

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.06.2015111203

付顺, 孙越. 碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1153-1163

FU Shun, SUN Yue. Formation mechanism and control measures of iodinated disinfection by-products in drinking water process[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1153-1163

碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施^{*}

付 顺 孙 越^{**}

(东南大学土木工程学院, 南京, 210096)

摘 要 碘代消毒副产物(I-DBPs)已经在越来越多的城市净水厂出水中被检出.I-DBPs 的生成是由于碘源(包括碘化物和碘代显影剂)、氧化剂、前体物质(主要是天然有机物)之间相互作用的结果.尽管从目前来看, I-DBPs 的浓度维持在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的数量级,但是相比氯代、溴代消毒副产物,其具有更强的细胞毒性和遗传毒性,因此研究影响 I-DBPs 生成的因素及其在净水工艺中行之有效的控制措施就显得尤为重要.对碘源、毒性特征、生成机制、控制措施进行了综述.

关键词 碘代消毒副产物, 碘源, 毒性特征, 生成机制, 控制措施.

Formation mechanism and control measures of iodinated disinfection by-products in drinking water process

FU Shun SUN Yue^{**}

(School of Civil Engineer Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract: Iodinated disinfection by-products (I-DBPs) have been detected in the effluents of an increasing number of drinking water treatment plants. I-DBPs are formed as a result of reactions among the sources of iodine (including iodide and iodinated X-ray contrast media), oxidants and precursors (mainly natural organic matter). Although the concentrations are at levels of $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nowadays, in terms of cytotoxicity and genotoxicity, I-DBPs are generally more toxic than chlorinated and brominated analogs. So it is especially significant to understand the comprehensive factors that influence I-DBPs formation and effective strategies to control I-DBPs generation in drinking water process. The source of indine, toxicity characteristics, formation mechanism and control measures of I-DBPs are summarized.

Keywords: Iodinated disinfection by-products, source of indine, toxicity characteristics, formation mechanism, control measures

20 世纪初,氯气在净水厂的投加使用,标志着消毒成为饮用水工艺中杀灭水传播病原体微生物、保障人类饮用水安全的重要措施^[1].1974 年,氯消毒饮用水中被检测出含有氯仿及其他三卤甲烷,引起了人们对消毒副产物(DBPs)的广泛关注^[2].超过 600 种 DBPs 已经在净水厂出水中得到确认^[3].美国环保总局(USEPA)将 11 种 DBPs(包括 4 种三卤甲烷、5 种卤乙酸、溴酸盐、亚氯酸盐)纳入饮用水标准^[4].尽管如此,仍有许多新兴消毒副产物并未得到系统性研究^[5].

2015 年 11 月 12 日收稿(Received: November 12, 2015).

^{*} 江苏省自然科学基金(BK20131287)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20131287).

^{**} 通讯联系人, Tel: 13851427371, Email: sycyseu@163.com

Corresponding author, Tel: 13851427371, Email: sycyseu@163.com

碘代消毒副产物(I-DBPs)是新兴消毒副产物的一种,关于它的研究始于20世纪80年代^[6].相比常规氯代、溴代DBPs,I-DBPs表现出更强的细胞毒性和遗传毒性^[7].在已经被确认碘代卤乙酸(I-HAAs)中,碘乙酸(IAA)的毒性是最强的,远远超过了常规DBPs^[8].同时,碘代三卤甲烷(尤其是碘仿)的存在,会造成饮用水臭和味的问题^[9].I-DBPs无疑给人类健康构成了巨大威胁,但至今却未被纳入饮用水标准当中.虽然已有学者对I-DBPs做了相关概述^[10-11],但随着研究进展的不断深入,其对碘源的认识过于片面,对I-DBPs的生成机制及其影响因素的认识亟需提高,对控制措施的总结不够全面且缺乏系统性.

本文在已有的基础上结合了最近几年的研究成果,针对I-DBPs从碘源、毒性特征、生成机制、控制措施等方面进行综述.

1 碘的来源

1.1 自然水体中的碘

在自然水体中,海水的含碘量是最高的,包括无机碘和有机碘.淡水环境中的碘含量相对较小,主要包括碘酸盐(IO_3^-)和碘离子(I^-)^[12],其中 I^- 被认为是生成I-DBPs的主要碘源^[13].Moran等^[14]对美国、加拿大、西欧等地区近40条河流调研发现, I^- 平均浓度维持在 $19.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最低为 $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高达到 $212\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度的差异主要受当地岩石类型、气候环境、灌溉方式等因素的影响.Richardson等^[7]通过对美国和加拿大的23座城市净水厂的原水检测分析,发现原水中 I^- 的浓度维持在 $0.13\text{--}104\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.对于存在海水入侵或者地质条件发生变化的地区,地表水及地下水中 I^- 的浓度一般较高,可以达到 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更高,这种现象在沿海城市中较为常见^[15].因此,人类活动和自然条件变化都会对淡水水体中 I^- 的浓度产生一定影响.

1.2 碘代X射线显影剂

碘代X射线显影剂(ICM),在医学界广泛用于软组织造影(比如器官,静脉,动脉等)^[16].它含有多 种惰性物质,静注后能很快从血浆扩散至细胞间隙,几乎不与体内蛋白结合,并且注射24 h以后,95%的ICM会通过泌尿和排泄排出体外^[17].全球每年对ICM的消耗量大约在 $3.5\times 10^6\text{ kg}$ ^[16].ICM具有较高的稳定性,在污水处理厂中不能完全被去除,具体进出水浓度情况可见表1.

