

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化	薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)
北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源	周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)
利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布	刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)
兰州城区大气 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)
成都市西南郊区春季大气 PM _{2.5} 的污染水平及来源解析	林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)
中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征	刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)
固定源排放污染物健康风险评价方法的建立	陈强,吴焕波(1646)
北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试	胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)
南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价	王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)
CoCuMnO ₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学	孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)
大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化	张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)
典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征	史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)
利用δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ 和 δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ 示踪北京城区河流硝酸盐来源	赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)
柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析	王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)
三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响	陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)
亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究	王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)
平原河网典型污染物生物降解系数的研究	冯帅,李叙勇,邓建才(1724)
沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例	张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)
苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素	任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)
河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价	王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)
顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价	蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)
台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险	陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)
乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芳宁,张连凯,苏春田(1779)
岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例	王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)
广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素	黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)
基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(<i>Bacteroides</i>) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例	张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)
典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征	梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)
钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成	刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)
天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究	丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)
臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素	董秉直,张佳丽,何畅(1837)
污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析	程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)
HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学	郭俊元,王彬(1852)
放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选	李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)
微米 Fe ₃ O ₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究	钱旭,王毅力,赵丽(1864)
间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能	宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)
不同灌溉方式对华北平原冬小麦田土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放通量的影响	郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)
卫河新乡市区段春季溶解 CH ₄ 与 N ₂ O 浓度特征	侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)
模拟氮沉降对内蒙古克什克腾草原 N ₂ O 排放的影响	杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)
土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制	曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)
黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局	高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)
耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响	史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)
北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险	赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)
准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析	刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)
纳米 TiO ₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响	张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)
纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学	马少云,祝方,商执峰(1953)
低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响	宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)
粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响	黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)
萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析	王亚男,程立娟,周启星(1978)
高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响	郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)
磺胺抗性消长与堆肥进程交互特征	林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)
《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)	

天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究

丁春生, 李乃军, 张涛, 章梦青

(浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要: 选择甲基叔丁基醚为萃取剂, 1,2-二溴丙烷为内标物, 采用气相色谱/质谱法, 建立了含氮消毒副产物二氯乙腈(DCAN)的测定方法. 以天冬氨酸为前体物, 研究饮用水氯化消毒过程中二氯乙腈的形成过程及影响因素, 并探讨了二氯乙腈的生成机制. 结果表明, 在酸性及中性条件下, DCAN 的生成量随着 pH 值的增大而增大, 在碱性条件下, DCAN 的生成量随着 pH 值的增大而减小, 并且碱性条件下 DCAN 的生成量明显比中性和酸性条件下低. 投氯量增加, DCAN 的生成量也随之不断提高. 在 10~30℃ 范围内, 温度对形成 DCAN 的影响不大. 天冬氨酸氯化形成 DCAN 的过程包括 7 个步骤, 经过一系列包括取代、脱羧、氧化等反应后, 最终形成 DCAN.

关键词: 饮用水; 二氯乙腈; 天冬氨酸; 形成机制; 影响因素

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1831-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.05.029

Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile

DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, ZHANG Meng-qing

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In this study, a method was developed for the determination of dichloroacetonitrile(DCAN) in drinking water by liquid-liquid micro-extraction and gas chromatography/mass spectrometry (LLE-GC/MS), which used 1,2-dibromopropane as the internal standard and methyl tertiary butyl ether (MTBE) as the extractant for high accuracy. The aspartic acid was used as the precursor of the DCAN formation during chlorination and the influencing factors were evaluated. The formation mechanism of DCAN was also discussed. The results showed that the DCAN amount increased with the increase of pH value under the neutral and acidic conditions, however, the amount of DCAN decreased with the increase of pH value under the alkali condition. And the final amount of DCAN under the alkali condition was much less than that under the neutral and acidic conditions. It was also found that the DCAN amount increased with the increase of chlorine addition, while the temperature in the range of 10-30℃ had little influence on the DCAN formation. The formation process of the DCAN from aspartic acid by chlorination included seven steps, such as substitution, decarboxylation, oxidation, etc and ultimately formed DCAN.

