

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021021801

顾允轩, 仇付国, 刘子奇, 等. 水中溴代消毒副产物的生成综述[J]. 环境化学, 2022, 41(6): 1934-1946.

GU Yunxuan, QIU Fuguo, LIU Ziqi, et al. Brominated disinfection by-products formation in water: A review[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (6): 1934-1946.

水中溴代消毒副产物的生成综述*

顾允轩^{1,2} 仇付国^{1**} 刘子奇^{1,2} 方怡蕾¹ 尚添顺¹ 张君枝¹
董慧峪^{2**} 强志民²

(1. 北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京, 100044;

2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 溴代消毒副产物 (Br-DBPs) 由于其高细胞毒性和基因毒性被广泛关注. 本文介绍了饮用水中多种已知 Br-DBPs (溴代甲烷、溴代乙酸、溴代乙腈、溴代乙酰胺、溴代硝基甲烷、溴代乙醛、溴代芳香族 DBPs) 的检出浓度、结构与毒性. 综述了常用消毒方式 (氯和氯胺消毒) 过程 Br-DBPs 的生成机理, 输配过程对 Br-DBPs 的生成影响. 此外, 还讨论了未知 Br-DBPs 的识别进展以及 Br⁻浓度、pH 值、温度、天然有机物等对 Br-DBPs 生成的影响. 由于海水入侵、地质结构变化等原因, 水源中的 Br⁻浓度升高会使 Br-DBPs 增多, 溴化物的去除能够有效控制 Br-DBPs. 本文为今后对 Br-DBPs 的种类、检测等研究提供了参考, 以更好地评估暴露在饮用水中的 Br-DBPs 的健康风险.

关键词 溴代消毒副产物, 饮用水消毒, 生成, 影响因素.

Brominated disinfection by-products formation in water: A review

GU Yunxuan^{1,2} QIU Fuguo^{1**} LIU Ziqi^{1,2} FANG Yilei¹ SHANG Tianshun¹
ZHANG Junzhi¹ DONG Huiyu^{2**} QIANG Zhimin²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract Brominated disinfection by-products (Br-DBPs) have attracted increased attention because of their high cytotoxicities and genotoxicities. This review introduced the concentration ranges and toxicities of known Br-DBPs in drinking water including bromo-methane, bromo-acetic acid, bromo-acetonitrile, bromo-acetamide, bromo-nitromethane, bromo-acetaldehyde, and bromo-aromatic DBPs. The mechanisms of Br-DBPs formation in the widely used disinfection processes (chlorination and chloramination), and Br-DBPs formation process in the distribution system were reviewed. In addition, the identification of unknown Br-DBPs and the factors (e.g., Br⁻ concentration, pH, temperature, natural organic matter, etc.) affecting the formation of Br-DBPs were also discussed. Due to seawater invasion and geological structural changes, increasing Br⁻ concentration

2021 年 2 月 18 日收稿(Received: February 18, 2021).

* 国家自然科学基金 (51878648, 52070184), 国家重点研发计划 (2019YFD1100100) 和北京建筑大学实培项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51878648, 52070184), National Key Research and Development Program of China (2019YFD1100100) and Beijing University of Civil Engineering and Architecture.

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 13366839519, E-mail: qiufuguo@bucea.edu.cn; Tel: 15010335382,
E-mail: hydong@rcees.ac.cn

in the water source has led to growing Br-DBPs formation. Thus, Br⁻ removal provides an effective way to control Br-DBPs formation. It is expected to provide a summary for the types and detection of Br-DBPs to better assess the health risks of Br-DBPs in drinking water.

Keywords brominated disinfection by-products, drinking water disinfection, formation, influencing factors.

饮用水消毒是公共卫生安全的保障. 然而, 在消毒过程中消毒剂会与原水中的天然有机物 (NOM)、污染物、溴/碘化合物等生成消毒副产物 (DBPs). DBPs 可以通过吸入、皮肤接触以及食用含 DBPs 的水和食物等进入人体, 对人体健康有着严重的危害. 自 1974 年第一次检测出氯仿以来, DBPs 已引起国内外学者的广泛关注, 当前已有 700 多种 DBPs 于饮用水中被检出^[1].

在世界范围内, 海水中溴储量占地球总溴储量的 99%, 平均浓度约为 65 mg·L⁻¹. 溴通过海水入侵、地质结构变化等自然过程进入地表水和地下水^[2]. 美国和加拿大 23 个城市水源 Br⁻浓度在 2.4—1120.0 μg·L⁻¹, 在以色列和澳大利亚主要水源中的 Br⁻浓度高达 2000.0 μg·L⁻¹ 和 4000.0 μg·L⁻¹^[3]. 我国东部地区 Br⁻浓度在 22.0—233.0 μg·L⁻¹^[4]. 杨永亮等^[5]对辽宁省西部和沈阳地区河水及地下水进行溴化物含量检测, 地表水和地下水平均 Br⁻浓度分别为 180 μg·L⁻¹ 和 1584 μg·L⁻¹. 除自然条件外, 溴还会通过燃煤电厂、常规油气开采、工业排放、水力压裂、电子产品回收等人为活动排放至原水中. 例如, 燃煤电厂在其湿式洗涤器中加入溴, 以减少汞排放, 该过程导致排放到地表水中的电厂废水中的 Br⁻浓度高达 50 mg·L⁻¹; 水力压裂产生的废水中含有的 Br⁻浓度高达 60 mg·L⁻¹^[6]. 当水厂原水中含有 Br⁻时, 经饮用水消毒后溴代消毒副产物 (Br-DBPs) 的生成会增加^[7], 研究表明, 其细胞和遗传毒性要高于同系氯代消毒副产物 (Cl-DBPs)^[8-9], 并且与出生缺陷率呈正相关关系^[10-11].

目前, 我国的饮用水水质标准仅对三溴甲烷 (TBM)、一氯二溴甲烷 (CDBM)、二氯一溴甲烷 (DCBM) 等 3 种 THMs 以及二溴乙腈 (DBAN) 和溴酸盐 (BrO₃⁻) 做了相关规定. 美国环境保护署 (USEPA) 除此之外还对一溴乙酸 (MBAA) 和二溴乙酸 (DBAA) 两种卤乙酸 (HAAs) 进行监管. Br⁻含量、加氯量、pH 值、温度、DOC 等与 Br-DBPs 的生成有着紧密的联系. 本文总结了已知的 Br-DBPs 种类、存在情况、影响因素和未知的 Br-DBPs 的识别进展, 以为水中 Br-DBPs 的生成控制提供参考.

1 溴代消毒副产物的已知种类、浓度和毒性 (Known species, concentration and toxicity of Br-DBPs)

目前已知的 Br-DBPs 可分为八大类, 如表 1—5 所示. 饮用水中的 Br-DBPs 浓度多在 ng·L⁻¹ 至 μg·L⁻¹ 水平, 其中 Br-THMs 的检出率较高. 尽管 Br-DBPs 浓度通常低于 Cl-DBPs 浓度, 但它们具有更高的细胞毒性和遗传毒性 (图 1)^[12].