表 1 ICM 在不同污水处理厂进水和出水中的浓度
Table 1 Concentrations of ICM found in the influents and effluents of different sewage treatment plants

化合物 Compounds	来源 Resource	进水浓度 Influent concentrations/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水浓度 Effluent concentrations/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 References
碘帕醇(Iopamidol)	城镇污水处理厂	1.347–1.627	0.763–0.861	[18]
	市政污水处理厂	35±3	16±3	[19]
	市政污水处理厂	4.3±0.9	4.7±1.0	[20]
碘普罗胺(Iopromide)	城镇污水处理厂	6.767–8.885	6.665–7.082	[18]
	市政污水处理厂	60±6	3.4	[19]
	市政污水处理厂	7.5±1.5	8.1±1.6	[20]
碘苯六醇(Iohexol)	城镇污水处理厂	4.523–5.420	3.357–3.461	[18]
	市政污水处理厂	18±2	1.2±0.1	[19]
	市政污水处理厂	—	—	—
碘美普尔(Iomeprol)	城镇污水处理厂	4.562–4.633	3.040–3.188	[18]
	市政污水处理厂	131±12	13±3	[19]
	市政污水处理厂	1.6±0.4	1.3±0.3	[20]
泛影酸盐(Diatrizoate)	城镇污水处理厂	3.819–4.672	2.807–2.820	[18]
	市政污水处理厂	—	—	—
	市政污水处理厂	3.3±0.7	4.1±0.8	[20]

污水处理厂较低的去除率,使得 ICM 最终进入地表水中.相关学者对莱茵河做了调查研究,具体 ICM 浓度情况见表 2.

表 2 ICM 在莱茵河中的浓度
Table 2 Concentrations of ICM found in Rhine River

化合物 Compounds	城市 City	浓度 Concentrations/(ng·L ⁻¹)	出版年份 Publication year	参考文献 References
碘帕醇(Iopamidol)	Mainz	160±48	2010	[21]
	Koblenz	90 -208	2011	[19]
	Basel	47 -286	2014	[22]
碘普罗胺(Iopromide)	—	—	—	[21]
	Koblenz	37 -94	2011	[19]
	Basel	69 -240	2014	[22]
碘苯六醇(Iohexol)	Mainz	43±5	2010	[21]
	Koblenz	13 -48.5	2011	[19]
	Basel	15 -56	2014	[22]
碘美普尔(Iomeprol)	Mainz	150±28	2010	[21]
	Koblenz	78 -178	2011	[19]
	Basel	66 -385	2014	[22]
泛影酸盐(Diatrizoate)	—	—	—	—
	—	—	—	—
	Basel	20 -47	2014	[22]

当 ICM 进入净水厂,即使是臭氧氧化也只能将大约 35%—55%非离子态的 ICM 和不到 20%离子态的 ICM 氧化去除^[23].Kormos 等^[19]对德国某净水厂水样分析,其中碘帕醇、碘普罗胺、碘苯六醇、碘美普尔的平均浓度分别达到了 270、21、8、120 ng·L⁻¹.虽然 ICM 对人体没有危害,但却是净水厂消毒过程中生成 I-DBPs 的重要碘源^[24].据调查,美国和加拿大的某些城市净水厂进水中碘化物含量低于 0.13 μg·L⁻¹或几乎检测不到,但出水中 I-THMs 与 I-HAAs 的浓度之和却达到了 0.29—2.57 μg·L⁻¹^[7].随后,Duirk 等^[24]从中选取 10 座城市对其净水厂原水采样分析,检测出 4 种 ICM 物质:碘帕醇、碘普罗胺、碘苯六醇、泛影酸盐;其中碘帕醇是最常被检出的物质,最高浓度值达到了 2.7 μg·L⁻¹,ICM 物质的存在为 I-DBPs 的生成提供了碘源.目前为止,碘帕醇是 ICM 中生成 I-DBPs 最主要的碘源^[24].

2 I-DBPs 的分类、含量以及检测方法

2.1 I-DBPs 的分类

I-DBPs 主要包括碘代三卤甲烷(I-THMs)和碘代卤乙酸(I-HAAs)、碘代酰胺类、碘代乙腈类、碘酸盐、芳香族类 I-DBPs 等^[25-28].目前为止,在净水厂出水中得到确认的有 6 种 I-THMs,包括二溴一碘甲烷、碘仿、一氯二碘甲烷、一溴二碘甲烷、一氯一溴一碘甲烷、二氯一碘甲烷,5 种 I-HAAs,包括碘乙酸、(E)-2-碘-3-甲基丁烯二酸、(E)-3-溴-3-碘丙烯酸、溴碘乙酸、(Z)-3-溴-3-碘丙烯酸^[25],溴碘乙酰胺^[26]、碘乙腈^[27]等.另外,Yang 等^[28]对处理含卤高盐废水的污水厂二级出水研究分析,发现当 Cl₂的投加量为 6 mg·L⁻¹时,检测到 2,6-二碘-4-对硝基苯酚、2,4,6-三碘苯酚的存在,而当 Cl₂的投加量超过 10 mg·L⁻¹时,却检测不到上述两种物质;这主要是因为当 Cl₂的投加量较低时,Cl₂与原水中的氨氮反应生成了一氯胺.对于氯胺消毒,出水中 I-DBPs 的浓度普遍高于采用其他消毒方式的出水浓度^[13,28].

2.2 I-DBPs 的含量

据调查,美国、加拿大以及中国的大部分净水厂出水中检测出 I-THMs 和 I-HAAs 的存在,其浓度维持在 ng·L⁻¹—μg·L⁻¹的数量级,且 I-THMs 的浓度一般要高于 I-HAAs,最高浓度值见表 3^[7,29].

Wei 等^[29]对中国上海地区的 13 家净水厂出水做了采样分析,结果显示,IAA、碘仿(IF)的浓度范围分别为 0.03—1.66 μg·L⁻¹和 0.01—1.25 μg·L⁻¹;而且,不同的原水水质会对产物的生成量有所影响:低 pH、高天然有机物(NOM)浓度、高氨氮浓度、高 I⁻浓度会导致 IAA 和 IF 生成量的增加^[29].