Key words: drinking water; dichloroacetonitrile(DCAN); aspartic acid; formation mechanism; influencing factors

氯化消毒是水厂消毒当中最常用的一种工艺, 具有高效、广谱、经济等特点, 对于水中的各种微生物和病毒可以有效地去除^[1~3]. 但是水中的有机物(如氨基酸类化合物)在氯化消毒过程中, 会与氯发生反应, 形成有致癌、致畸和致突变特性的“三致”消毒副产物^[4~7], 对人的身体健康造成危害. 具有较强的慢性细胞毒性和急性遗传毒性的物质卤代乙腈(HANs)^[8~10]就是典型的一类.

卤乙腈(HANs)具有强烈的致突变性和遗传毒性^[11], 其中, 在实际饮用水中二氯乙腈(DCAN)是 HANs 中浓度和检出频率最高的一种^[12,13], 得到了较广泛的关注. 天冬氨酸是一种典型的 DCAN 前体物, 研究天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响因素和生成路径是非常有意义的.

本试验以天冬氨酸为前体物, 研究饮用水氯化消毒过程中二氯乙腈的形成^[14]过程及影响因素, 并

探讨 DCAN 的生成途径.

1 材料与方法

1.1 试剂、材料与仪器

试验材料: 氢氧化钠溶液、磷酸氢二钠、硫酸溶液、磷酸二氢钾、氯化铵、天冬氨酸、无水硫酸钠、次氯酸钠溶液(有效氯 5.2%)、1,2-二溴丙烷、甲基叔丁基醚等, 试验用水为自制的去离子水.

试验所用仪器主要为: Sension 3 型 pH 测定仪(Hach 公司); BS223S 型电子天平(Sartorius 公司); HYG-II Refrigerator shaker 型恒温振荡器(华利达公司); 1 000 μ L 移液枪(dragon 公司); SX2-

收稿日期: 2015-09-30; 修订日期: 2015-12-15

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: dingcs99@163.com

12-16 型箱式电阻炉(济南精密科学仪器有限公司); DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏试验设备有限公司); IKS KS 130 basic 型恒温往复摇床(IKS 公司); GC/MS-QP2010plus 型气质联用仪和 AOC-20i 自动进样器(岛津国际贸易, GC-2010 型自动进样器(上海)有限公司)。

1.2 溶液配制

(1) 配制缓冲溶液 称取 14.58 g 磷酸氢二钠和 3.53 g 磷酸二氢钾, 倒入 1 000 mL 的烧杯中, 加入去离子水约 900 mL, 均匀搅拌, 待其完全溶解, 然后定容至 1 000 mL, 即得到 pH 为 7.0 的磷酸缓冲溶液。

(2) 配置氯化铵终止剂 称取 1.069 8 g 氯化铵倒入 50 mL 容量瓶中, 加入去离子水约 40 mL, 均匀搅拌, 待固体完全溶解后, 定容至 50 mL, 即得到浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液。在试验过程中该溶液可以用来终止 DCAN 的形成。

(3) 配置天冬氨酸溶液 称取 0.266 2 g 天冬氨酸倒入 2 000 mL 容量瓶中, 加入去离子水 1 800 mL, 均匀搅拌, 待其完全溶解。

1.3 试验方法

取不同体积的天冬氨酸溶液于 1 L 的容量瓶中 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 5 mL, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 10 mL, $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 20 mL, $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 40 mL), 向容量瓶中加入 50 mL 的 pH 为 7.0 的磷酸缓冲溶液, 分别控制溶液的 pH 值 (5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0), 投氯量 2、4、6、8、10、12、14 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 2.73 mL), 温度 10、20、30℃, 将溶液定容至 1 000 mL, 此时记为反应开始时间。

然后从该容量瓶中取 100 mL 天冬氨酸溶液倒入锥形瓶, 在反应开始时间后 (5、10、20、30、50、70、100、160、240 min), 加入氯化铵溶液来终止反应(氯化铵的量约为初始投氯量的 2 倍)。放入恒温往复摇床上振荡锥形瓶, 取样测定分析。

1.4 分析方法

1.4.1 水样的预处理过程

①取 25 mL 待测水样放入 40 mL 的样品瓶中, 同时把 8 g 无水硫酸钠立即加入样品瓶中, 不断均匀摇动使固体完全溶解。为了起到强化萃取剂的作用, 使用无水硫酸钠前将其在马弗炉中 600℃ 烘 2 h。②准确量取 2 mL 的 MTBE (含内标 1,2-二溴丙烷 $150 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入到样品瓶中, 密封后, 在恒温往复摇床上摇晃 5 min, 需要静置 5 min 后让有机相

