2009 年第 29 卷 有 机 化 学 Vol. 29, 2009
第 10 期, 1569～1574 Chinese Journal of Organic Chemistry No. 10, 1569～1574

• 研究论文 •

饮用水新型含氮消毒副产物卤乙酰胺稳定性研究

楚文海[a] 高乃云*,[a] 邓 扬[b]
([a] 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)
([b] 波多黎各大学土木与测量学院 波多黎各 00681-9041 美国)

摘要 饮用水氯化消毒工艺向氯胺消毒工艺的转变, 降低了三卤甲烷(THM)和卤乙酸(HAA)等消毒副产物(DBP)的浓度, 但增加了毒性更强的含氮消毒副产物(N-DBP)含量, 卤乙酰胺(HAcAm)便是其中的代表. 本研究结合线性自由能关系(LFER)理论, 考察了HAcAm在不同pH条件下的水解特性, 以及不同氯投加量条件下的氯化特性, 并探讨了HAcAm的水解和氯化反应路径. 结果表明, 在较强的酸性条件下(pH＝4)二氯乙酰胺(DCAcAm)将发生水解反应, pH＝5 时DCAcAm较为稳定, 三氯乙酰胺(TCAcAm)在酸性条件下未产生明显的水解现象; 碱性环境中TCAcAm和DCAcAm皆发生明显水解反应, 反应符合一级动力学, 保存 DCAcAm 和 TCAcAm 水样时需调 pH 至 5 左右. 氯化消毒会产生较高浓度的 THM 和 HAA, 但可能会缩减毒性更强的 HAcAm 等 N-DBP 在饮用水中的含量. pH＝10 时 TCAcAm 水解后快速生成三氯乙酸(TCAA); 而对于氯化反应, TCAcAm 与 HOCl 反应生成较为稳定的中间产物 Cl-N-TCAcAm, 当 HOCl 浓度较高时, Cl-N-TCAcAm 进一步与 HOCl 反应生成 TCAA.

关键词 饮用水; 含氮消毒副产物; 卤乙酰胺; 线性自由能关系; 水解; 氯化; 反应路径

Stability of Newfound Nitrogenous Disinfection By-products Haloacetamides in Drinking Water

Chu, Wenhai[a] Gao, Naiyun*,[a] Deng, Yang[b]
([a] *State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse*, *Tongji University*, *Shanghai 200092*)
([b] *Department of Civil Engineering and Surveying*, *University of Puerto Rico*, *Puerto Rico*, *00681-9041*, *USA*)

Abstract The conversion of drinking water disinfection process from free chlorine to mono-chloramine reduces the formation of trihalomethanes (THM), but increases the concentration of nitrogenous disinfection by-products (N-DBP), especially five new haloacetamides (HAcAm) including monochloroacetamide (MCAcAm), dichloroacetamide (DCAcAm), trichloroacetamide (TCAcAm), monobromoacetamide (MBAcAm) and dibromoacetamide (DBAcAm). Among these HAcAms, DCAcAm and TCAcAm are normally present in drinking water at a higher concentration. The hydrolysis characteristics with different pH values and chlorination characteristics under different chlorine dosages of HAcAm were studied by combination with linear free-energy relationship (LFER). Based on the hydrolysis and chlorination characteristics of HAcAm, the reaction pathways of hydrolysis and chlorination for HAcAm were also investigated by detection of final product haloacetic acids (HAA). The results indicated that DCAcAm reacted slowly with water in highly acidic condition (pH＝4) but was stable at pH 5 within 7 d reaction time. Acid environment can not cause TCAcAm hydrolysis reaction. Obvious hydrolysis reactions of DCAcAm and TCAcAm were discovered in alkaline conditions, which followed the first order reaction. The water sample containing DCAcAm and TCAcAm could be preserved by adjusting pH to 5. The use of chlorine disinfection and in-

* E-mail: feedwater@126.com
Received December 12, 2008; revised April 1, 2009; accepted May 5, 2009.
国家科技重大专项(No. 2008ZX07421-002)和“十一五”国家科技支撑计划(No. 2006BAJ08B06)资助项目.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

crement of chlorine dosage caused the amount of THM and HAA to go up in drinking water, however, it maybe resulted in the decrease of N-DBP such as HAcAm. Trichloroacetic acid (TCAA) was produced rapidly by TCAcAm hydrolysis at pH 10. For chlorination of TCAcAm, relatively stable Cl-N-TCAcAm was produced from a reaction between TCAcAm and HOCl, then continued to generate TCAA and $NHCl_2$ at a higher concentration of HOCl.