1.1 溴代甲烷

Br-THMs 是在饮用水检出最多的 Br-DBPs, TBM 和二溴一氯甲烷 (DBCM) 约占饮用水总 THMs 的 20%. Dobaradaran 等^[13]对伊朗布什尔省某些水厂出水的 THMs 浓度进行调查, TBM 的检出浓度为 29.5—47.7 μg·L⁻¹, DBCM 检出浓度为 21.1—38.5 μg·L⁻¹, 一溴二氯甲烷 (BDCM) 检出浓度为 12—25 μg·L⁻¹. Richardson 等^[7]对以色列的某些水厂进行检测, 经氯消毒、二氧化氯加氯胺消毒以及二氧化氯加氯消毒后 TBM 检出浓度为 19.50—61.00 μg·L⁻¹, DBCM 检出浓度在 1.90—9.39 μg·L⁻¹ 之间, BDCM 检出浓度在 0.20—0.64 μg·L⁻¹ 之间, 还发现当氯消毒时这 3 种 Br-THMs 年平均浓度最高. 我国饮用水中也普遍检测出了 Br-THMs, 刘晓琳等^[14]对江苏某水厂的 DBPs 进行检测, 氯消毒后城市管网中 Br-THMs 浓度高达 50.18 μg·L⁻¹, 占总 THMs 的 57.27%. 王姗姗^[15]对辽宁省 6 座城市饮用水中的 THMs 进行检测, DBCM、BDCM 和 TBM 检出率分别为 75.6%、67.8%、35.6%.

世界卫生组织 (WHO) 在 2011 年修订的第四版《饮用水水质准则》中规定 BDCM、DBCM、TBM 的浓度不得高于 60、100、100 μg·L⁻¹. 国际癌症研究机构 (IARC) 将 BDCM 列为 2B 组 (可能对人类致癌), DBCM 和 TBM 为第 3 组 (不能按其对人类的致癌性进行分组). BDCM 具有致癌性, 最新的核苷三磷酸 (NTP) 生物测试还表明 BDCM 可能对生育造成影响 (增加自发性流产或死胎的风险).

表 1 已知溴代甲烷类消毒副产物种类与检出浓度
Table 1 Known Br-THMs species and their detection levels

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane		12.00—25.00(伊朗)	[12]
	BDCM		0.29—13.00(中国)	[13]
二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane		21.10—38.50(伊朗)	[12]
	DBCM		1.59—26.80(中国)	[13]
三溴甲烷	Bromoform		29.50—47.70(伊朗)	[12]
	TBM		ND—7.56(中国)	[13]

注: ND 未检出,not detected.

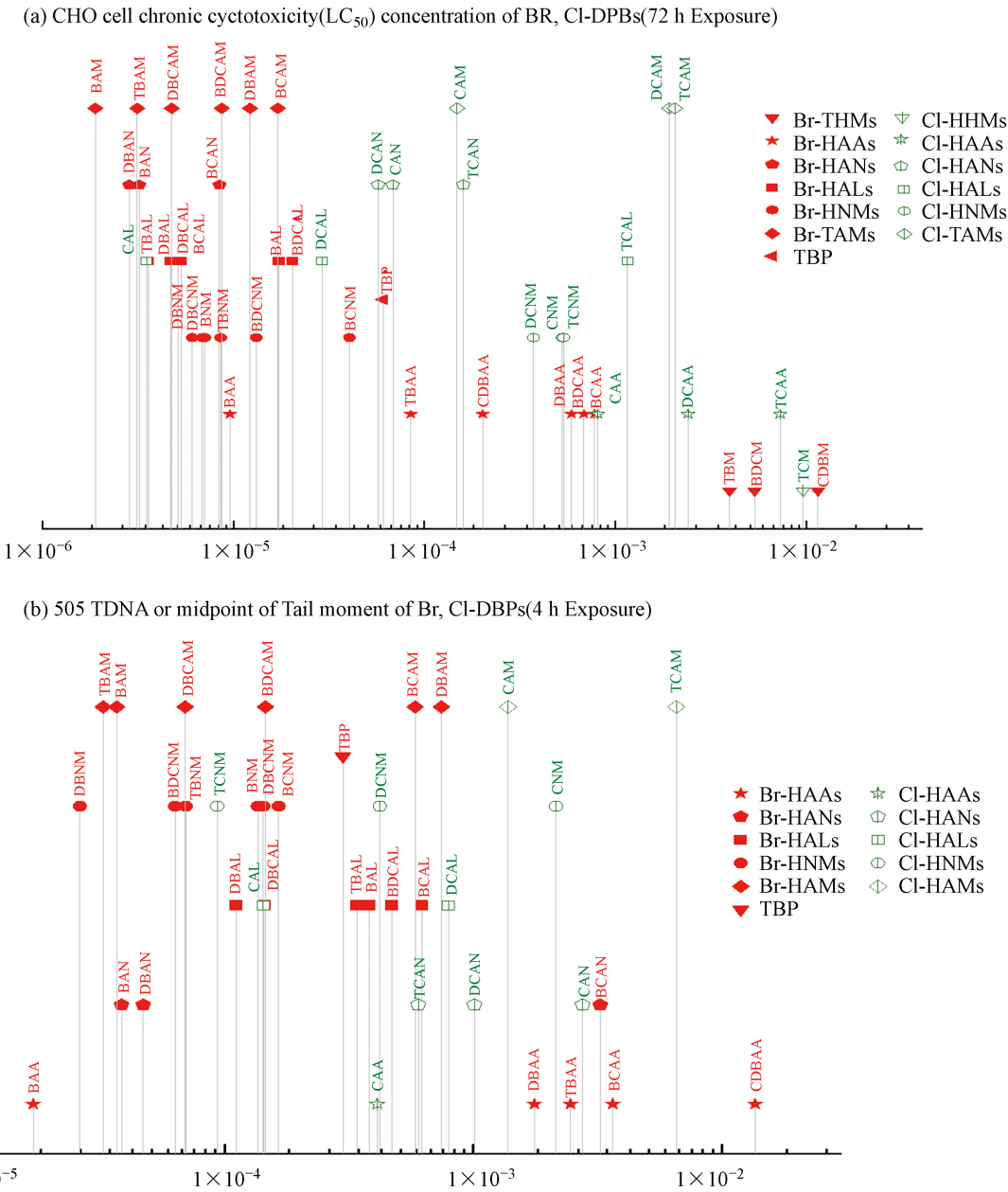


图 1 (a)Br, Cl-DBPs 对中国仓鼠卵巢细胞(CHO)的慢性细胞毒性^[12], (b)Br, Cl-DBPs 的遗传毒性分析^[12]

Fig.1 (a)CHO cell chronic cytotoxicity concentration of Br, Cl-DBPs, (b)CHO cell genotoxicity analyses of DBPs

1.2 溴代乙酸

溴代乙酸(Br-HAAs)是 Br-DBPs 中非常重要的一类. 以色列在高溴(Br⁻浓度为 2 mg·L⁻¹)饮用水中检测出二溴乙酸(DBAA)和溴氯乙酸(BCAA), 检出浓度为 12.00—38.70、1.00—3.90 μg·L⁻¹^[17](表 2).

