

饮用水中三卤甲烷的生成机理与影响因素研究进展*

王 怡 塔 娜[#] 安乌云

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古自治区环境化学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要 在饮用水消毒过程中,氯会与天然有机物(NOM)等反应生成消毒副产物(DBPs),三卤甲烷(THMs)是一种主要的DBPs,长期低浓度的THMs暴露对人体有一定的健康风险。THMs和其前驱物种类繁多、生成机理复杂且影响因素诸多,如何抑制消毒过程中THMs的形成是饮用水安全领域的研究热点。通过查阅大量文献,从THMs形成机理及影响因素等方面归纳了目前THMs研究现状,总结了甲基酮、腐殖酸、氨基酸、 β -二酮等重要前驱物生成THMs的反应途径,探讨了操作条件以及离子对THMs生成的影响,对该领域未来研究方向进行了展望。

关键词 消毒副产物 三卤甲烷 生成机理 前驱物 影响因素

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.04.021

Research progress on the formation mechanism and influencing factors of trihalomethanes in drinking water WANG Yi, Ta Na, AN Wuyun. (Inner Mongolia Key Laboratory of Environmental Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot Inner Mongolia 010022)

Abstract: In the process of drinking water disinfection, chlorine reacts with natural organic matters (NOM) to form disinfection by-products (DBPs), in which trihalomethanes (THMs) are one of the significant categories. Low concentration of THMs with long-term exposure through drinking water would cause health risks to human being. Due to the variety of THMs and precursors, the complexity of the formation mechanism and changeability of influencing factors, how to inhibit the formation of THMs during disinfection process becomes one of the hot topics in field of drinking water treatment. In this paper, a large number of literatures on THMs were reviewed, and the current research status of THMs was summarized focusing on two aspects: formation mechanism and influencing factors. In the formation mechanism, the reaction pathway of significant precursors such as methyl ketone, humic acid, amino acid, β -diketone were summarized, the effects of operation conditions and co-existing ions on THMs formation were discussed, finally, the future research direction of this field was proposed.

Keywords: disinfection by-products; trihalomethane; formation mechanism; precursors; influencing factors

氯及其化合物是水处理过程中最常用的消毒剂,由于其消毒工艺简单、成本低,可有效灭活各种病原体的微生物,在全球范围内广泛应用。然而,含氯消毒剂易与水中无机物、有机物反应生成消毒副产物(DBPs)^[1]。DBPs种类繁多,包括三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)、卤代酮(HKs)、卤乙醛(HAs)、卤代硝基甲烷(HNMs)等。其中,THMs是研究最多的DBPs,THMs是由消毒剂与天然有机物(NOM)反应生成的卤代烃类化合物,主要可分为氯代THMs(Cl-THMs)、溴代THMs(Br-THMs)和碘代THMs(I-THMs),常见的THMs有三氯甲烷(TCM)、三溴甲烷(TBM)、二溴一氯甲烷(DBCM)和一溴二氯甲烷(BDCM)等^[2]。NOM主要分为两类,腐殖质(包括腐殖酸、

富里酸和腐黑物)和非腐殖质(包括碳水化合物、脂类和氨基酸),其中腐殖质是构成NOM的主要部分,腐殖质的可溶部分易与氯反应形成THMs^[3]。

部分THMs具有细胞毒性和基因毒性^[4],其存在会影响饮用水安全,对人体产生一定健康风险^[5]。有流行病学研究表明,THMs可引发人体产生不良生殖后果,如胎儿生长迟缓、自然流产、死胎和出生缺陷^[6]。GRAZULEVICIENE等^[7]的研究表明,THMs还与先天性异常风险之间存在相关性。CHANG等^[8]对中国台湾65个城市进行调查,发现饮用水中THMs的浓度与膀胱癌死亡风险之间显著正相关。随着THMs健康风险被广泛报道,全球各国均加强对THMs的深入研究并出台相应的饮用水标准^[9]。美国环境保护署(USEPA)、世界

第一作者:王 怡,女,1995年生,硕士研究生,研究方向为饮用水消毒副产物处理。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.21667022)。

