

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究	孙建林, 常文静, 陈正侠, 曾辉 (1513)
北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究	崔彤, 程婧晨, 何万清, 任培芳, 聂磊, 徐东耀, 潘涛 (1523)
2006~2010 年珠三角地区 SO ₂ 特征分析	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邓涛, 徐婉筠, 冉靓, 赵春生 (1530)
环境空气 PM _{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试	王强, 钟琪, 迟颖, 张杨, 杨凯 (1538)
燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放	裴冰 (1544)
南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应	方峰, 王磊, 席雪飞, 胡佳俊, 付小花, 陆兵, 徐殿胜 (1550)
基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算	冯驰, 金琦, 王艳楠, 赵丽娜, 吕恒, 李云梅 (1557)
贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析	吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 罗进, 蒋浩 (1565)
东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析	高磊, 陈建耀, 王江, 柯志庭, 朱爱萍, 许凯 (1573)
河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究	刘肖, 杨琰, 彭涛, 赵景耀, 任小凤, 张银环, 聂旭东, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (1582)
石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响	肖时珍, 熊康宁, 蓝家程, 张晖, 杨龙 (1590)
旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异	赵瑞一, 梁作兵, 王尊波, 于正良, 江泽利 (1598)
有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响	孙玉川, 王永启, 梁作兵, 袁道先 (1605)
山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究	曹霏霏, 杨丽原, 庞绪贵, 王炳华, 王云倩 (1615)
摇蚊幼虫扰动下沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应	史晓丹, 李勇, 李大鹏, 王忍, 邓猛, 黄勇 (1622)
南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响	郝卓, 高扬, 张进忠, 徐亚娟, 于贵瑞 (1630)
不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响	黄雪娇, 刘晓晨, 李振轮, 石纹豪, 杨珊 (1639)
荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响	汪小雄, 姜成春, 李锦卫, 汪晓军 (1648)
黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用	陈亚楠, 袁玲 (1655)
饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制	丁春生, 孟壮, 徐洋洋, 缪佳 (1662)
水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性	凌晓, 胡晨燕, 程明, 谷建 (1668)
化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响	张灿, 刘文君, 史云, 安代志, 白森, 徐稳 (1674)
牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性	马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 钟金魁, 李安邦 (1678)
丁二酸改性茶油树木屑吸附铅的研究	张晓峰, 陈迪云, 彭燕, 刘永胜, 熊雪莹 (1686)
SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响	张静, 肖太民, 张晶, 曹丽亚, 杜亚威, 刘春, 张磊 (1694)
TiO ₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制	郭宏生, 刘亚楠, 乔琪, 魏红, 董呈幸, 薛洁, 李克斌 (1700)
新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能	王刚, 杜凤龄, 常青, 徐敏 (1707)
基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量	曾善文, 王泽宇, 高敬, 刘东, 张代钧, 卢培利 (1713)
分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制	黄帅, 刘宏波, 殷波, 马惠君, 符波, 刘和, 白洁 (1720)
通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响	张喻, 韩融, 陆文静, 王洪涛, 明中远, 王强, 夏伟 (1727)
生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究	吴青, 崔延瑞, 汤晓晓, 杨慧娟, 孙剑辉 (1733)
百乐克 (BIOLAK) 活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析	田美, 刘汉湖, 申欣, 赵方庆, 陈帅, 姚永佳 (1739)
异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性	梁贤, 任勇翔, 杨垒, 赵思琪, 夏志红 (1749)
菌株 <i>Arthrobacter</i> sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学	任磊, 史延华, 贾阳, 姚雪松, Ruth Nahurira, 弥春霞, 闫艳春 (1757)
短短芽孢杆菌及其芽孢对苣的降解	刘芷辰, 叶锦韶, 彭辉, 刘则华, 邓庭进, 尹华, 廖丽萍 (1763)
垃圾填埋场抗生素抗性基因初探	李蕾, 徐晶, 赵由才, 宋立岩 (1769)
不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查	麦晓蓓, 陶然, 杨扬, 张敏, 林剑华, 满滢 (1776)
硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响	柳蓉, 龙焰, 王立立, 何婷, 叶锦韶 (1785)
山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 李洪建, 李君剑, 武江星 (1793)
施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响	姜继韶, 郭胜利, 王蕊, 刘庆芳, 王志齐, 张彦军, 李娜娜, 李如剑, 吴得峰, 孙棋棋 (1802)
宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估	张文超, 吕森林, 刘丁戎, 刘品威, 米持真一, 王效举, 王青耀 (1810)
宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义	张俊辉, 王瑾, 张健, 房妮, 夏敦胜 (1818)
长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征	毛霞丽, 陆扣萍, 孙涛, 张小凯, 何丽芝, 王海龙 (1827)
矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响	李君剑, 刘峰, 周小梅 (1836)
三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究	肖烨, 黄志刚, 武海涛, 吕宪国 (1842)
钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应	黄昭露, 陈泉源, 周娟, 谢墨函 (1849)
石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应	杨茜, 吴蔓莉, 聂麦茜, 王婷婷, 张明辉 (1856)
可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究	卫泽斌, 陈晓红, 吴启堂, 谭蒙 (1864)
绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性	金诚, 赵转军, 南忠仁, 王胜利, 武文飞, 王厚成 (1870)
硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响	王丹, 李鑫, 王代长, 饶伟, 杜光辉, 杨军, 化党领 (1877)
臭氧对几种楠木气体交换参数的影响	李苗苗 (1888)
某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索	蔡锋, 赵士波, 陈刚才, 鲜思淑, 杨清玲, 周贤杰, 余海 (1902)
《环境科学》征订启事 (1543) 《环境科学》征稿简则 (1756) 信息 (1667, 1726, 1809, 1848)	