表 3 I-DBPs 在净水厂出水中的最高浓度

Table 3 The highest concentration of I-DBPs in effluents from drinking water plants		
名称 Name	简称 Abbreviation	出水中的最高浓度 The highest concentration in effluents/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
碘乙酸	IAA	1.7
溴碘乙酸	BIAA	1.4
(E)-3-溴-3-碘丙烯酸	E3B3IPPA	0.28
(Z)-3-溴-3-碘丙烯酸	Z3B3DPPA	0.5
(E)-2-碘-3-甲基丁烯二酸	E2I3MBDA	0.58
一氯一溴一碘甲烷	BCIM	10.2
二氯一碘甲烷	DCIM	7.9
三碘甲烷	IF	1.25

2.3 I-DBPs 的检测方法

样品的预处理方法,主要有液液萃取法(LLE)、吹扫捕捉法(P&T)、顶空法(HS)、闭环洗脱分析法(CLSA)^[30]、固相微萃取(SPME)^[31]、液相微萃取法(LPME)^[32]等.在 I-DBPs 的检测方面,主要有气相色谱/电子捕获检测法(GC/ECD)、气相色谱/质谱分析法(GC/MS)^[30]等.Allard 等^[31]利用 SPME-GC/MS 方法对同时含有 10 种 THMs 的水样检测分析,实现了 CHI_3 、 CHBrI_2 、 CHClI_2 、 CHBr_2I 、 CHBrClI 、 CHCl_2I 的最低检测浓度分别为 1、2、2、5、5、8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.Dominguez-tello 等^[32]利用中空纤维液相微萃取/GC- μECD 技术(HF-LPME/GC-uECD)同样实现了 6 种 I-THMs 的最低检测浓度为 1—3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.另外,Yang 等^[28]采用高效液相色谱三重四级质谱分析法(UPLC/ESI-tqMS)在污水中检测出 7 种新型芳香族 DBPs,其中包括 2,6-二碘-4-对硝基苯酚、2,4,6-三碘苯酚两种新确认的 I-DBPs.

3 I-DBPs 的毒理学研究

目前为止,关于 I-DBPs 在致癌毒性方面的研究极为缺乏,但已有相关学者从细胞水平对其做了慢性细胞毒性和遗传毒性的研究实验.

Richardson 等^[7]利用中国仓鼠卵细胞(CHO)研究了 I-DBPs 中 13 种物质的慢性细胞毒性和遗传毒性.结果显示,IF 是 I-THMs 中细胞毒性最强的,对于 CHO,其细胞毒性分别是溴仿、氯仿的 60 倍和 146 倍.I-THMs 中,仅有一氯二碘甲烷表现出遗传毒性;I-HAAs 中,仅有 (Z)-3-溴-3-碘丙烯酸未表现出遗传毒性.碘乙酸是所有脂肪族 I-DBPs 中毒性最强的,其细胞毒性分别是溴乙酸、氯乙酸的 3 倍和 287 倍;其遗传毒性分别是溴乙酸、氯乙酸的 2 倍和 47 倍(溴乙酸是目前常规消毒副产物中毒性最强的)^[7].具体毒性降序排列见表 4.相似的结果在沙门氏菌 TA100 的 I-DBPs 毒性实验中得到了验证.Plewa 等^[8]针对氯代、溴代、碘代等卤乙酸就其慢性细胞毒性和遗传毒性做了对比研究,具体见表 5.由表 5 可以看出,对 TA100 细胞活性产生显著降低效果所需碘乙酸的浓度最低,溴乙酸较高,氯乙酸最高;同时较低浓度的碘乙酸就能使 TA100 细胞浓度降低 50%,达到致死效果;碘乙酸相比溴乙酸、氯乙酸表现出超强诱导突变的遗传毒性潜能.

Plewa 等^[26]利用 CHO 研究了碘代酰胺类消毒副产物的细胞毒性和遗传毒性,结果表明,I-DBPs 的毒性与所取代的卤素和结构活性有很大关联.对于含有一个卤素原子的卤乙酰胺,细胞毒性和遗传毒性的顺序为 $\text{I}>\text{Br}>>\text{Cl}$;对于含有两个卤素原子的卤乙酰胺,细胞毒性的顺序为 $\text{I}_2>\text{IBr}>\text{ICl}>\text{Br}_2>\text{BrCl}>>\text{Cl}_2$,遗传毒性的顺序为 $\text{I}_2>\text{IBr}>\text{ICl}>\text{BrCl}>\text{Br}_2$.

另外,Yang 等^[28]利用 *P.dumerilii* 细胞研究芳香族 DBPs 的细胞毒性,发现芳香族 I-DBPs 相比溴代、氯代芳香族 DBPs 表现出更高的细胞毒性,顺序为:2,4,6-三碘苯酚>2,4,6-三溴苯酚>2,4,6-三氯苯酚;2,6-二碘-4-对硝基苯酚>2,6-二溴-4-对硝基苯酚>2,6-二氯-4-对硝基苯酚.而且,芳香族 DBPs 的细胞毒性普遍高于脂肪族 DBPs,以 I-DBPs 为例,2,6-二氯-4-对硝基苯酚、2,4,6-三碘苯酚的浓度分别达到 $2.02\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.04\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 就能使 *P.dumerilii* 细胞浓度降低 50%,而 IAA 的浓度需要达到 $3.67\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[28].