孟丽苹等^[16] 对全国 34 个城市 117 家自来水厂出水中 9 种卤乙酸(HAAs)含量进行调查, BCAA 检出率可达 31.6%, 一溴二氯乙酸(BDCAA)、DBAA 和二溴一氯乙酸(DBCAA)检出率相对较低, 分别为 13.7%、10.3% 和 5.1%, 未检测出溴乙酸(BAA)和三溴乙酸(TBAA)。

Br-HAAs 中 BAA 最具细胞毒性和遗传毒性^[12]. 国内外目前并没有规定 Br-HAAs 的限值, 这是由于缺少包括亚慢性和慢性毒性、多代生殖毒性、标准的发育毒性和致癌性的相关数据。

表 2 已知溴代乙酸类消毒副产物种类与检出浓度
Table 2 Known Br-HAAs species and their detection levels

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
溴乙酸	Bromoacetic acid BAA		ND(以色列) 0.20—1.63(中国)	[7] [15]
二溴乙酸	Dibromoacetic acid DBAA		12.00—38.70(以色列) <0.37—5.0(中国)	[7] [15]
溴氯乙酸	Bromochloroacetic acid BCAA		1.00—3.90(以色列) <0.75—4.4(中国)	[7] [15]
三溴乙酸	Tribromoacetic acid TBAA		ND(以色列) 0.24—10.70(中国)	[7] [15]
二溴一氯乙酸	Dibromochloroacetic acid DBCAA		ND(以色列) <0.95—4.40(中国)	[7] [15]
一溴二氯乙酸	Bromodichloroacetic acid BDCAA		ND(以色列) 0.98—3.80(中国)	[7] [15]

注: ND 未检出. not detected.

1.3 含氮溴代消毒副产物(溴代乙腈、溴代乙酰胺、溴代硝基甲烷和溴代吡咯)

溴代乙腈(Br-HANs)、溴代乙酰胺(Br-HAMs)、溴代硝基甲烷(Br-HNMs)和溴代吡咯(TBP)是毒性很强的含氮消毒副产物(N-DBPs). 相关研究表明(表 3), 饮用水中普遍检测出了 Br-HANs^[17-18]. Ding 等^[17] 对中国 31 个城市 70 家水厂的 DBPs 进行检测发现, 溴乙腈(BAN)、溴氯乙腈(BCAN)、二溴乙腈(DBAN)的检出频率分别为 56%、40%、8%. 美国水行业协会(AWWA)调查美国 500 家大型水厂发现, 出厂水中 BCAN 和 DBAN 浓度范围在 0.5—40.0 μg·L⁻¹. 目前,《饮用水水质准则》(2011)中只规定了 DBAN 准则值为 70 μg·L⁻¹.

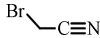
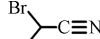
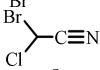
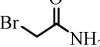
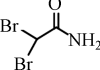
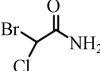
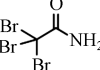
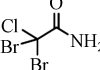
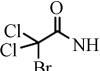
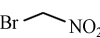
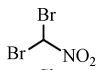
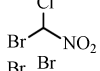
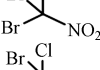
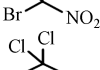
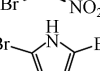
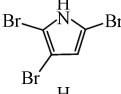
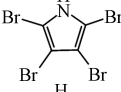
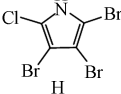
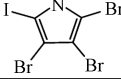
目前国内已有许多学者对饮用水中 Br-HAMs 进行了检测^[19-21]. Br-HANs 在水解和降解过程中会生成 Br-HAMs, 且氯化程度越高, Br-HANs 水解程度越大^[22]. Br-HAMs 有独立的形成机理, 腐殖质已被证明是其有效的前体物. 尽管 Br-HANs 和 Br-HAMs 浓度较某些碳基 Br-DBPs(如 Br-THMs、Br-HAAs)低, 但毒性更强. 在所有已知的 Br-DBPs 中, Br-HAMs 细胞毒性最强, 遗传毒性仅次于 Br-HANs^[23]. BCAN 在细菌检测中具有致突变性.

1991 年, 第一种被发现的溴代硝基甲烷(Br-HNMs)是三溴硝基甲烷(TBNM), 当时被检测到的浓度约为 2 μg·L⁻¹^[24]. 虽然大多数 Br-HNMs 在消毒(氯和氯胺消毒)过的饮用水中(不含臭氧)也有发现^[25-26], 但含量较臭氧消毒后的低得多, 这表明臭氧可以促进 Br-HNMs 生成^[24]. Br-HNMs 是毒性很高的哺乳动物细胞毒素和基因毒素, Plewa 等^[12] 的研究表明 Br-HNMs 的半数致死浓度(LC₅₀)在 10⁻⁵ mg·L⁻¹ 左右.

溴代吡咯, 2, 3, 5-三溴吡咯(TBP)在 2003 年首次作为饮用水 DBPs 被发现^[7]. THMs 和 HAAs 的主要前驱物是黄腐酸, 而 TBP 主要由腐殖酸形成. 它的细胞毒性是受监管的 DBAA 的 8 倍, 是中华仓鼠卵巢细胞(CHO)细胞中 DNA 损伤的有效诱导剂^[9]. Yang 等^[27] 在氯化的盐水废水中检测并鉴定出一组卤代吡咯, 包括四溴吡咯、三溴氯吡咯、三溴碘吡咯和三溴吡咯, 其中以四溴吡咯为主.

表 3 已知含氮溴代消毒副产物种类与检出浓度

Table 3 Known nitrogenous brominated DBPs species and their detection levels

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
溴乙腈	Bromoacetonitrile BAN		ND—0.15(中国)	[17]
二溴乙腈	Dibromoacetonitrile DBAN		ND—0.87(中国) ND—1.90(中国)	[17] [18]
溴氯乙腈	Bromochloroacetonitrile BCAN		ND(中国) ND—1.56(中国)	[17] [18]
溴乙酰胺	Bromoacetamide BAM		ND—1.92(中国)	[20]
二溴乙酰胺	Dibromoacetamide DBAM		ND—0.76(中国) 0.35—1.25(中国)	[20] [21]
溴氯乙酰胺	Bromochloroacetamide BCAM		ND—1.34(中国) 0.22—1.32(中国)	[20] [21]
三溴乙酰胺	Tribromoacetamide TBAM		ND—0.15(中国) ND—0.56(中国)	[20] [21]
二溴一氯乙酰胺	Dibromochloroacetamide DBCAM		ND—0.22(中国) 0.34—0.50(中国)	[20] [21]
一溴二氯乙酰胺	Bromodichloroacetamide BDCAM		ND—0.80(中国) 0.04—0.25(中国)	[20] [21]
溴硝基甲烷	Bromonitromethane BNM		ND—0.30(美国) ND(中国)	[25] [26]
二溴硝基甲烷	Dibromonitromethane DBNM		ND—0.50(美国) ND(中国)	[25] [26]
溴氯硝基甲烷	Bromochloronitromethane BCNM		ND—3.00(美国) ND(中国)	[25] [26]
三溴硝基甲烷	Tribromonitromethane TBNM		ND—5.00(美国) ND(中国)	[25] [26]
二溴一氯硝基甲烷	Dibromochloronitromethane DBCNM		ND—3.00(美国) ND—0.30(中国)	[25] [26]
一氯二溴硝基甲烷	Bromodichloronitromethane BDCNM		ND—3.00(美国) 0.10—0.90(中国)	[25] [26]
2, 3, 5-三溴吡咯	2, 3, 5-Tribromopyrrole 2, 3, 5-TBP		—	[27]
四溴吡咯	Tetrabromopyrrole		—	[27]
三溴氯吡咯	Tribromochloropyrrole		—	[27]
三溴碘吡咯	Tribromoiodopyrrole		—	[27]

注: ND 未检出.not detected; —, 暂无相关数据. No data available at this time.