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制

丁春生, 孟壮, 徐洋洋, 缪佳*

(浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310012)

摘要: 采用气相色谱/质谱法, 以甲基叔丁基醚为萃取剂, 1,2-二溴丙烷为内标物, 建立了消毒副产物 1,1-二氯丙酮(DCAce)的测定方法. 以 L-亮氨酸为前体物, 考察了 DCAce 的形成过程和影响因素. 结果表明, 当氯胺投加量在 5~30 mg·L⁻¹ 范围内, DCAce 的生成量随着氯胺投加量的增加而增加; DCAce 的生成量随着 pH 的增大而逐渐减小, 在酸性条件下 DCAce 的生成量比中性和碱性条件下高; 在 15~35℃ 范围内, 温度对 DCAce 生成量的影响较明显, 生成量随着温度的升高而增加; L-亮氨酸形成 DCAce 的过程包括 8 个步骤, 经过取代、氧化、断键、氨基重氮化和还原等一系列复杂的反应后, 最终形成 DCAce.

关键词: 消毒副产物; 1,1-二氯丙酮; 前体物; 形成机制; 影响因素

中图分类号: X131.2; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1662-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.05.020

Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water

DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, MIAO Jia*

(College of Architecture and Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: A novel method using methyl tertiary butyl ether (MTBE) as extractant and 1,2-dibromopropane as internal standard for the determination of the disinfection by-products 1,1-dichloroacetone (DCAce) by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) was described. The formation process of DCAce and its influencing factors were discussed with L-leucine as the precursor during the chloramination process. The results indicated that the DCAce production increased with the increase of chloramine dosage when the chloramine addition was in the range of 5-30 mg·L⁻¹. The DCAce amount produced under alkaline condition was higher than those produced under the neutral and acidic conditions, and the DCAce amount reduced with the increase of pH value. Temperature was another important factor that affected the DCAce formation from methylamine especially in the range of 15-35℃, and the higher the temperature, the more the DCAce produced. The formation process of DCAce from L-leucine by chloramine consisted of a series of complicated reactions, including substitution, oxidation, bond breaking, amino diazotization, reduction and so on, and eventually DCAce was formed.