表 4 I-DBPs 慢性细胞毒性和遗传毒性的降序排列

Table 4 The descending order for chronic cytotoxicity and genotoxicity of I-DBPs

序号 Rank order	慢性细胞毒性 Chronic cytotoxicity	序号 Rank order	遗传毒性 Genotoxicity
1	碘乙酸	1	碘乙酸
2	(E)-3-溴-2-碘丙烯酸	2	二碘乙酸
3	碘仿	3	一氯二碘甲烷
4	(E)-3-溴-3-碘丙烯酸	4	一溴一碘乙酸
5	(Z)-3-溴-3-碘丙烯酸	5	(E)-2-碘-3-甲基丁烯二酸
6	二碘乙酸	6	(E)-2-溴-3-碘丙烯酸
7	一溴一碘乙酸	7	(E)-3-溴-3-碘丙烯酸
8	(E)-2-溴-3-甲基丁烯二酸		
9	一溴二碘甲烷		
10	二溴一碘甲烷		
11	一氯一溴一碘甲烷		
12	一氯二碘甲烷		
13	二氯一碘甲烷		

表 5 碘乙酸、溴乙酸、氯乙酸对鼠伤寒沙门氏菌 TA100 的慢性细胞毒性和遗传毒性对比分析

Table 5 Chronic cytotoxicity and genotoxicity comparative analysis of iodoacetic, bromoacetic, and chloroacetic acids in *Salmonella typhimurium* TA100

名称 Name	细胞活性显著降低的浓度范围 Range of significant concentration-response/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	TA100 细胞浓度降低 50%时 卤乙酸的浓度 The haloacetic acid concentration that reduces the TA100 cell density by 50%/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	遗传毒性 Genotoxic/ (revertants $\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)
碘乙酸	100—1000	303	14129
溴乙酸	507—2260	881	5465
氯乙酸	800—10000	1620	27

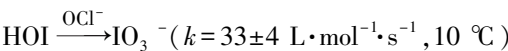
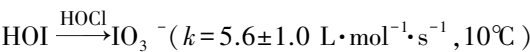
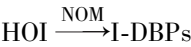
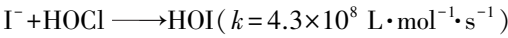
4 I-DBPs 在消毒过程中的生成机制

4.1 氯消毒过程中 I-DBPs 的生成机制

由于成本低、消毒效果好,氯消毒是净水工艺中运用最广泛的一种消毒方式^[33].当氯投加到待消毒的水中时,会发生如下反应:



在生成的含氯物质中,起主要消毒作用的是 HOCl^[33].氯消毒过程中 I-DBPs 生成过程如下^[13]:

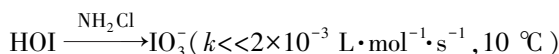
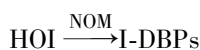
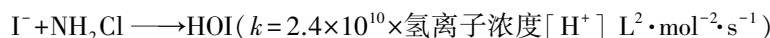


可以看出,I⁻先被 HOCl 氧化生成 HOI,HOI 既可以被 HOCl、ClO⁻氧化成 IO₃⁻,也可以与 NOM 反应生成 I-DBPs,而 I⁻、IO₃⁻无法和 NOM 反应生成 I-DBPs^[13].对于含有 I⁻的水源,氯消毒可以导致 I-THMs 中多种物质的生成,包括 CHI₃、CHBrI₂、CHCl₂I 等,其中 CHI₃的比重最大^[34];但是对于含有 ICM 的水源,CHI₃并不是氯消毒的主要产物^[35].Kristiana 等^[36]研究表明,氯的投加量是影响含碘有机物生成水平最重要的因素,当氯的投加量较低时,CHI₃生成量随着投加量的增加而增加,当氯的投加量的超过某一值时,CHI₃生成量有所下降,主要是因为过量的氯将 HOI 氧化成 IO₃⁻,从而减少了能够与 NOM 发生反应的 HOI 的量,但是此时常规氯代、溴代三卤甲烷的生成量也会增加.在氯消毒过程中,75%的 I⁻可以被氧化

成 IO_3^- , 而碘酸盐是没有毒害作用的, 是水体中碘元素较为理想的存在形式^[9]. 另外, NOM 的浓度与性质、 Br^- 与 I^- 的浓度及比值对消毒产物的生成也存在影响. 对于浓度较少或活性较低的 NOM, HOI 与 Cl_2 存留的时间更久, 生成 IO_3^- 的量会更多, 比如酚类(尤其是间苯二酚作为前体物质)、羰基类化合物相比烯丙醇、葡萄糖胺、谷氨酸、甲苯、草酸等物质和 HOI 的反应活性较高, 导致生成 I-DBPs 的量更多^[9]. Br^- 的存在会和 I^- 竞争参与被 HOCl 氧化的过程, 从而形成 HOBr , 且过量 HOBr 也会将 I^- 氧化成 HOI, 但最终的结果是促进含碘有机物向含溴有机物的转变^[37].

4.2 氯胺消毒过程中 I-DBPs 的生成机制

随着氯消毒饮用水中各种 DBPs 的不断被检出, USEPA 先后将常规氯代、溴代 DBPs 纳入饮用水标准^[2,4]. 为了满足严格的饮用水标准要求, 许多净水厂逐步采用氯胺消毒来代替氯消毒, 以减少 DBPs 的水平^[38]. 然而, 研究发现, 对于采用氯胺消毒的净水厂, 其出水中 I-DBPs 的浓度往往比采用氯消毒的净水厂出水浓度更高^[13]. 反应过程如下:



从上述反应可以看出, 一氯胺可以将 I^- 氧化成 HOI, 而与氯消毒不同的是, HOI 进一步被氧化的速率是极其缓慢的, 大量的 HOI 与 NOM 反应生成 I-DBPs, 因此造成出水中 I-DBPs 的浓度较高^[13]. 同时, Duirk 等^[24] 提出以碘帕醇为碘源生成 I-DBPs 的过程如下:

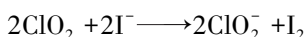


I-THMs 是氯胺消毒净水厂出水中最主要的 I-DBPs 物质, 其浓度甚至达到了 4 种常规 THMs 总量的 81%^[7]. NOM 的性质、消毒时间、 Br^- 与 I^- 的浓度及比值、pH 都会对 I-THMs 的生成情况有所影响. Wang 等^[39] 对氯胺消毒过程中两种不同碘源生成 I-THMs 的情况做了详细对比, 发现 I^- 更容易与芳香族有机物反应生成 I-THMs, 且反应所需时间较短; 而碘帕醇更倾向与脂肪族有机物生成 I-THMs, 且反应所需时间较长. 同时, 对于 I^- 、 Br^- 浓度接近现实情况的原水(此时 $\text{Br}^-/\text{I}^- \approx 10$), 当 pH 逐渐升高时, I-THMs 的生成量逐渐降低, 这主要是因为当 pH 较高时, 一氯胺比较稳定, 不易水解生成 HOCl 和 OCl^- , 导致了 HOI 生成量的减少; 且当 pH=6 时, CH_2ClI 和 CHBrClI 是最主要的产物^[40]. Br^- 的存在对 I-THMs 的生成有一定的促进作用, 尤其是当碘帕醇作为碘源时, 这主要是因为生成了含溴的活性物质(HOBr 、 NHBrCl 、 NHBr_2 等), 且最终产物逐渐向含溴有机物(如 CHClBrI) 转变^[35,39].

