ Sci Technol, 1984, 18 (5): 3332337
- [98] Hemming J, Holmboe B, Reunanen M, et al. Determination of the strong mutagen 3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone in chlorinated drinking and humic waters[J]. Chemosphere, 1986, 15 (5): 5492556
- [99] Kronberg L, Singh R, Ball L, et al. Identification of mutagenic byproducts from aquatic humic chlorination[R]. AWWARF, Denver CO, 1990
- [100] Holmboe B, Kronberg L, Smeds A, et al. Chemical stability of the mutagens 3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone (MX) and 2,2-dichloro-3-(dichloromethyl)-2,4-oxobutenoic acid (EMX) [J]. Chemosphere, 1989, 18 (11/12): 22372245
- [101] 何争光, 蔡春光, 蔡伟民, 等. 自来水中氯消毒副产物 MX 的形成、转化与致突变性研究进展[J]. 上海交通大学学报 (农业科学版), 2004, 22 (3): 3192326
- [102] Suzuki N, Nakanishi J. Brominated analogues of MX (3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone) in chlorinated drinking water[J]. Chemosphere, 1995, 30 (8): 155721564
- [103] Wright J M, Schwartz J, Vartiainen T. 3-Chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone (MX) and mutagenic activity in Massachusetts drinking water[J]. Environ Health Perspect, 2002, 110 (2): 1572164
- [104] Onstad G D, Weinberg H S. Proc Am Water Works Assoc Water Qual Technol Conf[R]. American Water Works Association, Denver CO, USA, 2001
- [105] Kanniganti R, Johnson J D, Ball L M, et al. Identification of compounds in mutagenic extracts of aqueous monochlorinated fulvic acid [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26 (10): 199822004
- [106] Zwienier C, Kronberg L. Determination of the strong mutagen 3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone (MX) and its analogues by GC/MS/MS [J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 371: 5912597
- [107] Meier J R, Knohl R B, Coleman W E, et al. Studies on the potent bacterial mutagen, 3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone: aqueous stability, XAD recovery and analytical determination in drinking water and chlorinated humic acid solutions[J]. Mutat Res, 1987, 189: 3632373
- [108] Kronberg L, Holmboe B, Reunanen M, et al. Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-chloro-2-(dichloromethyl)-2,5-hydroxy-2,5-dihydrofuranone and its geometric isomer (E)-2,2-dichloro-3-(dichloromethyl)-2,4-oxobutenoic acid in chlorine-treated humic water and drinking water extracts[J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22 (9): 109721103
- [109] Tikkanen L, Kronberg L. Genotoxic effects of various chlorinated butenoic acids identified in chlorinated drinking water[J]. Mutation Research, 1990, 240 (2): 1092116
- [110] Koivusalo M. The assessment of past exposure to drinking water mutagenicity in an ecological study on cancer risk[J]. Archives of Environmental Health, 1991, 46 (3): 181
- [111] Smeds A. Concentrations of Ames mutagenic chlorohydroxyfuranones and related compounds in drinking water[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (4): 103321039
- [112] Pleva M J, Wagner E D, Jaworska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (1): 62268
- [113] Richardson S D, Thurston Jr A D, Caughran T V, et al. Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33 (19): 337823383
- [114] Richardson S D, Thurston Jr A D, Caughran T V, et al. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33 (19): 336823377
- [115] Krasner SW, Chinn R, Hwang C J, et al. Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference[R]. AWWA Denver, CO, 1991