Key words: disinfection byproduct; 1,1-dichloroacetone (DCAce); precursor; formation mechanism; influencing factor

在饮用水处理中采用氯消毒, 能够有效地杀灭水中的病毒、细菌和有毒有害的物质, 但研究发现^[1-3], 氯消毒也能够产生多种消毒副产物, 其生成三卤甲烷、卤乙酸、卤代硝基甲烷等的潜能较大^[4-7]. 为了控制常规饮用水处理中氯化消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸等生成, 逐渐采用氯胺消毒剂消毒^[8-11], 但是卤代酮类消毒副产物的生成量随之增加^[12,13]. 有研究发现, 卤代酮类消毒副产物广泛存在于饮用水中, 其中二氯丙酮(DCAce)和三氯丙酮(TCAce)的浓度分别为 0.34 μg·L⁻¹ 和 0.93 μg·L⁻¹^[14], 其细胞毒性和基因遗传毒性较强, 破坏 DNA 和染色体, 具有致癌、致畸和致突变作用^[15].

有研究称氨基酸、多肽和蛋白质等是水体中常见的消毒副产物的前体物^[16,17]. 氨基酸类化合物是水体中广泛存在的污染物^[18,19], 它主要来源于化工、制药、食品等行业生产中^[20]. 目前关于卤代酮类消毒副产物的研究较少. 国外对卤代酮类的研究

主要局限在毒理学方面, 有关卤代酮形成过程和机制鲜见报道.

本文以 L-亮氨酸为前体物, 研究氯胺消毒过程中, 消毒副产物 1,1-二氯丙酮(DCAce)的形成过程和影响因素, 并初步探讨其形成机制.

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验试剂: 1,2-二溴丙烷、甲基叔丁基醚(MTBE)、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化铵、次氯酸钠溶液(有效氯 5.2%)、抗坏血酸和 L-亮氨酸为分析纯.

试验仪器: 岛津国际贸易(上海)有限公司

收稿日期: 2014-11-13; 修订日期: 2014-11-30

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y5110339); 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2012C23055)

作者简介: 丁春生(1965~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水质控制理论与技术, E-mail: dings99@163.com

* 通讯联系人, E-mail: miaojia716@126.com

GCMS-QP2010plus 型气质联用仪; 华利达 HYG- II Refrigerator shaker 型恒温振荡器; Hach 公司 LA-Ph10 型 pH 测定仪; Sartorius 公司 BS223S 型电子天平; Brand 公司 1 000 μL 移液枪。

1.2 溶液配制

1.2.1 DCAce 标准溶液

将 $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 1,1-二氯丙酮标准品(溶于丙酮中)溶于去离子水中,定容至 100 mL,此时 1,1-二氯丙酮的浓度为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,标记为高浓度目标液。用去离子水逐级稀释一定量的大浓度目标液至 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,记为目标液。

1.2.2 配置 L-亮氨酸溶液

取一定质量的 L-亮氨酸溶于 1 L 去离子水中,在恒温磁力搅拌器上搅拌混合均匀,得到 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 L-亮氨酸溶液备用。

1.2.3 配置氯胺溶液

取一定量磷酸二氢钾和磷酸氢二钠溶于去离子水中,在磁力搅拌器上搅拌至完全溶解,调节溶液的 pH 为 8.3,得到磷酸缓冲溶液。取磷酸缓冲液(50 mL)至于小烧杯中,按照氯氮比为 4:1,先加入一定量的氯化铵,放在恒温搅拌器上搅拌,2 min 后滴加一定量的次氯酸钠,避光搅拌 30 min 后,得到氯胺溶液。

1.3 分析方法

试验以 1,2-二溴丙烷为内标物,采用液液萃取(LLE)和 GC/MS 进行检测^[21]。分析条件,载气:高纯 He,流量控制方式:压力控制;柱头压:60~70 kPa,进样量:3 μL ;进样方式:无分流;进样口温度:120℃;质谱离子源温度:200℃;接口温度:250℃;离子源:电子轰击离子源;电子能量:70 eV,检测模式:选择离子检测;升温程序:初始温度为 35℃,保持 10 min,再以 $7^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 150℃。