4.3 二氧化氯消毒过程中 I-DBPs 的生成机制

1983 年, USEPA 正式将 ClO_2 作为一种替代性消毒剂. 相比氯而言, ClO_2 可以生成更少的三卤甲烷(THMs), 并且适用性广, 杀菌能力强, 在去除臭和味以及铁、锰等离子时也十分高效^[34]. 但是, 当原水中含有碘源时, ClO_2 消毒依然能够生成 I-DBPs. 然而, 对于 ClO_2 消毒过程中关于中间活性物质的认定是存在一些不同看法的. Lengyel 等^[41] 认为, ClO_2 消毒过程中生成的中间产物 HOI、 I_3^- 是与 NOM 反应生成 I-DBPs 的主要活性物质; Hua 等^[42] 则提出, ClO_2 消毒过程中, I^- 被氧化成 I_2 且不会进一步被氧化成 IO_3^- , 而 I_2 是与 NOM 反应生成 I-DBPs 的主要活性物质. 相关反应如下:

I^- 首先被 ClO_2 氧化^[43]:



随后 I_2 发生歧化反应^[44], 生成 HOI 和 I^- : $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+$

当 ClO_2 量较少, I^- 过量时^[41]: $\text{I}^- + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_3^-$

随着 ClO_2 投加量的逐渐增加, 更多的 I^- 被氧化成 I_2 , 且产物 ClO_2^- 也能够和 I^- 反应^[45]:



其实, 无论上述哪种途径, 都生成了含碘的活性物质(HOI 、 I_2 、 I_3^-), 这些物质都很有可能与 NOM 反应生成 I-DBPs^[34,46]. 当 ClO_2 浓度较低时, 随着 ClO_2 的继续投加, I-THMs 的生成量也有着明显增长; 当 ClO_2 浓度超过某一值时, I-THMs 的生成量有所减少, 这主要是因为在高剂量 ClO_2 的情况下, 一方面 I^- 被

氧化成其他含碘物质(比如碘自由基、 IO_3^- 等),而这些物质不与 NOM 反应生成 I-THMs^[47],另一方面 ClO_2 与水体中腐殖酸上主要活性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$)发生作用而抑制了含卤有机物的生成^[48]. Ye 等^[46]研究发现,对于 ClO_2 消毒, pH 接近中性时, I-DBPs 大量生成,且在 pH=8 时有最大生成量.但是只有当水体中 I^- 浓度超过 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,才会有大量 I-DBPs 形成,而在一般水体中, I^- 浓度较小,并不会导致 I-DBPs 的大量生成.当 I^- 浓度接近现实情况时,对于以 ClO_2 为消毒剂的净水工艺, CHI_3 和 IAA 均会有一定程度的生成.通过对比发现,丙酸、丁酸、间苯二酚、对苯二酚、丙氨酸、谷氨酸、苯丙氨酸、丝氨酸等前体物质的存在对于 ClO_2 处理含 I^- 水体时具有较高的 I-DBPs 生成潜能^[46].除 I-DBPs 以外, ClO_2 消毒也会产生其他副产物如亚氯酸盐和氯酸盐,这也是使用 ClO_2 消毒时必须引起注意的^[49].

5 I-DBPs 在净水工艺中的控制措施

鉴于 I-DBPs 是原水中存在的碘化物或碘代显影剂等碘源和一些前体物质主要是天然有机物以及消毒剂之间相互作用的产物,因此可以通过控制碘源、减少水体中有机物的量、优化消毒方式等途径来减少净水厂出水中 I-DBPs 的水平.

5.1 控制碘源

原水中的碘化物和碘代显影剂是生成 I-DBPs 两大碘源^[13,24],前者是含碘的无机物,后者主要是含碘的有机物.

当原水中存在碘化物时,为防止碘离子在后续消毒过程中生成 I-DBPs,水厂只需将进水中的碘离子转变成为碘酸盐即可,可以采用臭氧预氧化的方法. Bichsel 等^[9]研究表明,采用臭氧氧化含 I^- 的原水,出水中几乎检测不到 I-THMs 的生成并且超过 90% 的 I^- 转化 IO_3^- . Allard 等^[50]利用臭氧预处理条件下 Br^- 转化为 BrO_3^- 的速率远低于 I^- 转化 IO_3^- 的速率这一特点,通过合理控制 O_3 的投加量,实现了 I^- 完全转化 IO_3^- 的同时 BrO_3^- 的生成浓度低于限值标准($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)以下,而且当 pH 较低时, BrO_3^- 的生成量更少;另外,臭氧对原水中已经存在的 I-THMs 也有一定的氧化去除效果^[50].