Keywords drinking water; nitrogenous disinfection by-product; haloacetamide; linear free-energy relationship; hydrolysis; chlorination; reaction pathway

饮用水消毒副产物(disinfection by-product, DBP)是指用于饮用水消毒的消毒剂与饮用水中一些天然有机物(Nature organic matter, NOM)或无机物(溴化物/碘化物)反应生成的化合物. 1974年, Bellar等[1]首次发现氯化消毒后的饮用水中会产生一类特殊的化合物——三卤甲烷(THM). 1976 年, 美国国家癌症协会研究发现, THM 对动物具有致癌作用[2], 饮用水中的 DBP 开始引起人们的关注. 20 世纪 90 年代, 继 THM 之后, 卤乙酸(HAA)成为 DBP 研究的主要对象, 其"三致"作用强, 单位致癌风险远高于 THM[3]. 随着水污染的加剧[4~6], 饮用水消毒之后 THM 和 HAA 含量明显提高, 2004 年日本正式执行其最新的水质标准[7], 2006 年美国环保局(USEPA)颁布了消毒剂和消毒副产物的新规定[8], 2007 年我国正式执行新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006), 在各国新制定的饮用水标准或规定中, 对 THM 和 HAA 等 DBP 浓度的限定更加严格, 给水厂等大型制水单位不得不改变传统的以氯为主的消毒方式为以氯胺、臭氧或二氧化氯为主的消毒方式. 随着替代消毒剂的单独或联合使用, 虽然降低了 THM 和 HAA 等 DBP 在饮用水的浓度, 但是增加了毒性更大的含氮消毒副产物(Nitrogenous disinfection by-product, N-DBP)的种类和含量.

卤乙酰胺(Haloacetamide, HAcAm)是最新发现的饮用水 N-DBP, 其慢性细胞毒性是 HAA5(五种已纳入规定的 HAA)的 142 倍, 急性遗传毒性是 HAA5 的 12 倍[9]. 在饮用水中检测到的 HAcAm[10]共包括一氯乙酰胺(Monochloroacetamide, MCAcAm)、一溴乙酰胺(Monobromoacetamide, MBAcAm)、二氯乙酰胺(Dichloroacetamide, DCAcAm)、二溴乙酰胺(Dibromoacetamide, DBAcAm)和三氯乙酰胺(Trichloroacetamide, TCAcAm)五种(图 1), 其中 DCAcAm 和 TCAcAm 在饮用水中存在的浓度较高, 分布较为广泛, 因而本文将 DCAcAm 和 TCAcAm 作为主要研究对象.

随着饮用水 DBP 研究的不断深入, 研究的内容也在转变, 主要包括: 毒理学研究、分析方法研究、前体物和生成机理研究、以及控制去除方法研究. 目前, 相关

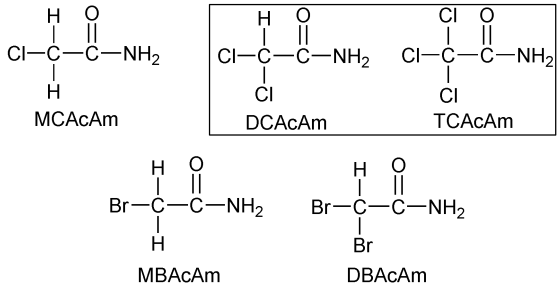


图 1 饮用水中新发现的五种 HAcAm 分子结构式

Figure 1 Molecular structural formula of five HAcAms found in drinking water

新型饮用水 N-DBP-HAcAm 的研究较少, 并且主要集中在毒理学方面[9], 有关 HAcAm 稳定性的系统研究尚未见报道. 在研究 HAcAm 的分析方法、生成机理和控制方法之前, 首先需要考察 HAcAm 在饮用水中的稳定性, 搞清楚 HAcAm 在饮用水中的转化过程, 从而保证对其进行准确的定量, 以及更好的考察外界因素对其生成和去除的影响. 本文重点考察不同 pH 和氯投加量的条件下, HAcAm 在水中的水解动力学和氯化动力学规律, 并对水解和氯化反应生成产物进行分析探讨, 为进一步研究 HAcAm 的生成机制和控制方法奠定基础.