1.4 芳香族溴代消毒副产物

有研究表明, 没食子酸(gallic acid, 3, 4, 5-三羟基苯甲酸)是水源水中普遍存在的多酚类化合物, 可作为一些极性苯酚类 Br-DBPs 的前驱物^[23]. Pan 等^[4] 对添加了没食子酸的模拟饮用水进行分析, 首次发现了 2, 6-二氯-4-溴苯酚、2, 6-二溴-4-氯苯酚、2, 4, 6-三溴苯酚、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲醛、3, 5-二溴-4-羟基苯甲醛、3-溴-5-氯-4-羟基苯甲酸、3, 5-二溴-4-羟基苯甲酸、3-溴-5-氯水杨酸、3, 5-二溴水杨酸等 9 种芳香族 Br-DBPs 的生成(表 4), 并对我国东部 8 个重点城市饮用水中上述副产物进行检测, 浓度范围如表 4 所示. 近年来, 已经有 33 种新型卤代苯酚类消毒副产物被鉴定^[28]. 这些芳香族 Br-DBPs 比脂肪族以及常规链状结构 DBPs 更具生长抑制性、发育毒性和慢性细胞毒性, 并且其还可以分解形成

Br-THMs 或(和)Br-HAAs.

表 4 已知芳香族溴代消毒副产物种类与检出浓度

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
2, 6-二氯-4-溴苯酚	2, 6-Dichloro-4-bromophenol		<1.10—72.50	[4]
2, 6-二溴-4-氯苯酚	2, 6-Dibromo-4-chlorophenol		<0.50—12.10	[4]
2, 4, 6-三溴苯酚	2, 4, 6-Tribromophenol		<2.60—56.90	[4]
3-溴-5-氯-4-羟基苯 甲醛	3-Bromo-5-chloro-4-hydroxybenzaldehyde		<0.70—61.40	[4]
3, 5-二溴-4-羟基苯 甲醛	3, 5-Dibromo-4-hydroxybenzaldehyde		<0.70—43.20	[4]
3-溴-5-氯-4-羟基苯 甲酸	3-Bromo-5-chloro-4-hydroxybenzoic acid		<1.90	[4]
3, 5-二溴-4-羟基苯 甲酸	3, 5-Dibromo-4-hydroxybenzoic acid		<3.20—12.50	[4]
3-溴-5-氯水杨酸	3-Bromo-5-chlorosalicylic acid		<0.50—35.30	[4]
3, 5-二溴水杨酸	3, 5-Dibromosalicylic acid		<0.70—75.90	[4]

1.5 溴代乙醛

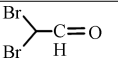
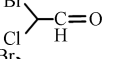
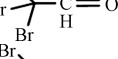
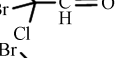
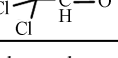
卤代醛(HALs)从质量浓度上看是饮用水中仅次于 THMs 和 HAAs 的第三大类 DBPs^[9]. 通过与其他 5 种 DBPs(包括 THM 和 HAA)对比总体细胞毒性和遗传毒性, 已有学者将 HALs 列为第二大类细胞毒性 DBPs^[29].

Plewa 等^[12]用 CHO 对已知 Br-DBPs 的细胞毒性进行检测, 研究发现三溴乙醛(TBAL)的 LC₅₀ 最低, 是 BAA 的一半, 比 Br-THMs 低 3 个数量级. Gao 等^[30]研究了加拿大两个大型饮用水处理厂的 HALs 浓度, 对 5 种溴代乙醛进行了检测, 由于原水溴含量较低, 所以未检出二溴乙醛(DBAL)与溴氯乙醛(BCAL), 二溴一氯乙醛(DBCAL)与一溴二氯乙醛(BDCAL)含量较高. 当由于盐水入侵而导致原水中溴化物含量较高时, 水厂出水中会存在更高水平的溴氯乙醛(BCAL)^[31]. 在美国对部分饮用水系统进行的一项研究发现, 原水中高浓度溴化物的含量(540 μg·L⁻¹)会导致 Br-HALs 的大量生成^[29](表 5).

表 5 已知溴代乙醛消毒副产物种类与检出浓度

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
溴乙醛	Bromoacetaldehyde BAL		<LOQ—1.50(美国)	[29]

续表 5

化合物 Compound	英文名称及缩写 Name and abbreviation	结构式 Structure	检出浓度/(ng·L ⁻¹) Detection concentration	参考文献 References
二溴乙醛	Dibromoacetaldehyde DBAL		<LOQ—3.20(美国) ND(加拿大)	[29] [30]
溴氯乙醛	Bromochloroacetaldehyde BCAL		<LOQ—2.30(美国) 0.07—0.23(加拿大)	[29] [30]
三溴乙醛	Tribromoacetaldehyde TBAL		ND—13.12(美国) ND(加拿大)	[29] [30]
二溴—氯乙醛	Dibromochloroacetaldehyde DBCAL		<LOQ—2.90(美国) 0.57—1.75(加拿大)	[29] [30]
一溴二氯乙醛	Bromodichloroacetaldehyde BDCAL		1.00—2.30(美国) 0.75—2.54(加拿大)	[29] [30]

注: LOQ 定量极限. limit of quantitation; ND 未检出. not detected

2 溴代消毒副产物的生成机理及影响因素(Formation mechanism and influencing factors of DBPs)

2.1 溴源

溴源是饮用水中形成 Br-DBPs 的先决条件. 自然界中的溴离子(Br⁻)、溴酸盐(BrO₃⁻)和溴化有机物是水厂原水的主要溴源. 原水中 Br⁻浓度是影响 Br-DBPs 生成的关键因素. 给水处理通常需要投加混凝剂去除溶解性有机碳(DOC), 但这个过程无法降低 Br⁻浓度, 而且会导致混凝出水中 Br⁻/DOC 增大, 更易形成 Br-DBPs [32]. Zhang 等[33] 研究发现当原水中溴化物浓度超过 100 μg·L⁻¹ 时, 溴代三卤甲烷(Br-THMs)是总三卤甲烷(THMs)的主要成分. 富含 Br⁻的原水在氯或氯胺消毒后, Br-DBPs 的生成量明显高于相同处理条件下低 Br⁻浓度的原水 [34]. 随着 Br⁻浓度的增加, Chang 等[35] 发现 THMs 和 HAAs 的形态逐渐由氯化物变为溴氯化物再到溴化物. 当原水中溴化物浓度低于 10 μg·L⁻¹ 时, Kolb 等[36] 检测出 Br-THMs 生成; 当溴化物浓度超过 100 μg·L⁻¹ 时, Br-THMs 是 THMs 的主体部分[33]. Zhou 等[37] 研究发现 HNMs 与 Br⁻浓度有显著的正相关关系, 与 THMs、HAAs、HANs 不同, 即使 Br⁻在低浓度范围, HNMs 的生成也会明显受到 Br⁻的影响.

2.2 Br-DBPs 在饮用水中的生成机理及影响因素

2.2.1 Br-DBPs 在饮用水中的生成机理

氯与氯胺消毒是自来水厂常用的两种消毒方式, 两者消毒过程中 Br-DBPs 生成的机理略有不同(图 2). 采用氯消毒时, 极性高分子 Br-DBPs 会迅速生成, 后分解为低分子 Br-DBPs. 与氯消毒不同的是, 氯胺消毒易形成芳香族和含氮的极性 Br-DBPs, 且会在水中积累.