本分析方法得到的加标回收率为 100.8%~103.4%,相对标准偏差为 1.99%~4.72%,最小检测限小于 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明本试验具有较高的准确度。

1.4 试验方法

1.4.1 反应时间的影响

在烧杯中加入 50 mL 氯胺溶液,再加入 L-亮氨酸溶液定容至 1 000 mL[此时氯胺投加量(以氯计) $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,L-亮氨酸浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$],调节 pH 在 7.0 左右,此时记为反应的开始时间。取 10 个锥形瓶分别加入 100 mL 样品,放入恒温往复摇床,

设置温度为 25℃,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。每 20 min 取一个样,加入 1 mL 抗坏血酸溶液终止反应,取样测定。

1.4.2 氯胺投加量(以氯计)的影响

在烧杯中加入 50 mL 氯胺溶液,氯胺投加量(以氯计)分别为 5、10、15、20、25、30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再分别加入 L-亮氨酸溶液(浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)定容至 1 000 mL,共计 6 组,调节 pH 在 7.0 左右,此时记为反应的开始时间。每组溶液取 7 个样品,每个样品 100 mL 置于锥形瓶中,放入恒温往复摇床,温度为 25℃,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在不同时刻(20、40、60、80、100、120、150 min)取出样品,加入抗坏血酸溶液终止反应,取样测定。

1.4.3 pH 值的影响

在烧杯中加入 50 mL 氯胺溶液,再加入 L-亮氨酸溶液定容至 1 000 mL[此时氯胺投加量(以氯计) $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,L-亮氨酸浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$],共计 6 组,调节 pH 分别为 5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、8.0,此时记为反应的开始时间。每组溶液取 7 个样品,每个样品 100 mL 至于锥形瓶中,放入恒温往复摇床,温度为 25℃,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在不同时刻(20、40、60、80、100、120、150 min)取出样品,加入 1 mL 抗坏血酸溶液终止反应,取样测定。

1.4.4 温度的影响

在烧杯中加入 50 mL 氯胺溶液,再加入 L-亮氨酸溶液定容至 1 000 mL[此时氯胺投加量(以氯计) $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,L-亮氨酸浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$],共计 3 组,调节 pH 在 7.0 左右,此时记为反应的开始时间。每组溶液取 7 个样品,每个样品 100 mL 置于锥形瓶中,放入恒温往复摇床,温度分别设置为 15℃、25℃、35℃,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在不同时刻(20、40、60、80、100、120、150 min)取出样品,加入 1 mL 抗坏血酸溶液终止反应,取样测定。

2 结果与分析

2.1 DCAce 形成过程影响因素

2.1.1 反应时间的影响

在氯为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,L-亮氨酸投加量为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$ 的条件下,研究反应时间对 DCAce 形成的影响试验,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着时间的增加,DCAce 的生成量也在逐渐增加。反应可分为 3 个阶段:反应前 30 min 是快速生成阶段,生成量达到 $2.38\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;40~150 min 是慢速生成阶段,生成量达到 3.02

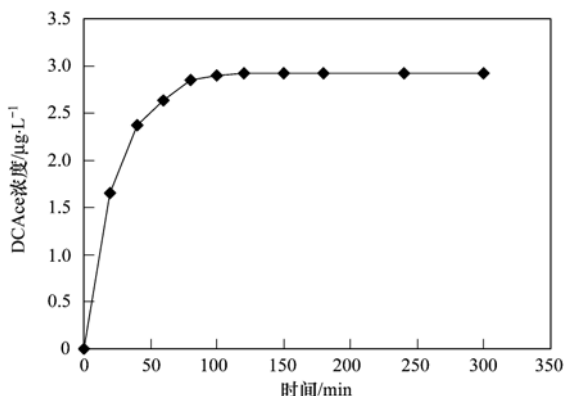


图1 反应时间对 DCAce 形成的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on DCAce formation

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 150 min 以后, DCAce 的生成量基本不变. 这是因为, 反应刚开始, 氯胺溶液与 L-亮氨酸充分接触, 首先发生脱羧反应, 继而发生一系列反应生成 DCAce, 从而 DCAce 的生成速率较快^[22]; 随着溶液中 NH_2Cl 和 L-亮氨酸的减少, DCAce 的生成速率越来越慢, 最后生成量达到稳定.