和水相分层, 这样 DCAN 等就可以从水中分离出来。③最后使用移液枪取 1 mL 醚层, 放入 GC-MS 中进行数据处理, 分析并记录。

1.4.2 分析条件

色谱条件: GC-MS 进样口温度为 110℃, 检测器温度为 250℃, 离子源为电子轰击离子源 (EI), 离子源温度为 200℃, 电子能量: 70 eV, 进样方式为无分流进样, 柱头压强为 109.2 kPa, 进样量为 1 μL , 溶剂的延迟时间为 3.5 min。

程序升温条件: 柱箱的初始温度为 35℃, 保持 5 min; 然后以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升高至 180℃; 继续保持 5 min。那么 GC 程序时间为 17.25 min。

色谱柱型号为 Rtx-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , USA Agilent Technologies) 毛细管色谱柱, 载气为高纯度的氦气。使用 SIM 模式定量测定待测物质浓度, DCAN 定量离子为 m/z 74 (参考离子 m/z 82), 内标物 1,2-二溴丙烷为 m/z 41。

1.4.3 工作曲线的绘制

目标物溶液的配制: DCAN 溶液浓度较高用去离子水将其稀释成质量浓度分别为 5、15、30、50、70、100、150 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的校正标准液, 按上述的检测方法中水样预处理试验步骤进行测定, 以响应值-浓度为坐标绘制 DCAN 的工作曲线。

内标物溶液的配制: 内标物 1,2-二溴丙烷均匀溶解于 MTBE 中, 逐步稀释成 $150 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。

DCAN 的工作曲线具有良好的直线线性^[15], 相关系数 $R^2 = 0.999 1$, 大于 0.999。

图 1 和图 2 是 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含二氯乙腈的消毒剂混标在 SIM 模式下的气相色谱图。从中看出, 气相色谱图中 DCAN 的保留时间为 3.874 min, 内标

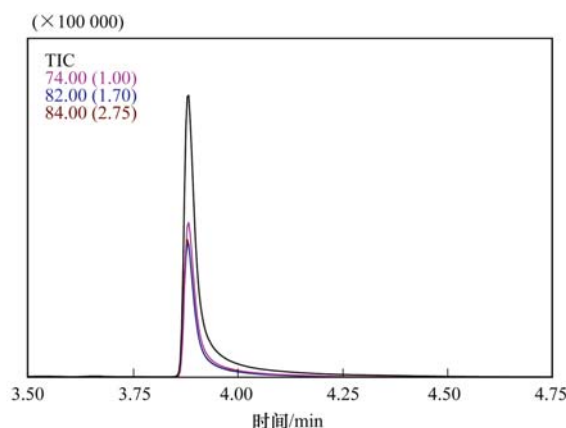


图 1 DCAN 在 GC-MS 中的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of DCAN in GC/MS

1,2-二溴丙烷 (TSTD) 的保留时间为 7.145 min. DCAN 和内标在当前的试验条件下分离得很好.

1.4.4 加标回收率

在加标回收率的试验中,所取 DCAN 水样的加标浓度分别为 10、20 和 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,各浓度的水样样本均为 10 个. 测定的回收率结果见表 1.

本试验的回收率为 98.6% ~ 107.6%, 均在美国环保署规定的 $100\% \pm 30\%$ 之内,因此可以认为本试验的分析方法具有可靠的准确度.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对形成过程的影响

在投氯量为 $4\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 天冬氨酸投加量为 1

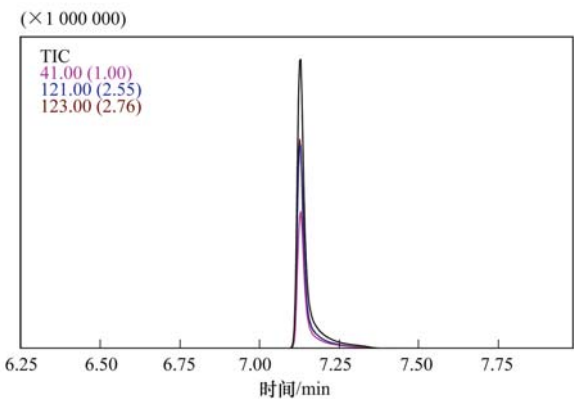


图 2 内标 1,2-二溴丙烷在 GC-MS 中的色谱图
Fig. 2 Chromatograms of the internal standard 1,2-dibromopropane in GC/MS

表 1 DCAN 的加标回收率

项目	加标 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标 $40\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
水样本底/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0
测定值平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10.76	20.69	39.43
回收率/%	107.6	103.45	98.6

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5.0 ~ 9.0, 温度为 20°C 的条件下, 研究 pH 对天冬氨酸经氯化形成 DCAN 的影响, 试验结果见图 3.