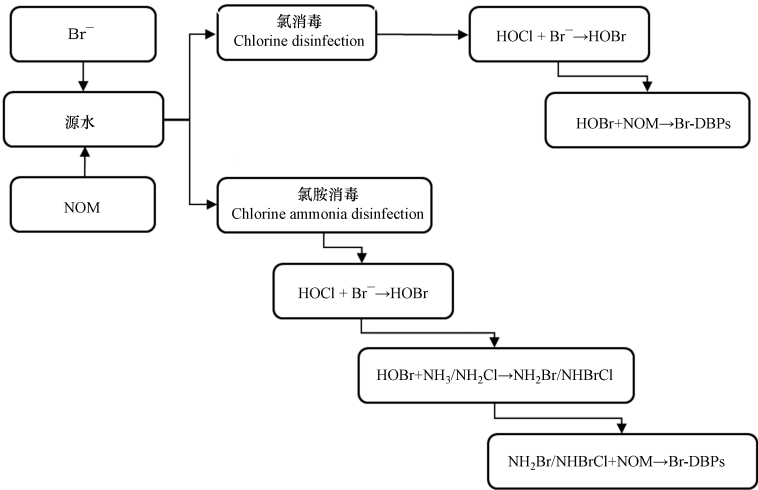


图 2 氯与氯胺消毒过程中 Br-DBPs 的生成机理

Fig.2 Formation mechanism of Br-DBPs in chlorine and chloramine disinfection process

天然水体中存在的 NOM 是 Br-DBPs 生成的主要前驱物, 具有胺、氨基酸、芳香族氨基酸、羧酸和苯酚等基团的 NOM, 均易与 Br⁻生成 Br-DBPs. 在氯和氯氨消毒过程中, 氧化剂次氯酸(HOCl)会结合

溴离子生成次溴酸(HOBr), HOBr 相较于 HOCl 反应活性更强^[38], 在氯胺消毒过程中, HOBr 会分别与胺和氯胺结合生成溴胺(NH₂Br)和溴氯胺(NHBrCl). NOM 包括能够与 HOBr、NH₂Br 以及 NHBrCl 发生快速反应的 NOM_{fast} 和缓慢反应的 NOM_{slow}, HOBr、NH₂Br 以及 NHBrCl 会结合 NOM_{fast} 生成 Br-DBPs 的中间产物(Br-DBPs_{int}), 之后 Br-DBPs_{int} 与 HOCl 反应生成 Cl-DBPs; NOM_{slow} 会与 HOBr、NH₂Br 以及 NHBrCl 反应直接生成 Br-DBPs^[39-40]. 主要化学反应式和速率常数如表 6.

表 6 饮用水氯和氯胺消毒生成溴代消毒副产物的反应方程式

消毒类型	反应式	速率常数
Disinfection type	Chemical equation	Rate constant
氯消毒	$\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$7.75 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{HOBr} + \text{NOM}_{\text{fast}} \rightarrow \text{Br-DBPs, int}$	$1.36 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{HOBr} + \text{NOM}_{\text{slow}} \rightarrow \text{Br-DBPs}$	$6.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{HOCl} + \text{Br-DBPs, int} \rightarrow \text{Cl-DBPs} + \text{Br}^-$	$6.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
氯胺消毒	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$	$3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	$\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$7.75 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{HOBr} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$5.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{HOBr} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHBrCl} + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{NH}_2\text{Br} + \text{NOM}_{\text{fast}} \rightarrow \text{Br-DBPs, int} + \text{NH}_3$	$1.0 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{NH}_2\text{Br} + \text{NOM}_{\text{slow}} \rightarrow \text{Br-DBPs} + \text{NH}_3$	$28 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{NHBrCl} + \text{NOM}_{\text{fast}} \rightarrow \text{Br-DBPs, int} + \text{NH}_2\text{Cl}$	$40 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$\text{NHBrCl} + \text{NOM}_{\text{slow}} \rightarrow \text{Br-DBPs} + \text{NH}_2\text{Cl}$	$1.6 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Br-DBPs 在管道的输配水过程中也有生成. 由于 pH 值的变化、溶解氧的存在, 以及微生物的繁殖, 管道会受到化学和生物腐蚀. 管道的腐蚀会导致管内壁结垢以及金属离子、金属氧化物向水中释放. 例如, 应用广泛的铸铁管道中存在铁单质、氧化铁、铁盐类氧化物等物质, 它们会与水中残留的 Br⁻、余氯、NOM、DBPs 等发生复合反应(氧化、还原、吸附、催化等), 这不仅会消耗水中的余氯, 还会进一步影响 Br-DBPs 的生成. 有研究表明, 铁质管道内水中的 THMs 含量会增加^[41-42], 而 HAAs 的形成会受到抑制^[43]. Hozalski 等^[44] 研究发现零价铁在供水系统对 HAAs 有一定的降解作用, TBAA 甚至可以完全脱卤为乙酸. Yang 等^[45] 发现铁离子的存在会降低 HANs 的生成.

当水体中存在铜离子(Cu²⁺)或铅离子(Pb²⁺)时, Zha 等^[46] 发现基于原电池原理的 Cu/Fe、Pb/Fe 的双金属系统, 在不同离子浓度和 pH 值下, 对 TBM 和 TBAA 均有不同程度的降解作用. 刘立超^[47] 的研究表明 Pb²⁺的存在会促进 Br-THMs 的生成. 另外, 含溴水中的钙离子、镁离子会成为催化剂共同促进 Br⁻与腐殖酸上官能团结合, 导致 Br-THMs 的增加^[48]. 金属氧化物对饮用水中的溴转化起催化作用, 而碘离子可以被金属氧化物氧化, 所以相比于金属氧化物对碘代消毒副产物的生成影响^[43], Br-DBPs 受到的影响不大. 除此之外, DBPs 的质量浓度还会随管线的延长呈上升趋势, 由此带来的健康风险也会随之增加^[49].

2.2.2 影响 Br-DBPs 生成的环境因子

当水体 pH 值上升时会导致 THMs 和 HNMs 的生成量增加, 同时 HAAs、HANs 的生成量会减少^[50]. 有学者指出, THMs 生成量增多是因为 pH 的升高增强了 DBPs 的水解(脱卤)^[51]. Sohn 等^[32] 研究发现当 pH 值由 6.5 增大到 8.5, Br-THM 与 THMs 之比上升, BrO₃⁻浓度也会增大, 但 pH 对 Br-HAAs 影响较小. 实际上, pH 值的变化, 更多是在影响 HOCl 与 HOBr 的形态变化. pH 值低时, HOCl 的氧化性强, 更易生成 HOBr, 反之, HOBr 生成量少便会降低 Br-DBPs 的生成^[52].