2.1.2 氯投加量对 DCAce 形成的影响

在 L-亮氨酸投加量 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 150 min, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$ 的条件下, 研究氯投加量对 DCAce 形成的影响, 结果如图 2 所示.

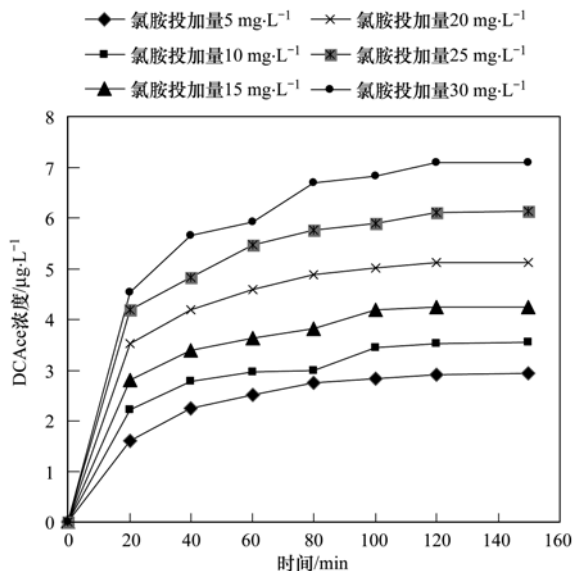


图2 氯投加量对 DCAce 形成的影响

Fig. 2 Effects of chlorine dosage on DCAce formation

从图 2 可以看出, 随着氯胺消毒剂投加量的增加, DCAce 的生成量也逐渐增加. 氯投加量由 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 依次增加到 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DCAce 的生成量分别为 2.92 、 3.54 、 4.23 、 5.11 、 6.12 、 $7.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以看出, 投氯量对反应有显著的影响. 主

要因为氯投加量增大, 与 L-亮氨酸反应充分, 从而使 DCAce 的生成量增加.

2.1.3 pH 值对形成过程的影响

在氯投加量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, L-亮氨酸投加量 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 150 min, $T=25^\circ\text{C}$ 的条件下, 研究 pH 值对 DCAce 形成的影响, 结果如图 3、4 所示.