1 实验部分

1.1 药品与试剂

DCAcAm, TCAcAm 和 1,2-二溴丙烷(内标)为 German Alfa Aesar 公司产品, 纯度＞99%. 二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)等 5 种 HAAs 混合标准品为 Sigma-Aldrich 公司产品. 萃取剂乙酸乙酯(ETAC, 色谱纯)为美国 Fisher Chemicals 公司产品. 次氯酸钠、无水硫酸钠和醋酸、磷酸和碳酸缓冲溶液皆为优级纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 超纯水: 由 Millipore 超纯水机制备, 电阻率为 18 MΩ•cm.

pH 为 6, 7 和 8 的反应溶液由磷酸缓冲溶液配制, pH 为 4 和 5 的反应溶液由醋酸缓冲溶液配制, pH 为 9 和 10 的反应溶液由碳酸缓冲溶液配制. 氯消毒剂采用 NaClO 溶液, 使用时将其稀释到有效氯含量为 100 mg/L 左右,

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

并置于棕色试剂瓶中在 4 ℃下避光保存, 试验前测定实际有效氯含量后立即使用.

1.2　分析方法

DCAcAm 和 TCAcAm 采用乙酸乙酯萃取, GC/MS (日本 Shimazu GC/MS-QP2010S)测定[11], RTX-5 MS 毛细管柱(柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜后 0.25 μm), AOC-20i 自动进样器. 检测条件: 载气为高纯氦气; 载气流量控制方式为压力控制; 载气流速为 56.9 mL/min; 进样量为 1.0 μL; 进样方式为无分流; 进样口温度为 180 ℃; 质谱检测器温度为 250 ℃; 离子源为电子轰击离子源(EI); 电子能量为 70 eV; 扫描质量范围 m/z 为 20～200; 检测模式为选择离子检测(SIM). 升温程序: 初始温度为 40 ℃, 保持 10 min, 再以 40 ℃/min 的速率升温至 150 ℃, 保持 5 min.

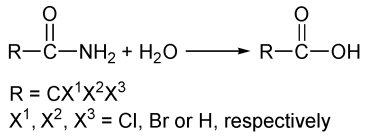
DCAA 和 TCAA 分析方法依据 US EPA 的 HAA 测定方法[12]: 微量萃取衍生化毛细管气相色谱法建立, 所用检测仪器为岛津 GC2010 气相色谱仪和电子捕获检测器(ECD), 具体分析步骤和仪器条件详见文献[13].

1.3　试验方法

消毒反应在恒温磁力搅拌器上的烧瓶内避光进行, 分别投加一定量的 DCAcAm 和 TCAcAm, 采用 H_2SO_4, NaOH 及相应的缓冲溶液调节溶液的 pH, 考察不同 pH 条件下 DCAcAm 和 TCAcAm 的水解动力学和水解产物; 通过投加不同浓度的 NaClO, 来探讨不同消毒强度下 DCAcAm 和 TCAcAm 的氯化反应动力学和氯化反应产物. 采用恒温磁力搅拌器控制反应温度[(20±1) ℃], 通过改变去离子水的加入量, 保证反应溶液总体积为 1000 mL.

1.4　线形自由能的应用

1937 年, Hammett[14]在研究取代苯甲酸离解反应时, 首次用定量的方法描述了有机物分子上的取代物对有机物本身反应性的影响, 随后, 该方法得到 Taft 等[15~17]的进一步发展, 形成今天的线形自由能关系(LFER)理论. Hammett 方程未考虑空间效应, 只适合表征芳香性化合物, 在 Hammett 方程基础上进行改进的 Taft 方程可用于表征脂肪族化合物. 根据 HAcAm 水解方程(1), 本研究选用 Taft 方程(2)来表征 HAcAm 的水解速率. Cl_2CH 和 Cl_3C 等取代基的极性和空间效应常数(σ^*)已被相关文献报道[14,16], 如表 1 所示.