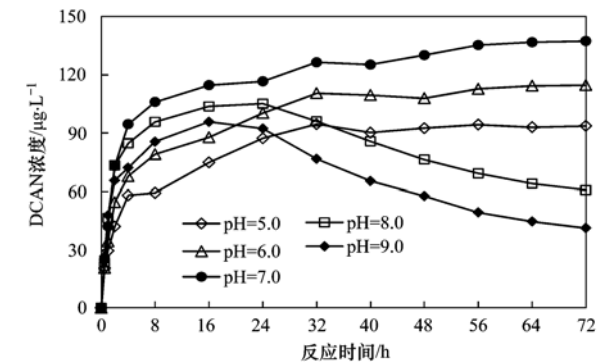
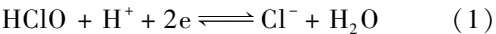


图 3 pH 对天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响
Fig. 3 Effect of pH on DCAN formation by aspartate chlorination

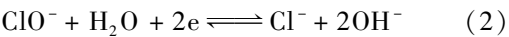
从图 3 数据分布中可以得出,在酸性或中性条件下 (pH 5 ~ 7), 反应时间的增加, DCAN 的浓度也随之增加. DCAN 在前 8 h 是快速生成的, 其生成量基本可达总量的 70%, 在 8 ~ 56 h 是慢速生成, 56 h 后基本不再生成, DCAN 的浓度基本保持稳定. 在碱性条件下 (pH 8 ~ 9), 反应时间延长 DCAN 的浓度随之先增加后减少, DCAN 在前 8 h 是快速生成, 在 8 ~ 24 h 是慢速生成, 24 h 后浓度开始下降. 由图 3 可见, DCAN 的生成量在碱性条件下明显比酸性和中性条件下低, 可能是由于在反应过程中存在次氯酸的取代反应、氧化反应的相互竞争以及碱性

条件下 DCAN 水解反应, 这 3 种反应之间相互作用导致的结果.

当次氯酸钠溶于水后, 会迅速发生离解并与氢离子形成次氯酸, 次氯酸的氧化作用是次氯酸钠消毒的主要机制, 同时次氯酸也可与天冬氨酸发生取代反应^[16], 生成氯代消毒副产物 DCAN. 次氯酸是弱酸, 在水中部分电离, 在不同 pH 条件下溶液中 ClO^- 和 HClO 浓度分布亦不同. 当 pH 从 5.0 增加至 7.0 时, HClO 的分布系数从 1.0 降低到 0.8, 而 ClO^- 的分布系数从 0 增加到 0.2. HClO 和 ClO^- 在水中作为氧化剂的同时, 也可以发生取代反应. 从式 (1) 和 (2) 可知, HClO/Cl^- 的标准电极电位比 ClO^-/Cl^- 的高^[17].



$$E^0 = 1.49\text{ V}$$



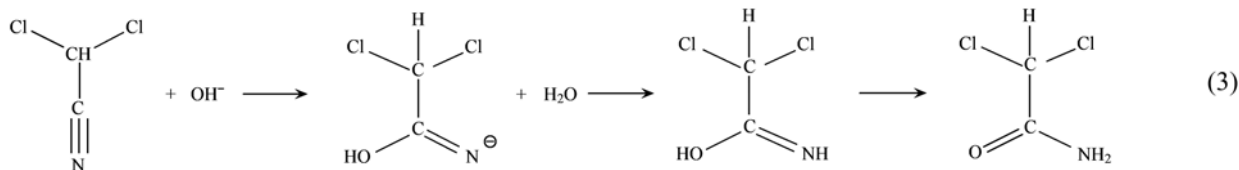
$$E^0 = 0.90\text{ V}$$

当 pH 逐渐增大时, 溶液中 HClO 浓度在减小, 而 ClO^- 浓度在增大, 此时天冬氨酸的氧化作用在逐渐减弱, 取代作用在逐渐增强. 所以, 在 pH 5 ~ 7 时, DCAN 的生成量随着 pH 的增大而增大.