当原水中存在 ICM 时,目前研究较多的处理方法包括高级氧化、生物降解等. Zhao 等^[51]研究发现,草酸铁/ H_2O_2 /UV(350 nm)光化学系统对碘帕醇的降解效率是极高的,当控制环境为强酸性时,可以实现 95% 的碘帕醇在 30 min 以内得到降解. Tian 等^[52]研究表明,当水中存在碘帕醇时,UV 可以引发其脱碘,有效地将其降解,出水中常规 DBPs 的浓度也有所降低.然而上述技术往往由于不成熟性和不经济性在实际运用中受到限制.生物降解一般运用于污水处理厂,然而仅仅只有 35% 左右的碘帕醇在生物转化过程中得到降解,大多仍被排入自然水体并最终进入净水厂^[19].对于普通净水工艺,比如臭氧氧化、混凝、砂滤等对 ICM 的去除效率也比较低^[19]. Kormos J L 等^[19]对采用粒状活性炭(GAC)滤池的水厂调研发现,不同的水厂对碘帕醇的去除率存在明显区别,分别为 8%、52%、78%. Mestre 等^[53]证实,活性炭孔结构对碘帕醇的吸附效果有着重要影响,中孔和较大的微孔对碘帕醇的吸附效果较好.因此,满足合适的孔结构要求,活性炭吸附是目前净水厂中去除 ICM 最有效、最经济的方法.

5.2 减少水体中有机物含量

水体中存在的有机物是导致 I-DBPs 生成必不可少的因素,但是净水厂常规处理工艺对溶解性有机物的去除效果相当有限,所以通过减少水体中有机物水平尤其是可溶性有机物含量对于控制 I-DBPs 生成量是十分关键的.

强化混凝是被 USEPA 认定为去除水体中总有机碳的最佳可行技术,既可以用于净水厂强化去除有机物^[54],也可以用于污水厂二级出水的深度处理^[55].通过增加混凝剂的投加量与调整 pH 实现有机物去除效果的最大化. Zhao 等^[54]利用 FeCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、聚合氯化铝(PAC)等混凝剂处理原水,发现强化混凝比常规混凝使得水体中 DBPs 的生成潜能降低了 20%;尤其是以 PAC 为混凝剂时, THMs、HAAs 的生成潜能分别降低了 51%、59%.

GAC 在净水厂中被广泛运用于去除 NOM、臭和味以及其他有毒物质^[56]. Badawy 等^[57]研究表明, GAC 滤池相比砂滤池对于有机物有的去除有着更好效果,出水中 DBPs 的含量也更低.另外, Liu 等^[58]研究表明, GAC 吸附对可溶性微生物有机代谢产物和 DBPs 生成潜能的去率分别超过了 60% 和 70%,且效果优于强化混凝和臭氧氧化.

臭氧/生物活性炭(BAC)联用技术在越来越多的净水厂中投入使用^[59]. Xu 等^[60]研究表明, 常规工艺对 THMs 生成潜能、HAAs 生成潜能的去除率均不到 20%, 而增加 O₃/BAC 工艺后, 两者的去除率分别达到了 70%、50%. Chu 等^[59]研究表明, O₃/BAC 工艺在常规工艺的基础上, 对浊度、TOC、UV₂₅₄、NH₄⁺、可溶性有机氮的去除率分别提升了 1%、14%、22%、77%、39%, 有效地降低了 DBPs 前体物质的含量.

膜技术(微滤、超滤、纳滤等)往往用于深度处理或纯化饮用水^[61]. Chang 等^[62]认为砂滤/超滤联用可以高效、经济地去除水中的 NOM, 并且在 690 kPa 膜压和 0.30 m·s⁻¹ 流速的情况下实现了 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率达到了 94%. Rubia 等^[63]研究表明, 纳滤比超滤能够更有效地去除水体中 NOM 的含量, 且纳滤膜 NF90、NF270 对 NOM 的去除率达到了 90% 以上, NFT50 对疏水性 NOM 比重较大的水体的 THMs 生成潜能去除率几乎达到了 100%.

5.3 优化消毒方式

研究证实, 相比其他消毒剂, 氯胺消毒容易产生更多的 I-DBPs, 主要是因为氯胺不能快速地将 HOI 氧化成 IO₃⁻ 而导致大量 HOI 与 NOM 反应的缘故^[13]. 因此, 在出水水质达标的情况下, 净水厂一方面可以用自由氯消毒代替化合氯消毒, 减少 I-DBPs 水平; 另一方面可以调整氯和氨的投加顺序^[6], 达到减少 I-DBPs 的目的. Hansson R 等^[6]研究表明, 对于先投加氨后投加氯的水厂, 出水中能够检测出 CHI₃ 的存在; 而该厂转变投加顺序 3 周以后, CHI₃ 浓度能够远远低于嗅觉阈值. 同样, 对于实验室中处理的水样, 先投加氨再投加氯, CHI₃ 浓度达到 8 μg·L⁻¹; 如果先用氯处理, 再投加氨, CHI₃ 浓度小于 1 μg·L⁻¹. 另外, 对于氯胺消毒, 保证一定的自由氯接触时间也能有效地降低 I-DBPs 的生成水平. Richardson 等^[7]对采用氯胺消毒的水厂进行调研, 发现当先投加氯时, 自由氯接触时间较长的水厂出水中 I-DBPs 的浓度低于自由氯接触时间较短的水厂, 即使前者原水中 I⁻ 浓度相比后者要高很多.

对于氯消毒, Cl₂ 的投加量对 I-DBPs 的生成有着重要影响. Hua 等^[12]研究表明, 消耗 3 mol 的氯可以将 1 mol 的 I⁻ 转化为 IO₃⁻. 对于大部分的自然水体, 其中 I⁻ 的浓度处于一个较低的水平 (<20 μg·L⁻¹), 大部分的 I⁻ 可以被氧化成 IO₃⁻; 而当原水中 I⁻ 浓度较高时, 可以控制出水中常规氯代、溴代消毒副产物在限制标准以内的情况下提高 Cl₂ 的投加量, 尽可能多地将 I⁻ 氧化成 IO₃⁻, 从而控制 I-DBPs 水平^[9].