(1)

$$\lg(k_R/k_0)=\rho^*\sigma^*+C \tag{2}$$

k_R—被取代化合物水解速率常数, k_0—未被取代化合物的水解速率常数, σ^*—极性和空间效应常数, ρ^*—反应常数.

2　结果与讨论

2.1　HAcAm 的水解特征

图 2 考察了不同 pH 对 HAcAm 稳定性的影响. 由图 2a 可以看出, 在 7 d 的反应过程中, DCAcAm 在碱性环境中水解较为迅速, pH＝8～10 时, DCAcAm 浓度呈

表 1　Taft 极性和空间效应常数以及 HAcAm 水解速率常数 k_1 和氯化速率常数 k_2

Table 1　Taft's polar, steric constants and corresponding HAcAm rate constant k for hydrolysis and k_2 for chlorination

Compound		MCAcAm	DCAcAm	TCAcAm	MBAcAm	DBAcAm
σ^*	—	1.05	1.94	2.65	1.00	1.86
Hydrolysis reaction rate constant k_1/d^{-1}	pH 8	$3.86\times10^{-3\,b}$	$4.85\times10^{-2\,a}$	$3.65\times10^{-1\,a}$	$3.35\times10^{-3\,b}$	$3.86\times10^{-2\,b}$
	pH 9	$1.15\times10^{-1\,b}$	$2.80\times10^{-1\,a}$	$5.67\times10^{-1\,a}$	$1.10\times10^{-1\,b}$	$2.58\times10^{-1\,b}$
	pH 10	$3.11\times10^{-1\,b}$	$6.47\times10^{-1\,a}$	1.16^{a}	$2.99\times10^{-1\,b}$	6.06×10^{-b}
LFER	pH 8		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=1.23\sigma^*-3.71$			
	pH 9		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=0.433\sigma^*-1.39$			
	pH 10		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=0.357\sigma^*-0.882$			
Chlorination reaction rate constant k_2/h^{-1}	0.50^c	$7.21\times10^{-2\,b}$	$7.48\times10^{-2\,a}$	$7.76\times10^{-2\,a}$	$7.20\times10^{-2\,a}$	$7.45\times10^{-2\,a}$
	1.00^c	$3.81\times10^{-1\,b}$	$7.10\times10^{-1\,a}$	1.17^{a}	$3.68\times10^{-1\,a}$	$6.71\times10^{-1\,a}$
	10.0^c	1.26^{b}	1.59^{a}	1.90^{a}	1.24^{a}	$1.55\times10^{-1\,a}$
LFER	0.50^c		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=0.0177\sigma^*-1.16$			
	1.00^c		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=0.305\sigma^*-0.738$			
	10.0^c		$\lg k_R=\rho^*\sigma^*-\lg k_0+C=0.112\sigma^*-0.0176$			

^{a} 试验测得值; ^{b} 通过线性自由能关系计算所得值; ^{c} 加氯量/(mg•L^{-1}).