当 pH 增加至 9.0 时, HClO 的分布系数降到 0.04, 而 ClO^- 的分布系数增加到 0.96. 如上所述取代作用 DCAN 的生成量随着 pH 的增大而增大, 但另一方面, 当溶液 pH 增大呈碱性时, DCAN 在水中

又会发生式(3)的水解作用,DCAN 的生成量会更

低^[18],并且该过程是一个碱催化过程^[19].



2.2 温度对反应过程的影响

在天冬氨酸投加量为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,投氯量为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 为 7.0,温度在 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 的条件下,考察温度对天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响,结果见图 4.

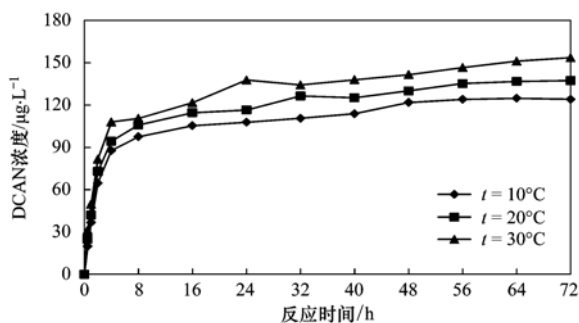


图 4 温度对天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响

Fig. 4 Effect of temperature on DCAN formation by aspartate chlorination

从图 4 可以看出,氯化反应 56 h 后,各个温度条件下的 DCAN 浓度基本保持不变,但是当温度从 10°C 增加到 30°C 时,DCAN 生成量依次增加,但增加量相对较小, $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 时 DCAN 生成量分别为 124.15 、 137.43 和 $153.63 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 这可能是因为体系的温度升高,参加反应的分子动能增大,活化分子数增多,从而增大了不同分子间的碰撞概率,这样,DCAN 的生成量增加. 但是升高温度也会促进 DCAN 的水解^[20],因此升高温度,增加的 DCAN 生成量不大,这是温度对分子动能及已生成的 DCAN 水解共同影响的结果.

2.3 投氯量对反应过程的影响

在天冬氨酸投加量为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 为 7.0,温度为 20°C ,投氯量为 $1 \sim 8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察投氯量对天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响,结果见图 5.

从图 5 可以看出,氯化反应 56 h 后,DCAN 的浓度基本保持不变,当投氯量由 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 依次增加到 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,DCAN 的生成量分别为 42.37 、 81.55 、 123.43 和 $172.66 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 这主要是因为在天冬氨酸氯化过程中,由于投氯量的不断增加,天冬氨酸参加反应越充分,从而使 DCAN 的生成量就

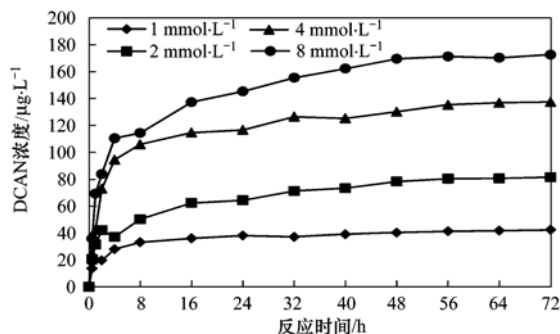


图 5 投氯量对天冬氨酸氯化生成 DCAN 的影响

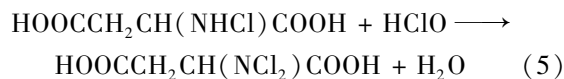
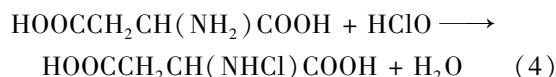
Fig. 5 Effects of chlorine dosage on DCAN formation by aspartate chlorination

越大.

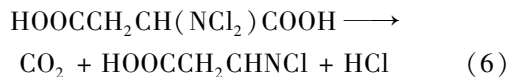
2.4 DCAN 的生成机制

研究表明,氨基酸氯化会有二氧化碳、氯离子和相应的腈类化合物^[21]生成. 对于天冬氨酸氯化形成 DCAN 的途径,如图 6 所示.