饮用水加热过程可影响 Br-DBPs 的生成. Pan 等^[4] 发现煮沸后大多数的极性 Br-DBPs 都是不稳定的. 沸腾 5 min 后, TBAA、DBCAA 和 BDCAA 分别减少了 90.5%, 86.9% 和 79.6%, 热脱羧是这些非挥发性的 DBPs 煮沸后分解的原因. 但是, 煮沸会导致自来水中一些极性 Br-DBPs 的积累, 包括两种二卤

乙酸(DBAA 和 BCAA)以及 4 种芳香族极性 Br-DBPs(2, 4, 6-三溴酚、3, 5-二溴-4-羟基苯甲醛、3, 5-二溴水杨酸和 3, 5-二溴-4-羟基苯甲酸)。整体而言, 根据毒性检测结果表明, 煮沸会降低人类摄入 Br-DBPs 的风险。

NOM 是大多数水体内总有机碳(TOC)的主要成分, 也是 DBPs 的主要前驱物。根据水源地地质和生态环境的不同, NOM 有亲水和疏水两种性质, 亲水性不同, NOM 的分布也就随之不同, 进而会影响到饮用水中 DBPs 的分布。此外, 含溴原水中高浓度的有机物会增加 Br-DBPs 的生成量。混凝、沉淀、过滤是常规给水处理过程的基本工艺, 它能去除水中胶体和悬浮杂质, 降低水中 DOC 的含量。但是经过这些处理后水中 Br⁻浓度变化较小, 出水中 Br⁻/DOC 增大, 饮用水中会更易形成 Br-DBPs 而不是 Cl-DBPs^[32]。不同地域、季节原水中有机物的含量不同, 通常在亚热带、热带气候的南方以及降水量丰富的夏季, 有机物浓度会随之升高, 但是沿海城市由于枯水期的咸潮入侵现象, 大量溴化物进入地表水源, 这会导致饮用水中的 Br-HANs 的含量高于丰水期^[53]。

加氯量对含溴原水中 DBPs 的生成也有显著影响, 一般用 Br⁻/HOCl 的形式表示, Br⁻/HOCl 比例变化会调节 DBPs 的产物分布, 随着 Br⁻/HOCl 的升高会更易形成 Br-DBPs, 同时减少 Cl-DBPs 的生成量^[54]。

此外, 接触消毒剂的时间长短不同, 水中 Br-DBPs 的种类也会随之变化。随接触时间的延长, 氯消毒过程会使高分子量 Br-DBPs 在强氧化剂的作用下被破坏, 增加水中低分子量 Br-DBPs 的积累; 而氯胺消毒较为缓和, 高分子量 Br-DBPs 可以在长时间接触氧化剂的情况下在水中积累。

3 未知溴代消毒副产物的识别与总有机溴 (Identification of unknown DBPs and total organic bromine)

3.1 未知 Br-DBPs 识别

目前, 饮用水中有 50% 以上的 DBPs 仍未被定量检测^[1]。由于缺少分析标准品, 以及合适的检测方法, 所以对未知 DBPs 定量检测非常具有挑战性。

气相色谱(GC)是测定水中挥发性 DBPs 常用的方法, 常用的有液液萃取-气相色谱-电子捕获检测(LLE-GC/ECD)^[55-56]; 液液萃取-气相色谱-质谱法(LLE-GC/MS); 顶空-气相色谱-质谱法(HS-GC/MS)等^[57-59]。Nikolaou 等^[58]研究发现 LLE-GC/ECD 方法对 THMs、HANs 等 DBPs 的测定非常灵敏, 其次是 LLE-GC/MS。但是, GC/MS 只能捕获非极性、挥发性或半挥发性化合物, 除非使用衍生化作用(如卤代酸的甲基化和卤代醛的五氟苄基羟胺的衍生化作用)^[1]。因此 GC/MS 方法会丢失饮用水中的高极性、亲水性或非挥发性的 Br-DBPs。

非目标超高分辨率方法可以准确的测量离子的元素和同位素组成, 可以用于鉴定或进一步表征未知 Br-DBPs。傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)作为具有超高分辨率和质量准确度的非目标技术已被研究人员广泛用于对未知 DBPs 的鉴定^[60]。Zhang 等^[61]利用负离子电喷雾电离(ESI)FT-ICR-MS 表征饮用水中的 Br-DBPs, 共检测到 441 种一溴产物和 37 种二溴产物, 其中大多数都未曾报道过。Luek 等^[62]通过该技术以及同位素模拟和 MS-MS 碎片光谱鉴定并确认了多组水力压裂废水中的卤代有机化合物的分子式。

ESI 是一种软电离技术, 主要形成分子离子或假分子离子, 配合串联质谱形成碎片离子, 可以测量高极性和高分子量 DBPs(<1000 Da), 通常与液相色谱(LC)或超高效液相色谱(UPLC)结合使用^[1]。三重四极杆(QQQ)质谱仪在前体离子扫描(PIS)模式下可以鉴定 DBPs^[40], 将 PIS 设置 m/z 为 79/81, 便可以显示 Br-DBPs 的整个光谱^[3]。Pan 等^[63]利用超高效液相色谱/电喷雾电离三重四极杆质谱(UPLC/ESI-tqMS)鉴定出氯化饮用水中 11 种新型芳香族 Br-DBPs。

3.2 总有机溴

总有机卤素(TOX)代表水样品中所有氯化, 溴化和碘化的有机化合物。在饮用水处理中, TOX 通常用于衡量消毒后的饮用水中总卤代 DBPs 的含量。据报道, 在氯消毒的水中, 已知的 DBPs 仅占 TOX 的 16%–70%^[64-66], 而在氯胺消毒的水中, 只有不到 20% 的 TOX 是已知的 DBPs。因此, TOX 的测量既包括已知的 DBPs, 也包括尚未识别和表征的大部分 DBPs。对 TOX 的进一步分析可以为水行业 and

监管机构提供一种量化 DBPs 中不同卤素含量的方法。

有些研究者将 TOX 与离子色谱(IC)^[67]或电感耦合等离子质谱(ICP-MS)^[68]、UPLC/ESI-MS^[63]等联合起来,对具有异质性的各种卤化物进行定量分析^[69]。例如,总有机溴(TOBr)测定提供了未知 Br-DBPs 的替代量,因此在估算总 Br-DBPs 的程度及其风险方面起着重要作用^[1, 69]。Kristiana 等^[70]使用 TOX-IC 系统对原水预处理后含有中等程度的溴化物($346 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和极低的 DOC ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的水厂水进行检测,测得总溴回收率为 89%(消毒后的饮用水中的溴含量/经过预处理后的原水的溴含量)。Tan 等^[65]使用 TOX-IC 系统检测了原水经过处理后的水厂出水(Br^- 浓度 $754 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 浓度 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Br^- 浓度 $415 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 浓度 $3.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),观察到总溴回收率为 103%和 82%。

4 结论(Conclusion)

目前在许多国家的经过氯和氯胺消毒过后的饮用水中均检测到了不同浓度的 Br-DBPs,最重要的是,饮用水中的 Br-DBPs 给人类带来的健康风险远远高于 Cl-DBPs,因此,Br-DBPs 值得更多的关注与研究。 Br^- 浓度、pH 值、温度、NOM 含量以及与氧化剂接触时间都会影响 Br-DBPs 的生成,其中高浓度的 Br^- 是后续消毒处理过程生成更多 Br-DBPs 的关键。但是有关不同影响因素之间的相互作用的相关研究较少。