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

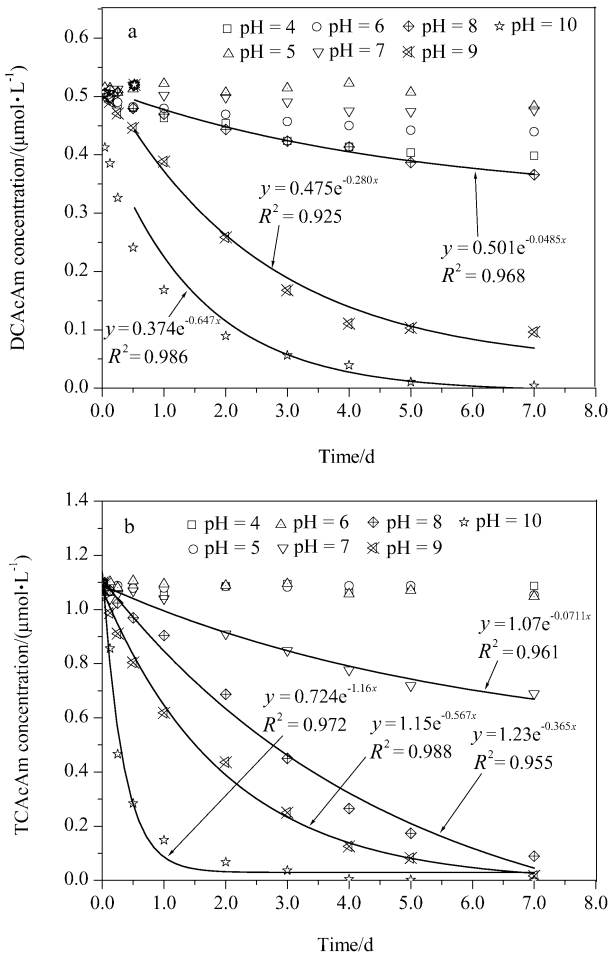


图 2 不同 pH 条件下 HAcAm 的水解特性

Figure 2 Hydrolysis of HAcAm for different pH values

(a) DCAcAm hydrolysis, (b) TCAcAm hydrolysis

指数递减, 并且pH越高, DCAcAm水解速率越大. 相对碱催化水解, 酸催化水解反应较为缓慢, DCAcAm 只有在酸性相对较强的情况下(pH＝4)才有明显的水解现象; pH＝5时DCAcAm基本保持稳定, 水解非常缓慢. 由图 2b 可以看出, 在 pH＝4～6 时, TCAcAm 未表现出明显的水解现象, 即酸催化作用对 TCAcAm 水解的影响较小. 而在 pH＝7 时, 即中性条件下, TCAcAm 浓度呈线性递减, 并且随着碱性的进一步增强, 其水解速率也逐渐增大; 当 pH＞8 时, TCAcAm 浓度呈指数关系递减; 在 pH＝10 的条件下, 初始浓度约为 1.1 μmol•L^{-1} 的 TCAcAm 反应至 7 d 时, 其在水中的含量已无法检出(TCAcAm 浓度降为检测限以下). 综合考虑发现, pH＝5 时的 DCAcAm 和 TCAcAm 都较为稳定, 没有明显的水解现象, 对于无法立即测定的DCAcAm和TCAcA水样, 可将水样 pH 调至 5 左右, 以便保存.

同样由图 2 可以看出, 在碱性环境中, DCAcAm 和 TCAcAm 水解反应符合一级反应动力学, 可以求得不同 pH 条件下水解速率常数 k_1, 结合 LFER 理论, 通过 Taft 方程(2), 可初步推出 MCAcAm, MBAcAm 和 DCAcAm 在碱性条件下的水解速率常数 k_1, 结果见表 1. 由表 1 可以看出, 随着 pH 值的增加, 5 种 HAcAm 的水解速率常数呈增大趋势; 而反应常数 ρ^*却逐渐降低, 即随着反应溶液碱性的增强, HAcAm 水解反应对取代基效应的敏感程度逐渐减弱, 反应过渡态电荷积累程度逐渐降低.

2.2 HAcAm 的氯化特征

通常消毒后的饮用水中余氯在 0.05～4.0 mg/L 之间[18], 本研究考察了饮用水中不同的余氯浓度(0.10～10 mg/L)对HAcAm稳定性的影响, 结果如图3所示. 由图3可以看出, 当水中余氯量≥0.5 mg/L时, DCAcAm 和 TCAcAm 的氯化反应皆符合一级反应动力学, 并且随着水中余氯含量的增加, DCAcAm 和 TCAcAm 的氯化反应速度加快; 在相同余氯含量条件下, DCAcAm 的氯化反应速率小于 TCAcAm.

