

丙氨酸在紫外/氯工艺中生成挥发性 DBPs 的潜能

周石庆^{1,2†}, 伍洋涛^{1,2}, 卜令君^{1,2}, 孙聚龙^{1,2}

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用紫外/氯(UV/chlorine)组合工艺对原水中代表性氨基酸-丙氨酸(Ala)进行处理,并对该过程中产生的挥发性消毒副产物(三卤甲烷和卤乙腈)进行测定和分析.研究了不同投氯量、pH、紫外照射时间、溴离子和氨氮浓度对消毒副产物(DBPs)生成潜能的影响.结果表明,丙氨酸经紫外/氯工艺处理后会生成三氯甲烷(TCM)和二氯乙腈(DCAN)两种消毒副产物,且TCM、DCAN的质量浓度在处理15 min时达到最高的20.37 $\mu\text{g/L}$ 和34.17 $\mu\text{g/L}$,在较低的[Ala]/[Cl₂]、较长的紫外照射时间以及中性的pH条件下有利于减少TCM和DCAN的产生,本试验得出的最佳工况为[Ala]/[Cl₂]=1:2,紫外照射2 h,溶液pH=7.此外,水中存在的溴离子使得UV/chlorine消毒后产生了溴氯乙腈(BCAN),增加了消毒副产物的种类和毒性;而氨氮的存在则会减少相应的消毒副产物的产生.还对不同工艺进行了对比,单独紫外照射时没有产生消毒副产物,单独使用氯时TCM产率小于UV/chlorine的产率,但DCAN的产率大于UV/chlorine的产率.最后,提出了UV/chlorine处理丙氨酸生成消毒副产物的可能途径:先是进攻丙氨酸氮原子上的氢,接着是脱羧基和脱氨基作用,生成乙醛和乙腈,再经过一系列取代和水解反应生成二氯乙腈和三氯甲烷.以上试验结果可以为紫外/氯组合工艺的应用和推广提供理论依据.

关键词:水处理;有机污染物;紫外/氯;丙氨酸;三卤甲烷;卤乙腈

中图分类号:X703

文献标志码:A

Formation Potentials of Volatile Disinfection Byproducts from Alanine during UV/Chlorine Process

ZHOU Shiqing^{1,2†}, WU Yangtao^{1,2}, BU Lingjun^{1,2}, SUN Julong^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract:UV/chlorine process was employed to treat polluted water containing alanine (Ala), and the volatile disinfection byproducts (trihalomethanes and haloacetonitriles) generated during the process were determined and analyzed. The effects of chlorine dosage, pH, UV radiation time, concentrations of bromide and ammonia ions on the formation potential of disinfection byproducts (DBPs) were investigated. The results showed that trichloromethane (TCM) and dichloroacetonitrile (DCAN) were produced after UV/chlorine process, and the concentrations of TCM

* 收稿日期:2017-12-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51508174), National Natural Science Foundation of China(51508174); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ3059), Natural Science Foundation of Hunan Province(2018JJ3059)

作者简介:周石庆(1986—),男,湖南岳阳人,湖南大学副教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: shiqingzhouwater@163.com

and DCAN reached the highest values of 20.37 $\mu\text{g/L}$ and 34.17 $\mu\text{g/L}$ at 15 min, respectively. Lower $[\text{Ala}]/[\text{Cl}_2]$ molar ratio, longer UV radiation time, and neutral pH can reduce the production of TCM and DCAN, and the optimum conditions in this experiment were as follows: $[\text{Ala}]/[\text{Cl}_2] = 1 : 2$, UV irradiation for 2 h, and $\text{pH} = 7$. Besides, the presence of bromide ions can form bromochloroacetonitrile (BCAN) during UV/chlorine process, which increased the types and toxicity of DBPs, while the existence of ammonia produced fewer DBPs when compared with the ammonia-free solution. Different processes were also compared, UV irradiation alone did not produce DBPs, and the yield of TCM for chlorine alone was lower than that of UV/chlorine, but the yield of DCAN was greater than that of UV/chlorine. Finally, a possible pathway for UV/chlorine treatment of alanine to generate DBPs was proposed below: first, the hydrogen on the nitrogen atom of alanine was attacked, followed by decarboxylation and deamination to produce acetaldehyde and acetonitrile, and finally a series of substitution and hydrolysis reactions to produce dichloroacetonitrile and trichloromethane were performed. The aforementioned results can provide a theoretical basis for the application and popularization of UV/chlorine process.