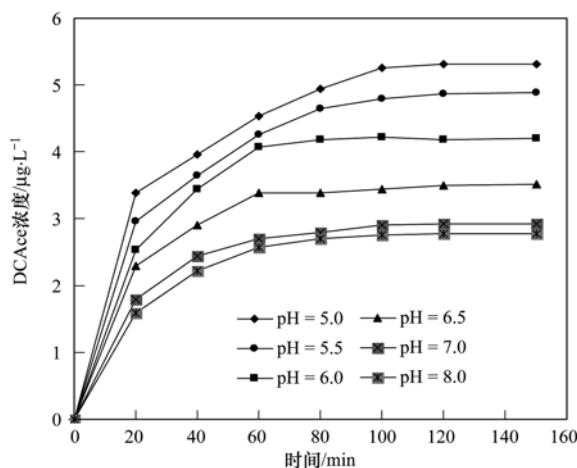


图3 pH 对 DCAce 形成的影响

Fig. 3 Effect of pH on DCAce formation

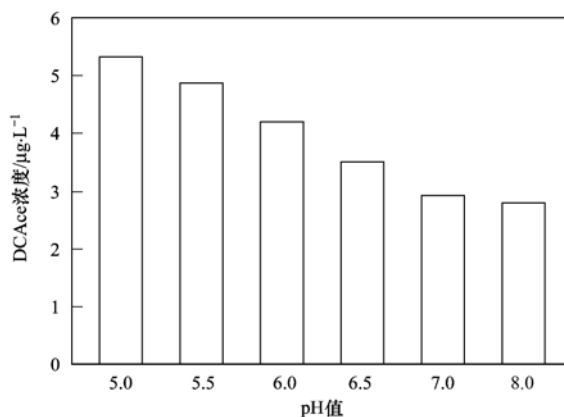


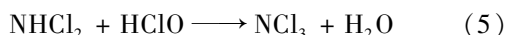
图4 DCAce 在不同 pH 时的分布

Fig. 4 Variation of DCAce concentration with pH

从图 3、4 可以看出, DCAce 的生成量随着 pH 值增大而减小, 在酸性条件下的生成量明显比中性和碱性条件下高. 当 $\text{pH}=8.0$ 时, DCAce 的生成量为 $2.78 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 $\text{pH}=5.0$ 时, DCAce 的生成量为 $5.32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相差 47.74%.

主要原因是, 采用氯胺消毒时, 溶液中存在下列化学平衡, 如式(1)~(5).





当 pH 值较低时,溶液中发生式(1)和式(3)的反应,有利于生成不稳定的 NH_2Cl ,与 L-亮氨酸发生反应,DCAce 的生成量增多;在偏碱性条件下,溶液中有 NHCl_2 和 NCl_3 生成, NH_2Cl 的生成量减少, HClO 分解产生的 ClO^- 量增加,发生取代作用生成较多的中间产物,相应地使得生成 DCAce 量减少^[23].

2.1.4 温度对形成过程的影响

在氯投加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,L-亮氨酸投加量 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间 150 min,温度 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 的条件下,考察温度对 DCAce 形成的影响,结果如图 5 所示.

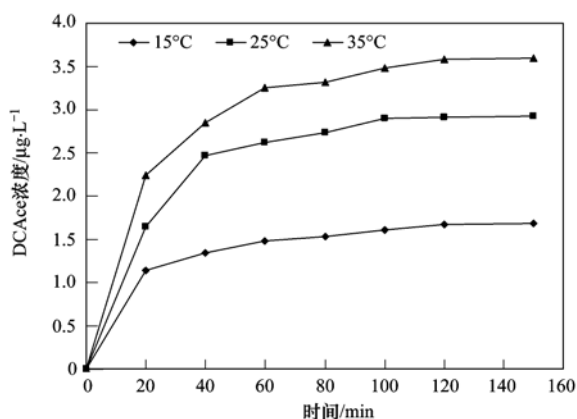


图 5 反应温度对 DCAce 形成的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on DCAce formation

从图 5 可以看出,温度从 15°C 增加到 35°C 时,DCAce 的生成量分别为 1.68 、 2.92 、 $3.60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.这是因为温度的升高,使得分子动能增大,活化分子增多,分子间碰撞的几率增大,因此,DCAce 的生成量增大^[24].由此可知,温度对 L-亮氨酸形成 DCAce

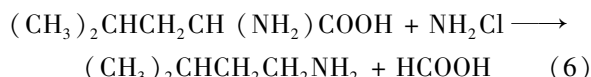
有显著的影响,在一定范围内,温度越高,DCAce 的生成量就越大.

2.2 1,1-二氯丙酮形成路径

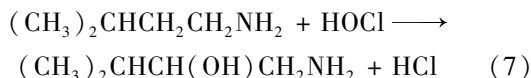
在 pH 值对形成过程的影响研究中可以看出,DCAce 的生成量随着 pH 的减小逐渐增加,这是因为酸性条件下有利于生成不稳定的 NH_2Cl , NH_2Cl 与 L-亮氨酸发生脱羧反应,同次氯酸的氧化作用,促进①~③步反应进程,形成含酮胺类有机物^[25,26].由于该物质含有羰基和氨基,且存在一定量的相连的甲基,因而在次氯酸氧化的条件下,容易发生断键,使得氨基旁边的甲基中 H 原子被卤素取代^[27],进而发生了④~⑥步的反应,形成的产物首先在次氯酸作用下氨基重氮化,在酸性条件下重氮基被—H 取代,最终生成 DCAce(图 6).

L-亮氨酸形成 DCAce 可以用以下反应过程来说明.