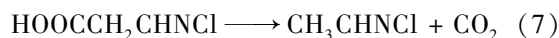
由图 6 可知,天冬氨酸氯化形成 DCAN 的过程可能包括 7 个步骤,见反应式(4)~(10). 其中前两步反应为天冬氨酸的氨基官能团被氯化生成氯代天冬氨酸,反应式如下^[22~24]:



第三步反应为氯代天冬氨酸内部的一个羧基发生脱羧反应,脱去一分子二氧化碳及羧酸盐,反应式如下^[22,24,25]:



第四步反应为上一步氯代天冬氨酸中的另一个羧基继续发生脱羧反应,脱去一分子二氧化碳,反应式如下^[22,24,25]:



第五步反应为氯代天冬氨酸被 HClO 氧化,氨基官能团上脱去一分子 HCl 同时形成 $\text{C} \equiv \text{N}$ 三键,得到乙腈,反应式如下^[24~26]:



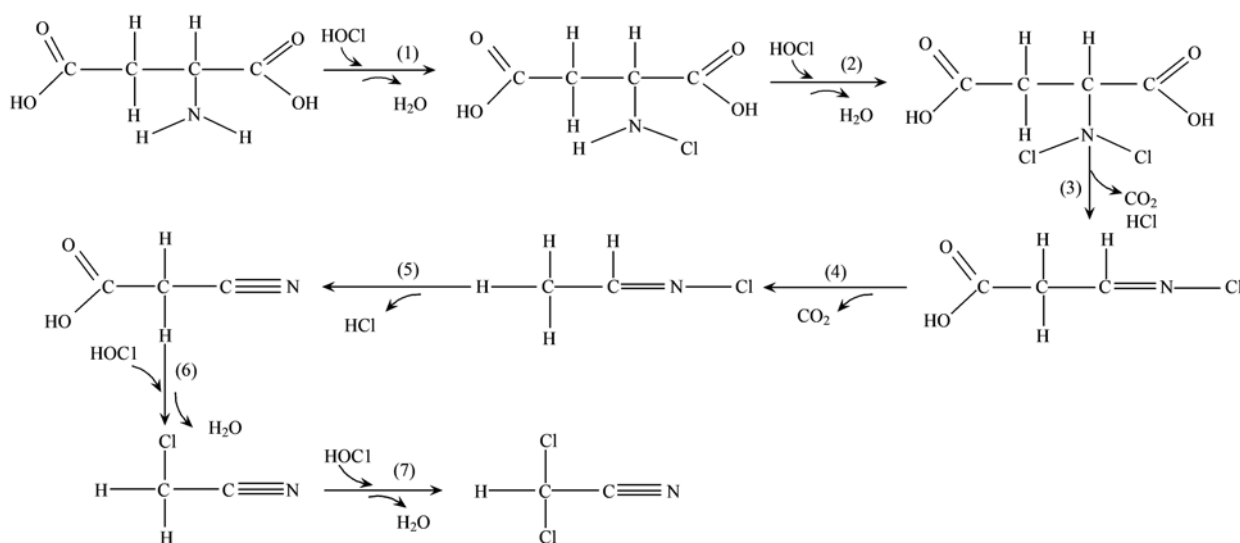
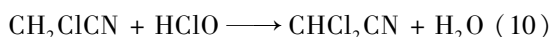
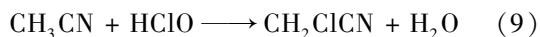


图 6 天冬氨酸氯化生成 DCAN 的途径

Fig. 6 Imaginary path diagram of DCAN generation by aspartate chlorination

第六和第七步反应乙腈继续被 HClO 氧化, 最终形成 DCAN, 反应式如下^[24,26]:



3 结论

(1) 本试验采用液液微萃取 (LEE)-气相色谱/质谱 (GC/MS) 法进行二氯乙腈 (DCAN) 的测定, 内标物选择 1, 2-二溴丙烷, 萃取剂选择甲基叔丁基醚 (MTBE)。工作曲线具有良好的直线线性, 相关系数 $R^2 = 0.9991$, 大于 0.999。在已知的试验条件下, DCAN 和内标 1, 2-二溴丙烷在溶液中可以很好地分离, 其中 DCAN 的存留时间较短, 约为 3.874 min。

(2) pH 值和投氯量是天冬氨酸氯化形成 DCAN 的重要影响因素, 温度对 DCAN 生成量的影响不大。在酸性及中性条件下, 随着 pH 值的增大 DCAN 的生成量提高, 主要是因为天冬氨酸的氧化作用在逐渐减弱, 取代作用在逐渐增强; 在碱性条件下, DCAN 的生成量随着 pH 值的增大反而在减小, 主要是因为尽管取代作用使 DCAN 的生成量随着 pH 的增大而增大, 但另一方面, 当溶液 pH 增大呈碱性时, DCAN 在水中又会发生水解作用, 使 DCAN 的生成量更低。投氯量增加, DCAN 的生成量也随之不断提高。在 10 ~ 30℃ 范围内, 温度对形成 DCAN 的影响不大。