Key Words: water treatment; organic pollutants; UV/chlorine; alanine; THMs; HANs

在饮用水处理过程中,消毒剂在消毒的同时会与水中的有机污染物发生反应,产生对人类健康有潜在危害的消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)。1974 年 Rook 等人在氯化后的水中检测到了三氯甲烷(TCM)^[1],之后人们对消毒副产物进行了大量的研究,在消毒后的饮用水中检测并识别了上百种消毒副产物。目前水中消毒副产物主要分为两大类,一类是含碳消毒副产物(C-DBPs),常见的包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等;另一类是含氮消毒副产物(N-DBPs),常见的包括卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)等。虽然 N-DBPs 在出厂水中的浓度一般低于常见的 C-DBPs,但其毒性远远高于后者。此外,随着工业技术的不断发展,农药和许多其他含有溴化物的添加剂得到广泛使用,导致地表水和地下水中溴离子浓度显著增加^[2]。水中存在的溴离子会使得消毒副产物的种类增加,并且有研究表明,溴代消毒副产物具有比氯代消毒副产物更高的细胞毒性和遗传毒性,健康风险也更高。

氨基酸(amino acid)是天然水体中最常见的含氮有机物,其作为饮用水处理过程中产生 N-DBPs 的重要前驱物已得到越来越多的关注。天然水体中存在的氨基酸主要有甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、丝氨酸和天冬氨酸等。不同于其他的氨基酸,丙氨酸在结构上具有一个甲基基团,并能够代表一些反应活性较低的可溶性有机氮化合物(DON)。此外,相对于天然水体中的其他氨基酸,丙氨酸通常具有较高的浓度,达到 2 nmol/L^[3-4]。丙氨酸因为分子量小,自来水管厂的常规水处理工艺如混凝、沉淀和过滤等很难将其去除,因此丙氨酸“顺利”进入自来水管厂的消毒工

艺中。

氯是目前使用最广泛的消毒剂,因其具有强氧化性,能杀灭饮用水中的微生物、病菌等,并且水中的余氯能抑制管网中微生物的生长和繁殖,从而确保饮用水安全。但水中存在的天然有机物可以与氯消毒剂反应生成卤代消毒副产物,尤其是丙氨酸等含氮有机物可以和氯消毒剂反应生成毒性更高的 N-DBPs^[5],给饮用水安全带来了极大的风险。紫外/氯组合工艺作为一种新型消毒工艺,其处理过程中会产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和氯自由基($\cdot\text{Cl}$)^[6-7],该工艺可以在减少氯投加量的基础上有效保证消毒效果,且能保证管网中的余氯含量,是一种新兴的消毒工艺。本文以丙氨酸作为目标污染物,采用紫外/氯组合工艺对含有一定浓度的丙氨酸水样进行消毒,探讨投氯量、初始 pH、紫外照射时间、氨氮浓度、溴离子浓度对 THMs 和 HANs 生成量的影响,为紫外/氯组合工艺在实际水处理方面的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

如无特殊说明,本试验所有试剂均为分析纯。 β -丙氨酸(β -Ala, 纯度 $\geq 99\%$)和叔丁基甲基醚(MTBE, 色谱纯, 纯度 $\geq 99.8\%$)购于 Sigma-Aldrich 公司;溴化钠(NaBr, 纯度 $\geq 99\%$)购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司;L(+)-抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 纯度 $\geq 99.7\%$)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 纯度 $\geq 99\%$)、氢氧化钠(NaOH, 片状, 纯度 $\geq 96\%$)、浓硫酸(H_2SO_4)、次

氯酸钠(NaClO)均购于上海国药集团化学试剂有限公司. 本试验中所有溶液如无特殊说明均使用超纯水配制.