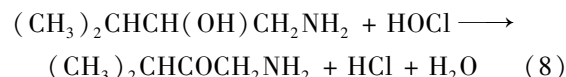
第一步,在 NH_2Cl 的作用下发生脱羧反应:



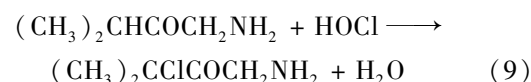
第二步,在 HOCl 的作用下发生羟基取代反应:



第三步,在 HOCl 氧化作用下脱去 H_2O 生成—C=O:



第四步,发生 Cl 取代 H 反应:



第五步,在 HOCl 和 OH^- 的共同作用下,C—C 发生断裂:

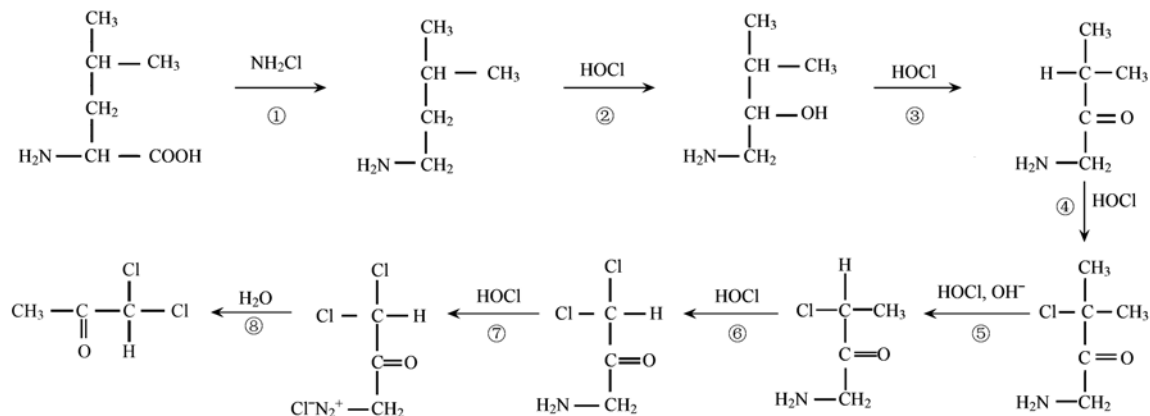
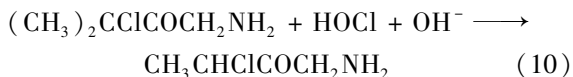
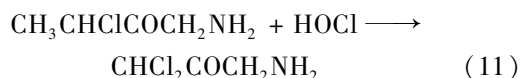


图 6 L-亮氨酸形成 1,1-二氯丙酮的路径

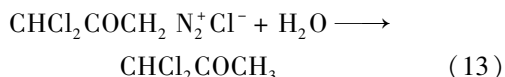
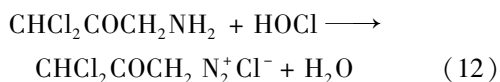
Fig. 6 Formation pathway of DCAce from L-leucine



第六步, Cl 取代 H, 同时 C—C 发生断裂:



第七、八步, 首先发生氨基重氮化, 然后重氮基被—H 取代, 生成 1,1-二氯丙酮。



3 结论

(1) 在饮用水氯胺消毒过程中, 反应时间、氯胺投加量、pH 值和温度是 DCAce 形成的重要影响因素。随着反应时间的增加, DCAce 的生成量也在逐渐增加。DCAce 的生成量随着氯胺投加量的增加逐渐增加, 随着 pH 的增大逐渐减小。在 15 ~ 35℃ 范围内, DCAce 的生成量随着温度的升高而增加。

(2) 在氯胺消毒过程中, L-亮氨酸形成 1,1-二氯丙酮的过程包括 8 个反应步骤: 第一步, 在 NH_2Cl 的作用下 L-亮氨酸发生脱羧反应; 第二步在 HOCl 的作用下生成产物发生羟基取代反应; 在第三、第四步中, 上一步生成的产物继续和 HOCl 发生反应, 先脱去 H_2O 生成 —C=O ; 再发生 Cl 取代 H 反应; 第五步, 在 HOCl 和 OH^- 的共同作用下, C—C 发生断裂; 第六步中 Cl 取代 H, 同时 C—C 发生断裂; 在第七、八步首先发生氨基重氮化, 然后重氮基被—H 取代, 生成 DCAce。