一些研究人员提出通过去除 Br-DBPs 的前驱物以及优化消毒方式来减少 Br-DBPs 的生成。但是有机前驱物的去除过程无法有效去除溴化物,反而会导致溴化物与溶解有机碳(DOC)的比率(Br/DOC)上升,在消毒处理后的水中会优先形成 Br-DBPs。因此,溴化物的去除显得尤为必要。通过强化混凝、活性炭吸附、阴离子交换树脂等工艺可以有效去除溴化物,为减少 Br-DBPs 的生成提供了有效途径。在今后对 Br-DBPs 生成机理探究的同时,研究者需要对未知的 Br-DBPs 进行进一步鉴别与量化,并对不同条件下饮用水的 DBPs 进行综合风险评估,切实保障饮用水安全,为大众身体健康筑下坚实的防线。

参考文献 (References)

- [1] DONG H Y, QIANG Z M, RICHARDSON S D. Formation of iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) in drinking water: Emerging concerns and current issues [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4): 896-905.
- [2] DAVIS S N, FABRYKA-MARTIN J T, WOLFSBERG L E. Variations of bromide in potable ground water in the United States [J]. *Ground Water*, 2010, 42(6): 902-909.
- [3] PAN Y, ZHANG X R, WAGNER E D, et al. Boiling of simulated tap water: Effect on polar brominated disinfection byproducts, halogen speciation, and cytotoxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 149-156.
- [4] PAN Y, WANG Y, LI A M, et al. Detection, formation and occurrence of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Water Research*, 2017, 112: 129-136.
- [5] 杨永亮, 刘巍, 刘晓端, 等. 辽宁省西部和沈阳地区河水及地下水中溴的分布与污染特征 [J]. *环境化学*, 2009, 28(6): 924-928.
YANG Y L, LIU W, LIU X D, et al. Distribution and contamination characteristics of bromine in surface water and ground water from the western Liaoning and Shenyang area [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(6): 924-928 (in Chinese).
- [6] KIDD J, BARRIOS A, APUL O, et al. Removal of bromide from surface water: Comparison between silver-impregnated graphene oxide and silver-impregnated powdered activated carbon [J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(9): 988-995.
- [7] RICHARDSON S D, THRUSTON A D, RAV-ACHA C, et al. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(17): 3782-3793.
- [8] RICHARDSON S D, FASANO F, ELLINGTON J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8330-8338.
- [9] 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/Reviews in Mutation Research*, 2007, 636(1-3): 178-242.
- [10] CHISHOLM K, COOK A, BOWER C, et al. Risk of birth defects in Australian communities with high levels of brominated disinfection by-products [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(9): 1267-1273.
- [11] 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]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2000, 57(2): 73-85.
- [12] PLEWA M J, WAGNER E D. Charting a new path to resolve the adverse health effects of DBPs [M]. Washington: American

- Chemical Society, 2015: 3-23
- [13] DOBARADARAN S, SHABANKAREH FARD E, TEKLE-RÖTTERING A, et al. Age-sex specific and cause-specific health risk and burden of disease induced by exposure to trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) from drinking water: An assessment in four urban communities of Bushehr Province, Iran, 2017 [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 109062.
- [14] 刘晓琳, 郑唯韡, 韦霄, 等. 江苏省某水厂含碳、含氮和碘系消毒副产物现况调查 [J]. *中华预防医学杂志*, 2012, 46(2): 133-138.
- LIU X L, ZHENG W W, WEI X, et al. Investigation on the levels of carbon-, nitrogen-, iodine-containing disinfection by-products in a water plant in Jiangsu Province, China [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2012, 46(2): 133-138(in Chinese).
- [15] 王姗姗. 辽宁省六城市出厂水中三卤甲烷类消毒副产物的调查 [C]//第十四届沈阳科学学术年会论文集(理工农医). 中共沈阳市委、沈阳市人民政府: 沈阳市科学技术协会, 2017: 677-681.
- WANG S S. Investigation of trihalomethanes disinfection by-products in six cities of Liaoning Province [C]// *Proceedings of the 14th Shenyang Science Annual Conference (Science, engineering, agriculture and medicine)*. Shenyang municipal Party committee and Shenyang Municipal People's Government: Shenyang Science and Technology Association, 2017: 677-681 (in Chinese).
- [16] 孟丽苹, 董兆敏, 胡建英. 全国自来水厂卤乙酸浓度调查、风险评估与标准建议 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(4): 721-726.
- MENG L P, DONG Z M, HU J Y. National survey and risk assessment of haloacetic acids in drinking water in China for reevaluation of the drinking water standards [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(4): 721-726(in Chinese).
- [17] DING H H, MENG L P, ZHANG H F, et al. Occurrence, profiling and prioritization of halogenated disinfection by-products in drinking water of China [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2013, 15(7): 1424-1429.
- [18] 董蕾, 王海燕, 蔡宏铨, 等. 我国六城市饮用水中含氮消毒副产物的现状调查 [J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(3): 232-235.
- DONG L, WANG H Y, CAI H Q, et al. Investigation on nitrogenous disinfection by-products in drinking water in six cities, China [J]. *Journal of Environment and Health*, 2016, 33(3): 232-235(in Chinese).
- [19] YU Y, RECKHOW D A. Formation and occurrence of N-chloro-2, 2-dichloroacetamide, a previously overlooked nitrogenous disinfection byproduct in chlorinated drinking waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1488-1497.
- [20] CHU W, GAO N, YIN D, et al. Trace determination of 13 haloacetamides in drinking water using liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization [J]. *Journal of chromatography A*, 2012, 1235: 178-181.
- [21] ZHOU R, XU Z, ZHU J, et al. Determination of 10 Haloacetamides in drinking water by gas chromatography with automated solid phase extraction [J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1150: 122191.
- [22] GLEZER V, HARRIS B, TAL N. Hydrolysis of haloacetamides: Linear free energy relationship, kinetics and products [J]. *Water Research*, 1999, 33(8): 1938-1948.
- [23] 王莹, 陈泽智, 李爱民, 等. 13种新型极性苯酚类氯/溴代消毒副产物的生成机理 [J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2089-2099.
- WANG Y, CHEN Z Z, LI A M, et al. Formation mechanism of 13 new polar phenolic chlorinated and brominated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2089-2099(in Chinese).
- [24] PLEWA M J, WAGNER E D, JAZWIERSKA P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 62-68.
- [25] 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.
- [26] HUANG F, RUAN M, YAN J, et al. An improved method for determining HNMs in drinking water [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2013, 13(5): 1257-1264.
- [27] YANG M T, ZHANG X R. Halopyrroles: A new group of highly toxic disinfection byproducts formed in chlorinated saline wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 11846-11852.
- [28] HUANG Y, LI H, ZHOU Q, et al. New phenolic halogenated disinfection byproducts in simulated chlorinated drinking water: Identification, decomposition, and control by ozone-activated carbon treatment [J]. *Water Research*, 2018, 146: 298-306.
- [29] JEONG C H, POSTIGO C, RICHARDSON S D, et al. Occurrence and comparative toxicity of haloacetaldehyde disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(23): 13749-13759.
- [30] GAO J N, PROULX F, RODRIGUEZ M J. Occurrence and spatio-temporal variability of halogenated acetaldehydes in full-scale drinking water systems [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133517.
- [31] WEINBERG H, KRASNER S, RICHARDSON S, et al. The occurrence of disinfection by-products (DBPs) of health concern in drinking water: Results of a nationwide DBP occurrence study [R]. U. S. EPA, Washington, D. C., 2002: EPA/600/R02/068.
- [32] SOHN J, AMY G, YOON Y. Bromide ion incorporation into brominated disinfection by-products [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 174(1/2/3/4): 265-277.
- [33] ZHANG J Z, YU J W, AN W, et al. Characterization of disinfection byproduct formation potential in 13 source waters in China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2011, 23(2): 183-188.
- [34] WINID, BOGUMILA. Bromine and water quality - Selected aspects and future perspectives [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 413-

435.