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示. 紫外/氯组合反应在不锈钢材质的圆柱形紫外反应器中进行. 反应器的有效容积为 1 L, 中间为石英套管, 内装有低压汞灯, 冷却水自下而上以保持反应器中水样的温度恒定, 反应器底部设置取样口. 反应器放置在磁力搅拌仪上, 在反应过程中持续进行搅拌.

紫外灯管购自飞利浦公司, 型号为 TUV 11W 4P-SE, 主波长为 254 nm, 功率为 11 W, 灯长为 242.1 mm, 光强为 $1.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

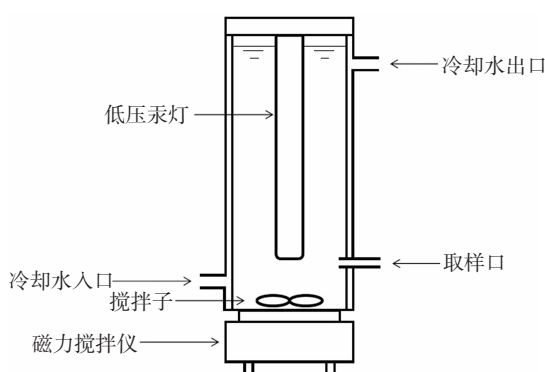


图 1 反应器示意图

Fig.1 Diagram sketch of reactor

1.3 试验方法

丙氨酸的浓度取 0.05 mmol/L , 溶液初始 pH 值采用 0.01 mol/L 、 0.1 mol/L 和 1 mol/L 的 NaOH 和 H_2SO_4 进行调节. 为研究投氯量对消毒副产物生成的影响, 取 UV/chlorine 消毒后丙氨酸与 Cl_2 的摩尔比 ($[\text{Ala}]/[\text{Cl}_2]$) 为 $1:2$ 、 $1:5$ 、 $1:10$ 、 $1:15$ 进行投氯, 并在加氯后将 pH 值调至 7, 之后紫外照射 30 min. 为研究 pH 的影响, 取丙氨酸与 Cl_2 的摩尔比为 $1:5$, 加氯后将溶液的 pH 调至 5、7、9, 再紫外照射 30 min. 保持丙氨酸与 Cl_2 的摩尔比为 $1:5$, 溶液 $\text{pH}=7$, 改变紫外照射时间为 15 min、30 min、60 min 及 120 min, 以研究紫外照射时间的影响. 在丙氨酸与 Cl_2 的摩尔比为 $1:5$, 初始 $\text{pH}=7$, 紫外照射时间为 30 min 的条件下, 取 Cl_2 与 Br 的摩尔比为 $5:1$ 、 $10:1$ 、 $20:1$, 以研究溴离子的影响; 取 Cl_2 与 N 的摩尔比为 $0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $2:1$, 以研究水中氨氮的影响. 单独紫外照射、单独加氯和 UV/chlorine 的对比试验在丙氨酸与 Cl_2 的摩尔比为 $1:5$, 初始 pH 等于 7、紫外照射时间为 30 min 的条件下进行, 单独紫外照射即不加氯,

单独加氯则不需要紫外照射. 在消毒结束后, 取水样于棕色试剂瓶中, 并排出瓶中空气, 恒温 (25°C) 避光反应 24 h, 然后加入过量抗坏血酸终止反应, 加入 2 mL MTBE 萃取后待测.

1.4 分析方法

本试验中 THMs 和 HANs 的浓度均采用气相色谱质谱联用仪 (GC/MSD, Agilent 7890A/5975C, 美国) 测定. 使用 Agilent J&W HP-5ms 柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, Agilent, 美国). 柱箱初始温度 30°C , 保持时间 9 min; 一阶段升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 终止温度 40°C , 保持 1 min; 二阶段升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 终止温度 80°C , 保持 0 min; 三阶段升温速率 $40^\circ\text{C}/\text{min}$, 终止温度 160°C , 保持 2 min; 四阶段升温速率 $50^\circ\text{C}/\text{min}$, 终止温度 250°C , 保持 1 min.