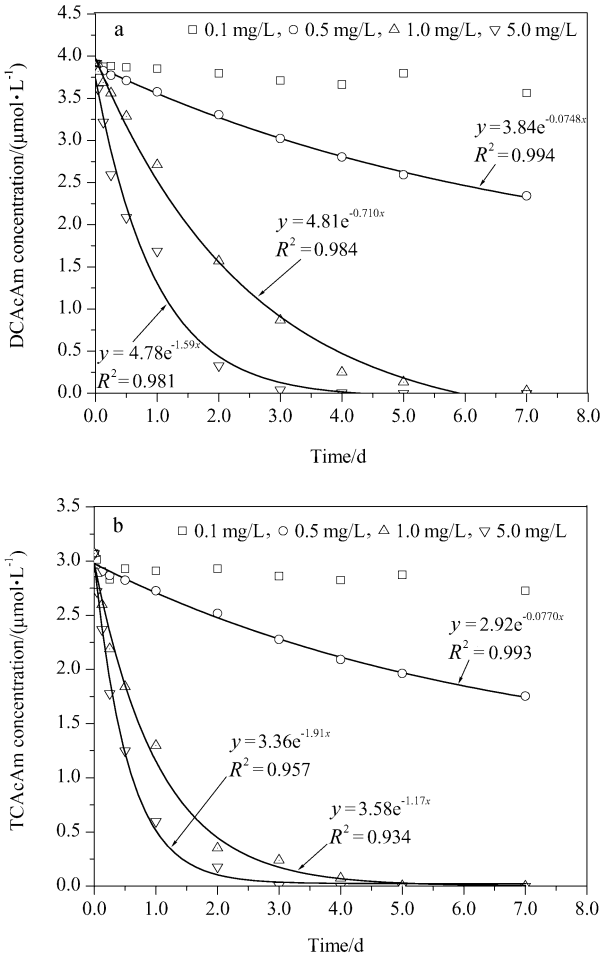


图 3 不同的加氯量条件下 HAcAm 氯化特性

Figure 3 Chlorination characteristic of HAcAm for different chlorine dosages

(a) DCAcAm chlorination, (b) TCAcAm chlorination

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

HAcAm 的氯化反应与水解反应相类似, 且 HOCl 过量, 同样可依据试验实际测得的 DCAcAm 和 TCAcAm 氯化反应速率常数 k_2, 结合 LFER 理论, 通过 Taft 方法初步求得其余三个 HAcAm 的氯化反应速率常数 k_2, 结果如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 同水解反应相同, 反应常数 $\rho^*>0$, 说明五种饮用水 N-DBP-HAcAm 对应的吸电取代基($\sigma^*>0$)对反应皆起促进作用, 且当加氯量为 0.1 mg/L 时反应常数 ρ^*最大, 即在该氯投加量条件下 HAcAm 氯化反应对取代基效应的敏感性最强, 反应过渡态电荷积累程度最高.

2.3　HAcAm 水解和氯化产物分析

考虑到 TCAcAm 的水解和氯化反应活性高于 DCAcAm, 本研究选取 TCAcAm 进行水解和氯化反应产物分析, 水解反应在 pH=10 条件下进行, 氯化反应中氯的投加量为 10 mg/L. 如图 4a 所示, 碱性条件下 TCAcAm 水解过程中的中间过渡产物很不稳定, TCAcAm 水解后随即便生成 TCAA; 随着反应时间的推移, TCAcAm 和 TCAA 物质的量总和基本保持稳定. 由图 4b 可以看出, TCAcAm 氯化反应至第 4 d 时, 其浓度已降至检测限以下. 在 0～3 d 的氯化反应过程中, TCAcAm 在水中的含量快速减少, 而 TCAA 的浓度则缓慢增加, 并且在剩余的 4 d 反应时间里仍然呈缓慢增加的趋势, 因而在 0～7 d 的反应过程中, TCAcAm 和 TCAA 物质的量总和呈先快速减少后缓慢增加的趋势, 在 2～3 d 的反应时间内, TCAcAm 和 TCAA 物质的量总和达到最小程度.

TCAcAm 氯化反应时的初始浓度为 3.08 μmol•L^{-1}, 图 4b 所示“3.08 μmol•L^{-1}-TCAcAm-TCAA”可用于表征 TCAcAm 氯化反应过程中, TCAA 之外的其它产物的生成量, 可以发现, TCAcAm 氯化生成的其它产物量呈先增加后减少的变化趋势. TCAcAm 所带有的 CCl_3 基团反应活性较低[19], HOCl 与 TCAcAm 反应初期, HOCl 上的 Cl^+将会转移到 TCAcAm 的氮原子上[20], 进而将氮原子上的氢取代[21], 生成 Cl-N-TCAcAm (图 5), 该步反应较迅速, 类似反应的表观反应速率常数在 10^7～10^8 L•moL^{-1}•s^{-1} 之间[22]. 产生上述图 4b 所示现象的主要原因可能是 Cl-N-TCAcAm 较为稳定, 从而影响进一步反应生成 TCAA 的速率. 当 HOCl 浓度较高时, 可以进一步与 Cl-N-TCAcAm 发生亲核加成反应, 即亲核的 OCl^- 进攻亲电的羰基碳, 羰基双键打开, 形成如图 5 所示