- [116] Pleva M J, Wagner E D, Jazwierska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (1): 62268
- [117] Hoigne J, Bader H. Formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water[J]. *Water Res*, 1998, 22 (3): 3132319
- [118] Reding R, Fair P S, Sharp C J, et al. Measurement of dihaloacetonitriles and chloropicrin in U. S. drinking waters[R]. In *Disinfection By2Products: Current Perspectives*, American Water Works Association, Denver, CO, 1989
- [119] Krasner S W, Coffey B M, Hacker P A, et al. International working group on biodegradable organic matter in drinking water // *Proceedings of the Fourth International BOM Conference*[C]. Waterbo, Canada, 1996
- [120] Choi J, Richardson S D. Formation of halonitromethanes in drinking water // *Proceedings of the International Workshop on Optimizing the Design and Interpretation of Epidemiologic Studies to Consider Alternative Disinfectants of Drinking Water*[C]. U. S. EPA, Raleigh, NC, 2005
- [121] Kundu B, Richardson S D, Swartz P D. Mutagenicity in *Salmonella* of halonitromethanes: A recently recognized class of disinfection byproducts in drinking water[J]. *Mutation Research*, 2004, 562 (1/2): 39265
- [122] 王超, 胡洪营, 王丽莎, 等. 典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22 (15): 9212
- [123] Joo S H, Mitch W A. Nitrite aldehyde and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines[J]. *Environment Science and Technology*, 2007, 41 (4): 128821296
- [124] Krasner S W, Pastor S, Chinn R, et al. *Proceedings of the 2001 American Water Works Association Water Quality Technology Conference* [C]. American Water Works Association, Denver, CO, 2001
- [125] Chen P H, Richardson S D, Majetich G, et al. Hydrogen abstraction and decomposition of tribromonitromethane and other trihalo compounds by GC/MS[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 (15): 336223371
- [126] Woo Y T, Lai D, McLain J L, et al. Use of mechanism based structure activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by products[J]. *Environment Health Prospect*, 2002, 110 (1): 75287
- [127] Richardson S D, Temes T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues[J]. *Anal Chem*, 2005, 77 (12): 380723838
- [128] Hunter E S III, Rogers E H, Schmid J E, et al. Comparative effects of haloacetic acids in whole embryo culture[J]. *Teratology*, 1996, 54 (2): 57264
- [129] Richardson S D. Water analysis: emerging contaminants and current issues[J]. *Anal Chem*, 2009, 81 (12): 464524677
- [130] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some N2nitroso compounds[J]. 1978, 17: 365
- [131] Taguchi V, Jenkins S D W, Wang D T, et al. Determination of N2nitrosodimethylamine by isotope dilution high2resolution mass2spectrometry[J]. *Can J Appl Spectrosc*, 1994, 39 (3): 87293
- [132] Jobb D B, Hunsinger R B, Merez O, et al. Removal of N2N nitrosodimethylamine from the Ohsewen (Six Nations) Water Supply[M]. Toronto: Ontario Ministry of Environment, 1994
- [133] CDHS. December 22, 2006. A brief history of NDMA findings in drinking water[EB/OL]. [2010211219]. <http://www.cdph.ca.gov/certific/dinkingwater/Pages/NDMAhistory.aspx>
- [134] Chamois J W, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting N2nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (18): 483524841
- [135] Chamois J W, Boyd J M, Froese K L, et al. Occurrence of N2nitrosamines in Alberta public drinking2water distribution systems[J]. *J Environ Eng Sci*, 2007, 6 (1): 1032114
- [136] Chamois J W, Hudey S E. Breakpoint chlorination and free2chlorine contact time: Implications for drinking water N2nitrosodimethylamine concentrations[J]. *Water Res*, 2007, 41 (3): 6742682
- [137] Zhao Y Y, Boyd J M, Hudey S E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (24): 763627641
- [138] Zhao Y Y, Boyd J M, Woodbeck M, et al. 2008. Formation of N2nitrosamines during treatments of surface waters using eleven different disinfection methods[J]. *Environ Sci Technol*, 42 (13): 485724862
- [139] 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
- [140] Rakshit A, Johri A. Determination of N2nitrosodimethylamine in environmental aqueous samples by isotope dilution GC/MS2MS [J]. *Journal of AOAC International*, 2001, 84 (5): 141321419
- [141] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of N2nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (4): 5882595
- [142] Zhou W J, Boyd J M, Qin F, et al. Formation of N2nitrosodiphenylamine and two new N2containing disinfection byproducts from chloramination of water containing diphenylamine[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43 (21), 844328448
- [143] Barrett S, Hwang C, Guo Y, et al. Occurrence of NDMA in drinking water: a North American Survey, 200122002[C]. *Proceedings of*

- the AWWA Annual Conference, 2003
- [144] N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in drinking water Health Canada[EB/OL]. [2010211219]. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-scmt/at2formats/hecs2sesc/pdf/consult/22010/ndma/draft2ebauche2eng.pdf>
- [145] Government of Ontario Safe drinking water act[S]. Ontario Regulation 169/03, Schedule 2, 2002
- [146] California Department of Health Services California drinking water Activities related to NDMA and other Nitrosamines[R]
- [147] US EPA Contaminant Candidate List 3 (CCL 3) 2009[EB/OL]. [2010211219]. <http://www.epa.gov/safewater/ccl/ccl3.html>
- [148] Zhao Y L, Qin F, Boyd J M, et al Characterization and determination of chloro2 and bromo2benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water[J]. Anal Chem, 2010, 82 (11): 459924605
- [149] Heasley V L, Fisher A M, Heman E E, et al Investigations of the reactions of monochloramine and dichloramine with selected phenols Examination of humic acid models and water contaminants[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (19): 502225029
- [150] Anichina J, Zhao Y L, Hudey S E, et al Electrospray ionization mass spectrometry characterization of interactions of newly identified water disinfection byproducts halobenzoquinones with oligodeoxynucleotides[J]. Environ Sci Technol ASAP DOI 10.1021/es1024492
- [151] Richardson S D, Marini D M, Kogevinas M, et al What's in the pool? a comprehensive identification of disinfection byproducts and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(11): 152321530
- [152] Cantor K P, Villanueva C M, Silverman D T, et al Polymorphisms in GSTT1, GSTZ1, and CYP2E1, disinfection byproducts, and risk of bladder cancer in Spain[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(11): 154521550

DRINKING WATER DISINFECTION BYPRODUCTS CHEMICAL CHARACTERIZATION AND TOXICITY

ZHAO Yuli LI Xingfang

(Division of Analytical and Environmental Toxicology, Department of Laboratory Medicine and Pathology,
University of Alberta, 102102 Clinical Sciences Building, Edmonton, AB, Canada, T6G 2G3)

ABSTRACT

Disinfection of drinking water is essential to and effective for the prevention of waterborne diseases. While achieving deactivation of microbial pathogens to minimize the acute risk, an unintentional consequence is the formation of disinfection byproducts (DBPs) resulting from reactions of disinfectants with natural organic materials (NOMs) in water. Epidemiological studies show potential associations of increased risk of bladder cancer and adverse health effects with DBPs. Balancing microbial risk with chemical risk is challenging for public health protection. Currently, the most commonly used disinfectants are chlorine, chlorine dioxide, chloramines and ozone. Here we provide an overview of chemical characterization, toxicity and analytical methods of 10 classes of DBPs, including trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs), bromate (BrO_3^-), chlorite (ClO_2^-), haloacetonitriles (HANs), mutagen X (MX), halo nitromethane (HNM), iodoacids (IAs), N-nitrosodimethylamines (NMAs) and halobenzoquinones (HBQs). We will discuss the challenges and opportunities in the research of DBPs and health effects.

Keywords drinking water disinfection byproducts, chemical characterization, toxicity