2 结果与讨论

2.1 投氯量对 UV/chlorine 工艺中 THMs 和 HANs 生成量的影响

图 2 所示为在不同的投氯量下, UV/chlorine 工艺产生的消毒副产物的质量浓度. 可以看出, 丙氨酸在经过 UV/chlorine 消毒之后, 只检出了 TCM 和 DCAN 两种典型的消毒副产物. 由图 2 可知, TCM 和 DCAN 的质量浓度随投氯量的增加呈增加的趋势, 且 DCAN 的质量浓度始终高于 TCM, 这一现象可能是因为氯与丙氨酸的反应首先是以氯进攻丙氨酸氮原子上的氢开始, 接着是脱羧基和脱氨基作用, 生成乙醛和乙腈, 乙腈上的氢被氯取代生成二氯乙腈, 而乙醛上的氢被氯取代后生成的三氯乙醛还要经催化后才能水解生成三氯甲烷^[8-9].

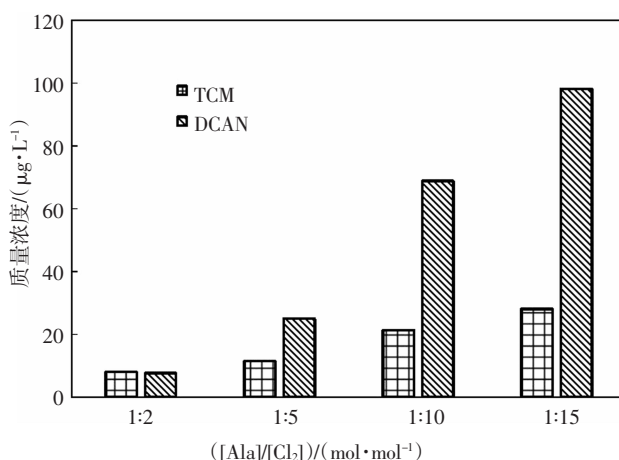


图 2 TCM、DCAN 质量浓度随投氯量的变化

Fig.2 Change of TCM and DCAN mass concentration with different chlorine doses

2.2 pH 对 UV/chlorine 工艺中 THMs 和 HANs 生成量的影响

在不同的 pH 值(5、7 和 9)下,UV/chlorine 工艺产生的消毒副产物的质量浓度如图 3 所示。如图所示,溶液的 pH 对 UV/chlorine 工艺中的 THMs 和 HANs 生成量有显著的影响。生成的 DCAN 的质量浓度随着 pH 的增大不断减小,在 pH 为 5、7、9 时分别生成了 48.46 $\mu\text{g/L}$ 、26.23 $\mu\text{g/L}$ 、20.29 $\mu\text{g/L}$ 的 DCAN; 与 DCAN 稍有不同,TCM 的质量浓度则在 pH=7 时达到最小的 11.46 $\mu\text{g/L}$, 在 pH=9 时达到最大的 35.14 $\mu\text{g/L}$ 。可能的原因如下: $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HClO}) = 7.26 \pm 0.04$,当 $\text{pH} < 7.2$ 时, HClO 相较于 ClO^- 在平衡体系中占主导,当 $\text{pH} > 7.2$ 时, ClO^- 占主导地位,而 HClO 的氧化能力强于 ClO^- ^[10],因此在酸性条件下与丙氨酸反应产生了较多的 DCAN;另外,较高的 pH 有利于 DCAN 向 TCM 的水解转化以及氨基酸在氯化的过程中形成醛类中间产物,从而促进了 TCM 而不是 DCAN 的产生^[11]。