紫外线消毒最大的缺点是不具有持续消毒的能力, 所以为满足持续性消毒的要求, 需要配合其他消毒剂(如 Cl₂ 消毒)使用^[64]. 但是, 此时消毒剂的投加量相比传统单一消毒剂消毒方式的投加量已经小很多, 因此可以有效地减少 I-DBPs 的水平^[65]. 不过, 当进水中含有 ICM 物质时, 情况会有所不同. 尽管 UV 可以降解碘帕醇, 但是当经过后续氧化剂(Cl₂、NH₂Cl、ClO₂等)消毒时, 出水中 I-DBPs 的浓度会有所增加, 这主要是因为一方面脱碘使碘帕醇中的碘元素以 I⁻ 的形式被释放到水中, 另一方面脱碘后的某些有机物也会成为生成 I-DBPs 的前体物质^[52]. Xiao 等^[66-67]利用 UV₂₅₄ 降解 I-THMs, 当 UV₂₅₄ 剂量为 40 mJ·cm⁻² 和 140 mJ·cm⁻² 时, I-THMs 的降解率分别为 10% 和 26%; 当 UV₂₅₄ 剂量为 540 mJ·cm⁻² 并且配合使用 2 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 时, 超过 84% 的 I-THMs 能够被快速降解, 且最终产物主要为 I⁻、Cl⁻、HCOOH. 由此可见, 基于 UV 系统的高级氧化对于控制 I-DBPs 生成水平是有一定效果的, 但是对于水中存在 ICM 的情况以及最终产物的控制, 有待更进一步的研究.

6 结语

随着人类对饮用水安全要求的日益提高, I-DBPs 将逐渐成为该领域的研究热点. 尽管目前 I-DBPs 在净水厂出水中的浓度维持在 ng·L⁻¹—μg·L⁻¹ 的数量级, 但不可忽略的是, 相比常规氯代、溴代 DBPs, 它具有更强的细胞毒性和遗传毒性, 对人类健康的威胁就更加突出. 关于 I-DBPs 在使用不同消毒剂情况下的生成机理(尤其是以 ICM 物质为碘源甚至两种碘源都存在的情况)、毒理学(主要是对人体细胞的细胞毒性、遗传毒性和致癌毒性)的研究以及在净水工艺中行之有效的控制措施将是未来深入探索的重点.

参考文献 (References)

- [1] RICHARDSON S D, THRUSTON A D, CAUGHRAN T V, et al. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine[J]. Water Air Soil Pollution, 2000, 123 (1-4) 95-102.

- [2] USEPA. National interim primary drinking water regulations: control of trihalomethanes in drinking water[J]. Journal American Water Works Association, 1976, 68(2): 57-68.
- [3] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E, 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.
- [4] USEPA. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by-products rule: final 562 rule[J]. Federal Register, 2006, 71(2): 388-493.
- [5] RICHARDSON S D, SIMMONS JE, RICE G. Disinfection byproducts: the next generation[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(9): 198-205.
- [6] HANSSON R C, HENDERSON M J, JACK P, et al. Iodoform taste complaints in chloramination[J]. Water Research, 1987, 21(10): 1265-1271.
- [7] 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.
- [8] PLEWA M J, WAGNER E D, RICHARDSON S D, et al. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(18): 4713-4722.
- [9] BICHSEL Y, VON GUNTEN U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2784-2791.
- [10] 覃操, 徐斌, 夏圣骥等. 饮用水中碘类消毒副产物的特性与控制研究进展[J]. 给水排水, 2010, 9: 115-120.
QIN C, XU B, XIA S J, et al. Research progress on the characteristics and control of iodinated disinfection by products in drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 9: 115-120(in Chinese).
- [11] 魏源源, 刘燕, 刘东银等. 饮用水消毒副产物的毒理学研究及其形成过程[J]. 癌变 畸变 突变, 2009, 5: 404-408.
WEI Y Y, LIU Y, LIU D Y, et al. Toxicological study and formation processes of iodinated disinfection by-products in drinking water[J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis, 2009, 5: 404-408(in Chinese).
- [12] HUA G H, RECKHOW D A, KIM J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(9): 3050-3056.
- [13] BICHSEL Y, VON GUNTEN U. Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(22): 4040-4045.
- [14] MORAN J E, OKTAY S D, SANTSCI P H. Sources of iodine and iodine 129 in rivers[J]. Water Resources Research, 2002, 38(8): 1149-1158.
- [15] MURAMATSU Y, WEDEPOHL K H. The distribution of iodine in the Earth's crust[J]. Chemical Geology, 1998, 147(3-4): 201-216.
- [16] PEREZ S, BARCELO D. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(4): 1235-1246.
- [17] PEREZ S, EICHHORN P, CELIZ MD, et al. Structural characterization of metabolites of the X-ray contrast agent iopromide in activated sludge using ion trap mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(6): 1866-1874.
- [18] ECHEVERRIA S, BORRULL F, FONTANALS N, et al. Determination of iodinated X-ray contrast media in sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2013, 116: 931-936.
- [19] KORMOS J L, SCHULZ M, TERNES TA. Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20): 8723-8732.
- [20] TERNES TA, HIRSCH R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2741-2748.
- [21] KORMOS JL, SCHULZ M, KOHLER HPE, et al. Biotransformation of selected iodinated x-ray contrast media and characterization of microbial transformation pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(13): 4998-5007.
- [22] ENS W, SENNER F, GYGAX B, et al. Development, validation, and application of a novel LC-MS/MS trace analysis method for the simultaneous quantification of seven iodinated X-ray contrast media and three artificial sweeteners in surface, ground, and drinking water[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(12): 2789-2798.
- [23] SEITZ W, JIANG J Q, SCHULZ W, et al. Formation of oxidation by-products of the iodinated X-ray contrast medium iomeprol during ozonation[J]. Chemosphere, 2008, 70(7): 1238-1246.
- [24] DUIRK S E, LINDELL C, CORNELISON C C. Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(16): 6845-6854.
- [25] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7175-7185.
- [26] PLEWA M J, MUELLNER M G, RICHARDSON SD, et al. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(3): 955-961.