参考文献:

- [1] Richardson S D, Thruston A D, Caughran T V, *et al.* Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, **123**(1-4): 95-102.
- [2] 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.
- [3] Se H. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me [J]. *Water Research*, 2009, **43**(8): 2057-2092.
- [4] Yang X, Shang C. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(19): 4995-5001.
- [5] Bull R J, Reckhow D A, Rotello V, *et al.* Use of toxicological and chemical models to prioritize DBP research [R]. Denver: American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, 2006.
- [6] Charrois J W, 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 and Technology*, 2004, **38**(18): 4835-4841.
- [7] 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): 9-12.
- [8] 王海鸥, 陈忠林. 氯胺和联合氯胺控制消毒副产物的研究 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2010, **27**(6): 764-773.
- [9] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(15): 5485-5490.
- [10] 陈杰, 李星, 杨艳玲, 等. 预氯胺化控制消毒副产物技术研究 [J]. *中国给水排水*, 2005, **21**(7): 5-8.
- [11] Rodriguez M J, Serodes J, Roy D. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant [J]. *Water Research*, 2007, **41**(18): 4222-4232.
- [12] Takahashi Y, Onodera S, Morita M, *et al.* A problem in the determination of trihalomethane by headspace-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Health Science*, 2003, **49**(1): 1-7.
- [13] 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.
- [14] 高乃云, 楚文海. 饮用水中氯代丙酮类消毒副产物的分析方法研究 [J]. *水工业市场*, 2011, (7): 39-42.
- [15] Frank LC, Daniel M, Françoise E. Study of the genotoxic activity of five chlorinated propanones using the SOS chromotest, the Ames-fluctuation test and the newt micronucleus test [J]. *Mutation Research*, 1994, **341**(1): 1-15.
- [16] Gerecke A C, Sedlak D L. Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(7): 1331-1336.
- [17] Egorov A I, Tereschenko A A, Altshul L M, *et al.* Exposures to drinking water chlorination by-products in a Russian city [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2003, **206**(6): 539-551.
- [18] 姚昕, 朱广伟, 秦伯强. 太湖北部水体溶解性氨基酸分布特征及其环境意义 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(10): 1402-1407.
- [19] Ye S Q, Huang F. Separation of carcinogenic aromatic amines in the dyestuff plant wastewater treatment [J]. *Desalination*, 2007, **206**(1-3): 78-85.
- [20] 李良红, 陈武, 梅平. 氨基酸废水处理技术的研究进展 [J]. *氨基酸和生物资源*, 2006, **28**(2): 63-66.
- [21] 丁春生, 张涛, 徐洋洋, 等. 铁还原去除饮用水中三氯硝基甲烷的性能研究 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2013, **47**(12): 2202-2207.
- [22] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Formation of nitrogenous disinfection by-products from pre-chloramination [J].

- Chemosphere, 2011, **85**(7): 1187-1191.
- [23] 曾果, 张永吉, 叶河秀. 不同氯与氨投加顺序及氯氨比下氯胺衰减与形态研究 [EB/OL]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201202-107>, 2012-02-07.
- [24] 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 等. 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3113-3118.
- [25] Chu W H, Gao N Y, Yin D Q. Formation and speciation of nine haloacetamides, an emerging class of nitrogenous DBPs, during chlorination or chloramination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **260**: 806-812.
- [26] Chu W H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(10): 3908-3912.
- [27] 徐倩, 徐斌, 覃操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究 [J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 1967-1973.
-

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2014 年 9 月 26 日, 中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2013 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2013 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 76.6, 排名第一, 总被引频次 6 941, 影响因子 1.266.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系, 计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等), 采用层次分析法确定重要指标的权重, 分学科对每种期刊进行综合评定, 计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异, 使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果, 2013 年度《环境科学》综合评价总分 76.6, 在被统计的 33 种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行