- [35] CHANG E E, LIN Y P, CHIANG P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1029-1034.
- [36] KOLB C, FRANCIS R A, VANBRIESEN J M. Disinfection byproduct regulatory compliance surrogates and bromide-associated risk [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, 58: 191-207.
- [37] ZHOU X L, ZHENG L L, CHEN S Y, et al. Factors influencing DBPs occurrence in tap water of Jinhua Region in Zhejiang Province, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 813-822.
- [38] CRIQUET J, RODRIGUEZ E M, ALLARD S, et al. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts: Electrophilic aromatic substitution and oxidation [J]. *Water Research*, 2015, 85: 476-486.
- [39] ZHAI H Y, ZHANG X R, ZHU X H, et al. Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: New polar species and overall kinetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 2579-2588.
- [40] ZHAI H Y, ZHANG X R. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2194-2201.
- [41] HASSAN K Z A, BOWER K C, MILLER C M. Iron oxide enhanced chlorine decay and disinfection by-product formation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(12): 1609-1616.
- [42] ROSSMAN L A, BROWN R A, SINGER P C. DBP formation kinetics in a simulated distribution system [J]. *Water Research*, 2001, 35(14): 3483-3489.
- [43] 樊陈锋, 朱志良, 刘绍刚. 金属离子对在饮用水氯化过程中形成消毒副产物的影响的研究进展 [J]. *化学通报*, 2011, 74(7): 612-616.
- FAN C F, ZHU Z L, LIU S G. Progress of the effect of metal ions on the formation of disinfection by-products during chlorination [J]. *Chemistry*, 2011, 74(7): 612-616 (in Chinese).
- [44] HOZALSKI R M, ZHANG L, ARNOLD W A. Reduction of haloacetic acids by Fe0: implications for treatment and fate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11): 2258-2263.
- [45] YANG X, GUO W, ZHANG X, et al. Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate [J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5856-5864.
- [46] ZHA X, MA L, LIU Y. Reductive dehalogenation of brominated disinfection byproducts by iron based bimetallic systems [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(20): 16323-16330.
- [47] 刘立超. 金属离子对饮用水氯化消毒副产物影响的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
- LIU L C. Effect of metal ions on chlorination disinfection by-products of drinking water [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [48] 王怡, 塔娜, 安乌云. 饮用水中三卤甲烷的生成机理与影响因素研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(4): 500-506.
- WANG Y, TA N, AN W Y. Research progress on the formation mechanism and influencing factors of trihalomethanes in drinking water [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, 42(4): 500-506 (in Chinese).
- [49] 陈梦杰, 张凤娥, 董良飞, 等. 供水管网中氯化消毒副产物健康风险评价 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(2): 46-49, 87.
- CHEN M J, ZHANG F E, DONG L F, et al. Health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in water distribution system [J]. *Journal of ChangZhou University (Natural Science Edition)*, 2016, 28(2): 46-49, 87 (in Chinese).
- [50] HUNG Y C, WATERS B W, YEMMIREDDY V K, et al. pH effect on the formation of THM and HAA disinfection byproducts and potential control strategies for food processing [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(12): 2914-2923.
- [51] LIU J Q, LI Y, JIANG J Y, et al. Effects of ascorbate and carbonate on the conversion and developmental toxicity of halogenated disinfection byproducts during boiling of tap water [J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126890.
- [52] 魏源源, 刘燕, 代瑞华. 饮用水消毒溴代副产物及其健康风险 [J]. *化学通报*, 2009, 72(12): 1051-1056.
- WEI Y Y, LIU Y, DAI R H. Brominated by-products of drinking water disinfection and their health risks [J]. *Chemistry Bulletin*, 2009, 72(12): 1051-1056 (in Chinese).
- [53] 朱有长, 刘敬雅, 赵尔格, 等. 饮用水消毒副产物比较分析与健康风险评估 [J]. *净水技术*, 2019, 38(5): 45-50.
- ZHU Y C, LIU J Y, ZHAO E G, et al. Comparative analysis and health risk assessment of disinfection by-products (DBPs) in drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(5): 45-50 (in Chinese).
- [54] ICHIHASHI K, TERANISHI K, ICHIMURA A. Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions [J]. *Water Research*, 1999, 33(2): 477-483.
- [55] SIMPSON K L, HAYES K P. Drinking water disinfection by-products: An Australian perspective [J]. *Water Research*, 1998, 32(5): 1522-1528.
- [56] NIKOLAOU A D, LEKKAS T D, KOSTOPOULOU M N, et al. Investigation of the behaviour of halo ketones in water samples [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5): 907-912.

- [57] 秦无双. 顶空气相色谱法测定自来水中6种卤代烃类消毒副产物残留 [J]. 分析仪器, 2020(2): 35-39.
QIN W S. Determination of six halogenated hydrocarbon disinfection by-products residues in tap water by headspace gas chromatography [J]. Analytical Instrumentation, 2020(2): 35-39(in Chinese).
- [58] NIKOLAOU A D, LEKKAS T D, GOLFINOPOULOS S K, et al. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water [J]. Talanta, 2002, 56(4): 717-726.
- [59] KUIVINEN J, JOHNSON H. Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography [J]. Water Research, 1999, 33(5): 1201-1208.
- [60] GONSIOR M, MITCHELMORE C, HEYES A, et al. Bromination of marine dissolved organic matter following full scale electrochemical ballast water disinfection [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(15): 9048-9055.
- [61] ZHANG H F, ZHANG Y H, SHI Q, et al. Characterization of unknown brominated disinfection byproducts during chlorination using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(6): 3112-3119.
- [62] LUEK J L, SCHMITT-KOPLIN P, MOUSER P J, et al. Halogenated organic compounds identified in hydraulic fracturing wastewaters using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(10): 5377-5385.
- [63] PAN Y, ZHANG X R. Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: Effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3): 1265-1273.
- [64] RICHARDSON S D, KIMURA S Y. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(1): 546-582.
- [65] TAN J, ALLARD S, GRUHLIK Y, et al. Impact of bromide on halogen incorporation into organic moieties in chlorinated drinking water treatment and distribution systems [J]. The Science of the Total Environment, 2016, 541: 1572-1580.
- [66] PRESSMAN J G, RICHARDSON S D, SPETH T F, et al. Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection byproduct mixtures health effects research: US EPA's four lab study [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7184-7192.
- [67] HUA G H, RECKHOW D A. Determination of TOCl, TOBr and TOI in drinking water by pyrolysis and off-line ion chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(2): 495-504.
- [68] YANG Y, KOMAKI Y, KIMURA S Y, et al. Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12362-12369.
- [69] KIMURA S Y, CUTHBERTSON A A, BYER J D, et al. The DBP exposome: Development of a new method to simultaneously quantify priority disinfection by-products and comprehensively identify unknowns [J]. Water Research, 2019, 148: 324-333.
- [70] KRISTIANA I, MCDONALD S, TAN J, et al. Analysis of halogen-specific TOX revisited: Method improvement and application [J]. Talanta, 2015, 139: 104-110.