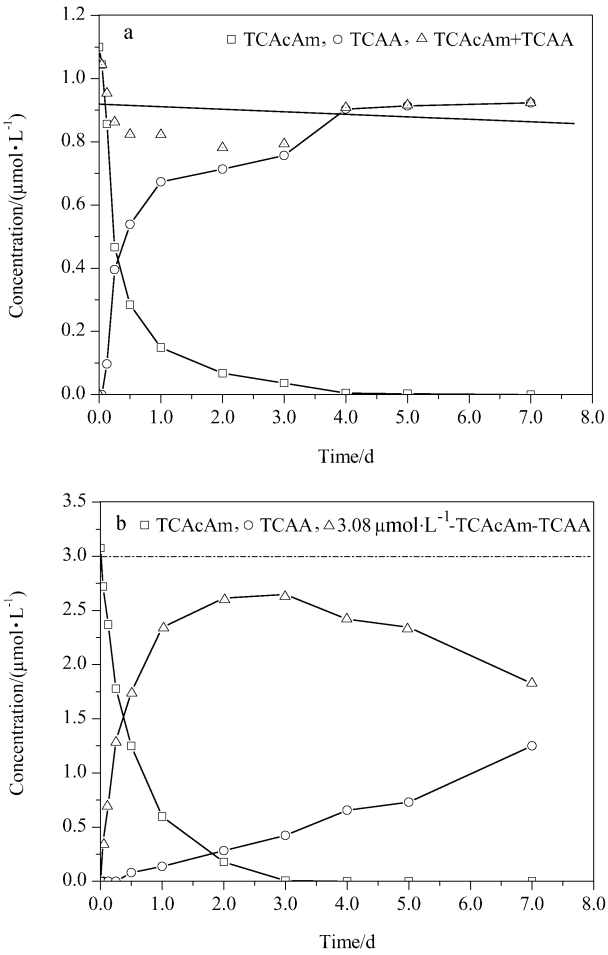


图 4　TAcAm 水解和氯化产物 TCAA 的生成

Figure 4　Hydrolysis of TCAcAm and formation of TCAA

(a) TCAcAm hydrolysis, (b) TCAcAm chlorination

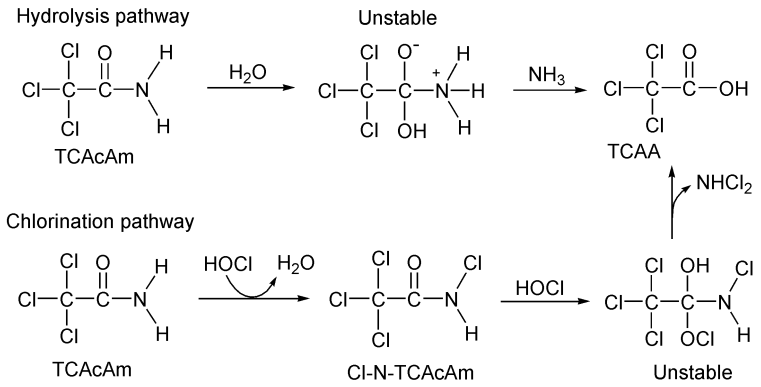


图 5　TCAcAm 水解和氯化反应路径

Figure 5　Reaction pathways of TCAcAm hydrolysis and chlorination

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的氯化中间过渡产物, 该产物相对 Cl-N-TCAcAm 很不稳定, 迅速分解为 TCAA 和 $NHCl_2$.