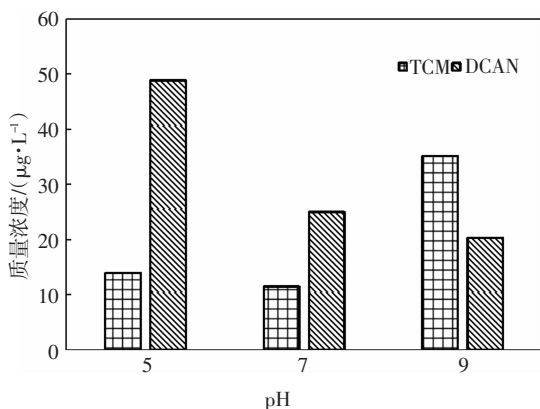


图 3 TCM、DCAN 质量浓度随溶液 pH 的变化
Fig.3 Change of TCM and DCAN mass concentration with different pH

2.3 紫外照射时间对 UV/chlorine 工艺中 THMs 和 HANs 生成量的影响

本试验通过改变紫外照射时间来控制紫外照射强度,紫外照射时间被控制在 15 min、30 min、60 min、120 min,产生的消毒副产物的质量浓度如图 4 所示。TCM、DCAN 的质量浓度在 15 min 时达到最高,并且随着紫外照射时间的增加,浓度不断降低,这一方面是因为 DCAN 在紫外照射及余氯的破坏下可以被降解^[12],另一方面是由于随着紫外照射时间的增加,体系中会持续产生氯自由基($\cdot\text{Cl}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$),次氯酸和次氯酸根在紫外照射下产生羟基自由基和氯自由基的反应速率常数分别为 $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $(9.0 \pm 0.17) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ^[7],从而可以

使丙氨酸得到充分降解,减少了消毒副产物前驱物的量。

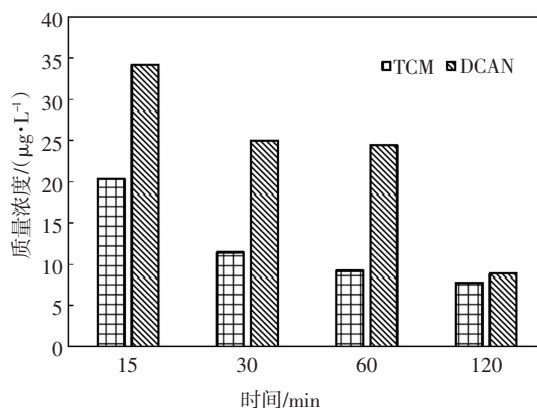


图 4 TCM、DCAN 质量浓度随紫外照射时间的变化
Fig.4 Change of TCM and DCAN mass concentration with different UV irradiation time

2.4 溴离子对 UV/chlorine 工艺中 THMs 和 HANs 生成量的影响

改变溴离子的投加量,生成的消毒副产物的质量浓度如图 5 所示,Br⁻的投加量依次为 0.05 mmol/L、0.025 mmol/L、0.0125 mmol/L。本研究中只检测到一种溴代消毒副产物,即 BCAN,且 BCAN 的质量浓度随着溴离子投加量的减少而不断减小,这一现象可由 Hua 等人提出的溴取代因子(bromine substitution factor, BSF)解释^[11],BSF 定义为某种指定 DBPs 里溴离子的摩尔浓度与该 DBPs 中所有卤族元素的总浓度的比值(如式(1)(2)所示)。每种 DBPs 溴取代因子的取值范围均为 0 ~ 1(或 0 ~ 100%),所以其可用于表征各种 DBPs 间溴取代能力的强弱^[13],较高的 BSF 表明与溴的反应活性较高。从图中可看出,BSF 随着溴离子投加量的减少而不断减小,因此 BCAN 的质量浓度也会随之减小。而 TCM 的质量浓度随着溴离子投加量的增加而不断减小,这可能是因为 HBrO 相较于 HClO 有更强的亲电取代能力,但一些 HBrO 与丙氨酸反应产生了无法与 HBrO、 HClO 继续反应生成 TCM 的产物^[3]。

$$\text{BSF} = \frac{[\text{DBP}-\text{Br}]}{[\text{DBP}-(\text{Cl}+\text{Br})]} \quad (1)$$

$$\text{BSF}(\text{THMs}) = \frac{\sum_{n=1}^3 n \times [\text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n]}{3 \sum_{n=0}^3 [\text{CHCl}_{3-n}\text{Br}_n]} = \frac{[\text{CHBrCl}_2] + 2 \times [\text{CHBr}_2\text{Cl}] + 3 \times [\text{CHBr}_3]}{3 \times [\text{CHCl}_3] + [\text{CHBr}_2\text{Cl}] + [\text{CHBr}_2\text{Cl}] + [\text{CHBr}_3]} \quad (2)$$