- [27] MUELLNER M G, WANGNER 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.
- [28] YANG M T, ZHANG X R. Comparative Developmental toxicity of new aromatic halogenated dbps in a chlorinated saline sewage effluent to the Marine Polychaete *Platynereis dumerilii* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 10868-10876.
- [29] 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).
- [30] CANCHO B, VENTURA F, GALCERAN M, et al. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes [J]. *Water Research*, 2000, 34(13): 3380-3390.
- [31] ALLARD S, CHARROIS J W A, JOLL C A, et al. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1238: 15-21.
- [32] DOMINGUEZ-TELLO A, ARIAS-BORREGO A, GARCIA-BARRERA T, et al. Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1402: 8-16.
- [33] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review [J]. *Water Research*, 2004, 42(1-2): 13-51.
- [34] TIAN Y Z, BIN X, CHEN Y H, et al. A comparison of iodinated trihalomethane formation from chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate oxidation processes [J]. *Water Research*, 2015, (68): 394-403.
- [35] YE T, BIN X, WANG Z, ET A L. Comparison of iodinated trihalomethanes formation during aqueous chlor(am)ination of different iodinated X-ray contrast media compounds in the presence of natural organic matter [J]. *Water Research*, 2014, (66): 390-398.
- [36] KRISTIANA, GALLARD H, JOLL C, et al. The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates [J]. *Water Research*, 2009, (43): 4177-4186.
- [37] WEI Y Y, LIU Y, MA L M, et al. Speciation and formation of iodinated trihalomethane from microbially derived organic matter during the biological treatment of micropolluted source water [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11): 1529-1535.
- [38] SEIDEL C J, MCGUIRE M J, SUMMERS R S, et al. Have utilities switched to chloramines [J]. *Journal American Water Works Association*, 2005, 97(10): 87-97.
- [39] WANG Z, BIN X, LIN Y L, et al. A comparison of iodinated trihalomethane formation from iodide and iopamidol in the presence of organic precursors during monochloramination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, (257): 292-298.
- [40] JONES D B, SAGLAM A, SONG H C, et al. The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation [J]. *Water Research*, 2012, 46(1): 11-20.
- [41] LENGUEL, LI J, KUSTIN K, et al. Rate constants for reactions between iodine-and chlorite-containing species: A detailed mechanism of the chlorine dioxide/chlorite-iodide reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(15): 3708-3719.
- [42] HUA G H, RECKHOW D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. *Water Research*, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [43] FABIAN I, GORDON G. The kinetics and mechanism of the chlorine dioxide iodide ion reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(12): 2494-2497.
- [44] LENGUEL, EPSTEIN IR, KUSTIN K. Kinetics of iodine hydrolysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 1993, 32(25): 5880-5882.
- [45] KERN D M, KIN C H. Iodine catalysis in the chlorite iodide reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(23): 5309-5313.
- [46] YE T, BIN X, LIN Y L, et al. Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide [J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3006-3014.
- [47] JONES D B, SONG H, KARANFIL T. The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation [J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5491-5498.
- [48] CHANG C Y, HESIEH Y H, HSU S S, et al. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2000, 79(1-2): 89-102.
- [49] SORLINI S, GIALDINI F, BIASIBETTI M, et al. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation [J]. *Water Research*, 2014, 54(9): 44-52.
- [50] ALLARD S, NOTTLE C E, CHAN A, et al. Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMs [J]. *Water Research*, 2013, 47(6): 1953-1960.
- [51] ZHAO C, ARROYO-MORA L E, DECAPRIO A P, et al. Reductive and oxidative degradation of iopamidol, iodinated X-ray contrast media, by Fe(III)-oxalate under UV and visible light treatment [J]. *Water Research*, 2014, (67): 144-153.
- [52] TIAN F X, XU B, LIN Y L, et al. Photodegradation kinetics of iopamidol by UV irradiation and enhanced formation of iodinated disinfection by-products in sequential oxidation processes [J]. *Water Research*, 2014, 58: 198-208.
- [53] MESTRE A S, MACHUQUEIRO M, SILVA M, et al. Influence of activated carbons porous structure on iopamidol adsorption [J]. *Carbon*, 2014, 77: 607-615.

- [54] ZHAO Y M, XIAO F, WANG D S, et al. Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions[J]. *Journal of Environmental Science-China*, 2013, 25(11): 2207-2213.
- [55] XUE S, ZHAO Q L, WEI L L, et al. Reduction of dissolved organic matter in secondary municipal effluents by enhanced coagulation[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(3): 751-760.
- [56] CAPAR G, YETIS U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1379-1384.
- [57] BADAWEY M I, GAD-ALLAH T A, ALI M E M, et al. Minimization of the formation of disinfection by-products[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 235-240.
- [58] LIU J L, LI X Y. Removal of soluble microbial products as the precursors of disinfection by-products in drinking water supplies[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(6): 722-731.
- [59] CHU W H, GAO N Y, YIN D Q, et al. Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(11): 1087-1091.
- [60] XU B, GAO N Y, SUN X F, et al. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O₃/BAC process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(2): 348-355.
- [61] METSAMUURONEN S, SILLANPAA M, BHATNAGAR A, et al. Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2014, 43(1): 1-61.
- [62] CHANG E E, CHEN YW, LIN Y L, et al. Reduction of natural organic matter by nanofiltration process[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(9): 1265-1272.
- [63] DE L A RUBIA A, RODRIGUEZ M, LEON V M. Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra-and nanofiltration of surface water[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 714-722.
- [64] HASSEN A, MAHROUK M, OUZARI H, et al. UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74(2): 141-150.
- [65] LIU W, ZHANG Z L, YANG X, et al. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 414: 576-584.
- [66] XIAO Y J, FAN R L, ZHANG L F, et al. Photodegradation of iodinated trihalomethanes in aqueous solution by UV 254 irradiation[J]. *Water Research*, 2014, 49: 275-285.
- [67] XIAO Y J, ZHANG L F, YUE J Q, et al. Kinetic modeling and energy efficiency of UV/H₂O₂ treatment of iodinated trihalomethanes[J]. *Water Research*, 2015, 75: 259-269.