(3) 天冬氨酸氯化形成 DCAN 的过程包括 7 个步骤, 前两步反应为天冬氨酸的氨基官能团被 HClO 氯化, 第三步反应为氯代天冬氨酸内部的一个羧基

发生脱羧反应, 第四步反应为氯代天冬氨酸中的另一个羧基继续发生脱羧反应, 第五步反应为氯代天冬氨酸被 HClO 氧化生成乙腈, 第六和第七步反应为 HClO 氯化乙腈中的甲基, 最终形成 DCAN。

参考文献:

- [1] 李圭白, 梁恒. 创新与我国城市饮用水净化技术发展[J]. 给水排水, 2015, **41**(11): 1-7.
- [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] Hrudey S E. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me[J]. Water Research, 2009, **43**(8): 2057-2092.
- [4] Florentin A, Hautemanière A, Hartemann P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, **214**(6): 461-469.
- [5] 金涛, 唐非. 饮用水氯化消毒副产物及其对健康的潜在危害[J]. 中国消毒学杂志, 2013, **30**(3): 255-258.
- [6] Abbas S, Hashmi I, Rehman M S U, et al. Monitoring of chlorination disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan[J]. Journal of Water and Health, 2015, **13**(1): 270-284.
- [7] Wei X, Chen X, Wang X, et al. Occurrence of regulated and emerging iodinated DBPs in the Shanghai drinking water[J]. PLoS One, 2013, **8**(3): 1-7.
- [8] 于洋, 韦霄, 张志勇. 饮用水中卤乙腈的形成和毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2014, **31**(8): 741-745.
- [9] 赵璐, 高乃云, 楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物二氯乙腈的研究进展[J]. 给水排水, 2010, **36**(3): 162-165.
- [10] 陶辉, 杨威, 王玲, 等. 典型有机氮化物对饮用水消毒卤乙腈生成量和耗氯量的影响[J]. 化学与黏合, 2008, **30**(4):

- 12-16.
- [11] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, *et al.* Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (2): 645-651.
- [12] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (23): 7175-7185.
- [13] 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.
- [14] Trehy M L, Yost R A, Miles C J. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, **20** (11): 1117-1122.
- [15] 李海青, 蔡烨, 张利明, 等. 气相色谱-质谱法测定饮用水中消毒副产物卤代腈[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, **26** (5): 37-39.
- [16] 查晓松, 刘燕, 张强, 等. 氯化消毒氨基酸过程中消毒副产物生成的研究进展[J]. *环境工程*, 2013, **31** (增刊): 1-3.
- [17] Gnaim J M, Sheldon R A. Highly regioselective ortho-chlorination of phenol with sulfuryl chloride in the presence of amines [J]. *Tetrahedron Letters*, 1995, **36** (22): 3893-3896.
- [18] 凌晓, 胡晨燕, 程明, 等. 水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性[J]. *环境科学*, 2015, **36** (5): 1668-1673.
- [19] Glezer V, Harris B, Tal N, *et al.* Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products[J]. *Water Research*, 1999, **33** (8): 1938-1948.
- [20] Nikolaou A D, Golfinopoulos S K, Kostopoulou M N, *et al.* Decomposition of dihaloacetonitriles in water solutions and fortified drinking water samples [J]. *Chemosphere*, 2000, **41** (8): 1149-1154.
- [21] Na C Z. Formation of cyanogen chloride from amino acids and its stability with free chlorine and chloramine [D]. Michigan: The University of Michigan, 2005.
- [22] Hu J, Song H, Addison J W, *et al.* Halonitromethane formation potentials in drinking waters [J]. *Water Research*, 2010, **44** (1): 105-114.
- [23] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *N*-Nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (15): 5485-5490.
- [24] 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 & Technology*, 2010, **44** (10): 3908-3912.
- [25] 沈开源, 徐斌, 夏圣骥, 等. 饮用水中含氮消毒副产物卤代腈(氰)的生成特性与控制研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2010, **32** (10): 72-77.
- [26] Chu W H, Gao N Y, Krasner S W, *et al.* Formation of halogenated C-, N-DBPs from chlor (am) ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **161**: 8-14.

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojingong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorffii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《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)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

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