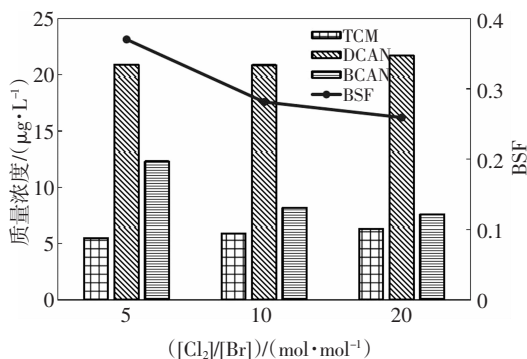


图5 TCM、DCAN 质量浓度随 $[\text{Cl}_2]/[\text{Br}]$ 变化和二卤乙腈的溴取代因子(BSF)

Fig.5 Change of TCM and DCAN mass concentration with different $[\text{Cl}_2]/[\text{Br}]$ molar ratio and the bromine substitution factor (BSF) of DCAN

2.5 氨氮对 UV/chlorine 工艺中 THMs 和 HANs 生成量的影响

在不同 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 下,消毒副产物的质量浓度如图6所示。

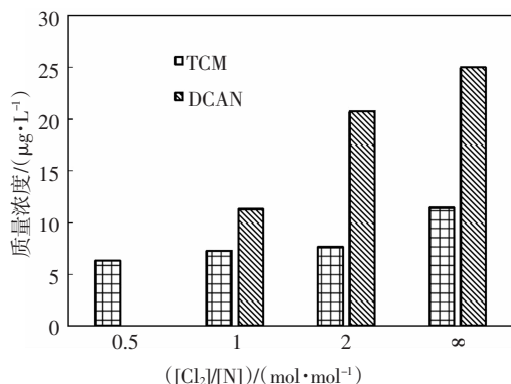


图6 TCM、DCAN 质量浓度随 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 的变化

Fig.6 Change of TCM and DCAN mass concentration with different $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ molar ratio

从图6中可看出,当 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]=0.5$ 时,产生的消毒副产物最少,并且DCAN已无法检出;当 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]=1$ 时,DCAN已被检出,且随着 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 的增大,TCM和DCAN的质量浓度均呈现增加的趋势。但在本研究探讨的氯氮比范围内(0.5~2.0),其产生的TCM和DCAN的质量浓度均小于不含氨氮溶液所产生的浓度。这一现象可归因为:投加的部分次氯酸钠与水中的氨氮反应生成了更为稳定的氯胺,而氯胺几乎不与水中的有机物(如丙氨酸)发生反应。在 $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 比小于1时,一氯胺占主导地位; $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 在1~1.6之间时产生了二氯胺和三氯胺; $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ 大于1.6时,自由氯占主导地位且有少数的三氯胺^[5, 14-15]。Cynthia等^[16]和焦中志等^[17]的研究证明了一氯胺所产生的消毒副产物较少,且小于氯消毒产生的消毒副