3 结论

DCAcAm和TCAcAm在碱性条件下水解较为迅速, 酸性条件下较为稳定, 对于无法立即测定的水样, 需将水样pH调至5左右保存. 饮用水消毒过程中, 加氯量的提高会增加THM和HAA的浓度, 同时可能会缩减毒性更强的HAcAm等N-DBP在饮用水中的含量, 因此, 需要综合考虑消毒效果、各种 DBP 浓度和毒理性质等因素来判定氯的投加量. TCAcAm 通过自身水解或氯化可以生成 TCAA, 因此在考察 TCAA 的去除工艺时, 需要同时考察该工艺对TCAcAm的去除效果, 以防止TCAA经 TCAcAm 的水解或氯化再生.

References

1 Bellar, T. A.; Lichtenberg, J. J.; Kroner, R. C. *J. Am. Water Works Assoc.* **1974**, *66*, 703.

2 *National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform*, *Carcinogenesis Program*, Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, Maryland, **1976**.

3 Chu, W.-H.; Gao, N.-Y. *Chemistry* **2009**, *72*, 388 (in Chinese).
(楚文海, 高乃云, 化学通报, **2009**, *72*, 388.)

4 Chen, W.; Gan, N.-Q.; Song, L.-R. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 142 (in Chinese).
(陈伟, 甘南琴, 宋立荣, 化学学报, **2004**, *62*, 142.)

5 Chu, W.-H.; Gao, N.-Y.; Li, Q.-S. *China Environ. Sci.* **2008**, *28*, 507 (in Chinese).
(楚文海, 高乃云, 李青松, 中国环境科学, **2008**, *28*, 507.)

6 Zhao, L.; Zhao, Y.; Han, J.; Song, L.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2001 (in Chinese).
(赵莉, 赵毅, 韩静, 宋立琴, 化学学报, **2008**, *66*, 2001.)

7 Li, W.-Y.; Li, F.-S.; Gao, N.-Y. *China Water Wastewater* **2004**, *20*, 104 (in Chinese).
(李伟英, 李富胜, 高乃云, 中国给水排水, **2004**, *20*, 104.)

8 US EPA (US Environmental Protection Agency) *National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule*, Federal Register, **2006**, *71*, 387.

9 Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Richardson, S. D.; Fansano, F.; Buettner, K. M.; Woo, Y. T.; Mckague, A. B.; Wagner, E. D. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 955.

10 Krasner, S. W.; Weibnerg, H. S.; Richardson, S. D.; Pastor, S. J.; Chinn, R.; Sclimenti, M. J.; Onstad, G. D.; Thruston, A. D. Jr. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7175.

11 Chu, W.-H.; Gao, N.-Y. *Chin. J. Anal. Chem.* **2009**, *37*, 103 (in Chinese).
(楚文海, 高乃云, 分析化学, *37*, 103.)

12 US EPA *Determination of Haloacetic Acids in Drinking Water by Liquid–Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection*, National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, **1995**, Method 552.2.

13 Chu, W.-H.; Gao, N.-Y. *J. Tongji Univ.* (*Nat. Sci.*) **2009**, *37*, 1340 (in Chinese).
(楚文海, 高乃云, 同济大学学报(自然科学版), **2009**, *37*, 1340.)

14 Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.

15 Taft, R. W. In *Steric Effects in Organic Chemistry*, Ed.: Newman, M. S., Wiley, New York, **1956**, p. 556.

16 Lowry, T. H.; Schueller, R. K. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper and Row Publication, New York, **1987**, p. 152.

17 Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.

18 *Chinese Standards for Drinking Water Quality*, GB 5749-2006 (in Chinese).
(生活饮用水卫生标准, GB 5749-2006.)

19 Gai, J.-G.; Ren, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 1267 (in Chinese).
(盖景刚, 任译, 有机化学, **2004**, *24*, 1267.)

20 Jin, T.-S.; Wang, A.-Q.; Zhang, J.-S.; Zhao, R.-Q.; Liu, L.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1723 (in Chinese).
(靳通收, 王爱卿, 张建设, 赵瑞巧, 刘利宾, 有机化学, **2006**, *26*, 1723.)

21 Sheng, C.-J.; Li, Z.-F.; Yang, C.-J.; Lai, G.-Q.; Qiu, H.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 515 (in Chinese).
(盛春荠, 李志芳, 杨成军, 来国桥, 邱化玉, 有机化学, **2008**, *28*, 515.)

22 Abia, L.; Armesto, X. L.; Canle, L. M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 521.

(Y0812131 Ding, W.; Dong, H.)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net