产物。因此,采用UV/chlorine组合工艺处理含氨氮的原水时,消毒效果好,且产生的消毒副产物少,是一种理想的消毒工艺。

2.6 不同工艺对比及消毒副产物生成路径推测

不同工艺的消毒副产物产率如图7所示。试验对比了单独紫外照射、单独加氯和UV/chlorine工艺消毒副产物的产率。从图中可看出,单独紫外照射时没有产生消毒副产物但无法保证管网中的余氯含量,单独加氯时TCM产率小于UV/chlorine的产率,但DCAN产率大于UV/chlorine的产率,这是因为单独氯化破坏了更多的TCM前驱物,而UV/chlorine过程中产生的自由基更容易与DCAN的前驱物发生反应。根据试验结果和楚文海等^[3]、那崇铮等^[8]人的论文结果,提出了UV/chlorine处理丙氨酸生成消毒副产物的可能途径,如图8所示。丙氨酸中氨基上的氮具有较强的亲核性,因此氧化性物质,如次氯酸、氯自由基、羟基自由基,首先进攻氨基并可根据氯取代的情况分为两个途径,A:氯取代氨基上的氢生成二氯丙氨酸,再经过脱羧基,去HCl生成乙腈,乙腈再与氯发生取代反应产生二氯乙腈;B:氯取代氨基上的氢生成一氯丙氨酸,再经过脱羧基,去HCl生成乙醛,乙醛上的氢被氯取代生成三氯乙醛,三氯乙醛再经催化最后水解产生三氯甲烷^[3, 8]。

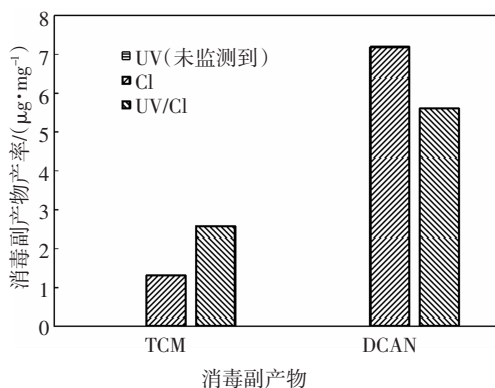


图7 不同工艺的消毒副产物产率

Fig.7 Disinfection by-product yields from different processes

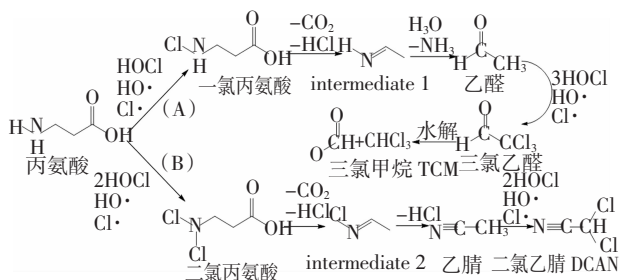


图8 UV/chlorine 处理丙氨酸生成消毒副产物的可能途径
Fig.8 Potential pathways for the generation of disinfection byproducts during UV/chlorine treatment of alanine

3 结 论

1) 使用 UV/chlorine 工艺对含有丙氨酸的水样进行消毒处理后, 会产生 TCM 和 DCAN 两种挥发性消毒副产物, 且 TCM、DCAN 的质量浓度在处理 15 min 时达到最高的 20.37 $\mu\text{g/L}$ 和 34.17 $\mu\text{g/L}$ 。

2) 对于 UV/chlorine 工艺处理含丙氨酸的水样, 较低的 $[\text{Ala}]/[\text{Cl}_2]$ 、较长的紫外照射时间以及中性的 pH 有利于降低 TCM 和 DCAN 的生成潜能, 本试验得出的最佳工况为 $[\text{Ala}]/[\text{Cl}_2]=1:2$, 紫外照射 2 h, 溶液 pH=7。

3) 水中存在的溴离子使得 UV/chlorine 消毒后产生了 BCAN, 增加了消毒副产物的种类和毒性; 而氮氮的存在则会减少相应的消毒副产物的产生。

4) 不同工艺对比, 单独紫外照射时没有产生消毒副产物, 单独加氯时 TCM 产率小于 UV/chlorine 的产率, 但 DCAN 的产率大于 UV/chlorine 的产率。

5) 提出了 UV/chlorine 处理丙氨酸生成消毒副产物的可能途径: 先是进攻丙氨酸氮原子上的氢, 接着是脱羧基和脱氨基作用, 生成乙醛和乙腈, 再经过一系列取代和水解反应生成二氯乙腈和三氯甲烷。

参考文献

- [1] CHU W H, LI D M, GAO N Y, *et al.* Comparison of free amino acids and short oligopeptides for the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination: effect of peptide bond and pre-oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 623—631.
- [2] YING L W, LIU Y, DONG W B, *et al.* Effect of bromide ions on the UV/H₂O₂ oxidation of alanine in aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 172—179.
- [3] CHU W H, GAO N Y, DENG Y, *et al.* Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water [J]. Chemosphere, 2009, 77(10): 1346—1351.
- [4] 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.
YAO X, ZHU G W, QIN B Q. Distribution of dissolved amino acids and its environmental significance in water of Taihu Lake, China [J]. China Environmental Science, 2010, 30 (10): 1402—1407. (In Chinese)
- [5] ZHANG X R, LI W G, BLATCHLEY E R III, *et al.* UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-product reduction: comparison with chlorination [J]. Water Research, 2015, 68: 804—811.
- [6] LISA H N, JURG H. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production [J]. Water Research, 1992, 26(5): 599—605.
- [7] WANG A Q, XU B, ZHANG T Y, *et al.* Effect of UV irradiation and UV/Chlorine processes on trichloronitromethane formation during chlorination of ronidazole [J]. Clean—Soil, Air, Water, 2017, 45 (6): 1600163—1—1600163—8.
- [8] NA C Z, TERESE M O. Relative reactivity of amino acids with chlorine in mixtures [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(9): 3220—3225.
- [9] 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(S1): 1—4.
ZHA X S, LIU Y, ZHANG Q, *et al.* Progress in research on the formation of disinfection by-products during chlorination of amino acids [J]. Environmental Engineering, 2013, 31 (S1): 1—4. (In Chinese)
- [10] ARMESTO X L, CANLE L M, FERNANDEZ M I, *et al.* First steps in the oxidation of sulfur-containing amino acids by hypohalogenation: very fast generation of intermediate sulfonyl halides and halo-sulfonium cations [J]. Tetrahedron, 2000, 56(8): 1103—1109.
- [11] LI C J, GAO N Y, CHU W H, *et al.* Comparison of THMs and HANs formation potential from the chlorination of free and combined histidine and glycine [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 487—495.
- [12] 高乃云, 赵璐, 楚文海. 紫外光降解含氮消毒副产物氯代乙腈效能研究 [J]. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2011, 39(12): 111—114.
GAO N Y, ZHAO L, CHU W H. Performance of photodegraded nitrogenous disinfection by-products chlorinated acetonitriles by UV irradiation [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science), 2011, 39 (12): 111—114. (In Chinese)
- [13] 张西, 宋倩云, 周小玲, 等. 太湖、钱塘江取水口底泥及周边土壤有机物形成消毒副产物的特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3225—3233.
ZHANG X, SONG Q Y, ZHOU X L, *et al.* Formation of disinfection by-products upon disinfection of the organic matter from sediment and surrounding soil of water intake in Tai Lake and Qiantang River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3225—3233. (In Chinese)
- [14] LI J, BLATCHLEY E R III. UV Photodegradation of inorganic chloramines [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(1): 60—65.
- [15] 何桂琳, 李聪, 张士乔, 等. 不锈钢管网中氯胺的生成及衰减规律[J]. 湖南大学学报 (自然科学版), 2016, 43(6): 137—142.
HE G L, LI C, ZHANG T Q, *et al.* Formation and decay of chloramine in stainless steel loop [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2016, 43(6): 137—142. (In Chinese)
- [16] CYNTHIA M M B, EMMA H G, BRUCE J, *et al.* Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine [J]. Water Research, 2010, 44(3): 729—740.
- [17] 焦中志, 陈忠林, 卢伟强, 等. 氯胺消毒对三卤甲烷类消毒副产物的控制研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(6): 43—45.
JIAO Z Z, CHEN Z L, LU W Q, *et al.* Control of trihalomethanes by using chloramine [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(6): 43—45. (In Chinese)