卫生组织(WHO)和欧洲联盟(EU)都对饮用水中的 THMs 含量实施了规定。1998 年 USEPA 确定饮用水中 THMs 的允许质量浓度限值为 $80 \mu\text{g/L}$ ^[10]。中国 2006 年发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中明确规定 THMs 总量不得超过 $100 \mu\text{g/L}$ ^[11]。目前,广大学者对于 DBPs 的检测、生成机理和潜势、毒理学及健康风险等方面均展开了大量研究,但由于 THMs 及其前驱物种类繁多、生成机理复杂、影响因素诸多等缘故,很多产生原因尚不清楚,因此 THMs 仍然是环境科学领域的研究热点之一。

本研究对国内外关于饮用水中 THMs 研究的文献进行整理,总结了不同前驱物与不同种类 THMs 的生成机理与反应过程。此外,归纳了各种离子、pH、氯投加量、温度等环境条件对 THMs 生成的影响,对于全面了解 THMs 的形成机制、预防和控制饮用水消毒过程中有毒有害物质的生成及提高饮用水安全具有重要作用。

1 THMs 前驱物的研究

THMs 的前驱物种类繁多,结构复杂,是 THMs 研究中极其重要的部分^[12]。关于 THMs 前驱物的研究多集中在 NOM 上。NOM 是一种无法准确定义的复杂有机混合物,具有高度异质性,其酸碱性、分子量、分子结构和电荷密度等受时间和空间的影响而有较大不同。NOM 中的主要官能团有羧基、烯醇氢、醇羟基、醚、酮、醛、酯、酰胺和胺等。NOM 虽然是重要的 THMs 前驱物,但并非所有 NOM 都能形成 THMs。据报道,NOM 中分子量小于 1 ku 的溶解性有机物(DOM)具有较大的 THMs 生成潜能^[13]。此外,具有高氧碳比及低氢碳比的 NOM 分子更易形成 THMs,如多环芳烃化合物、多酚化合物、富含氧官能团的酚和不饱和脂肪族化合物^[14]。从结构上来看,疏水性 NOM 由于富含芳香碳、酚醛结构和共轭双键,普遍被认为是 THMs 的重要前驱物来源,特别是富含芳香族成分的疏水性

NOM^[15]。亲水性 NOM 中,脂肪族碳和含氮化合物(如碳水化合物、脂类和氨基酸)是主要的 THMs 前驱物^[16]。研究发现,氨基酸的给电官能团(如—OH、—S—、—NH₂)以及不饱和双键消耗的卤素越多,THMs 的生成量就越大^[17]。如芳香族氨基酸比非芳香族氨基酸产生更多的 THMs,色氨酸和酪氨酸比其他氨基酸具有更高的 THMs 生成潜能^[18]。通常,在研究过程中会选择腐殖酸、富里酸、氨基酸等进行 THMs 形成过程的模拟研究。不同研究中操作条件差异很大,消毒剂用量一般为 $0 \sim 500 \text{ mg/L}$,反应时间设置为 $0 \sim 100 \text{ h}$,反应温度控制为 $15 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$,pH 一般为 $5 \sim 10$ 。然而在实际水处理过程中,消毒剂用量与反应时间通常相对较低,加上水质条件差异较大,使得针对 THMs 的研究难度增加。为了更好地确定 THMs 形成反应机理,研究者通常利用模型化合物研究 NOM 组分结构与氯间的反应。与 NOM 相比,模型化合物具有明确的物理化学性质,可更好地对 THMs 前驱物进行具体而详实研究。

2 THMs 生成机理研究

水处理过程中一般以氯及其化合物作为消毒剂,因此水体中 Cl-THMs 出现频率及浓度均相对较高,在此以一种典型 Cl-THMs——TCM 为例,介绍 TCM 的几种典型生成途径。

2.1 次氯酸与甲基酮生成 TCM

次氯酸性质活泼,可以与前驱物甲基酮中的羰基发生反应生成 TCM,这种经典的合成途径被称为卤仿反应^[19]。碱性条件下,烯醇化的羰基化合物在碳原子上不断发生亲电加成反应形成 TCM,反应途径如图 1 所示。而酸性条件下,与羰基相连的甲基中的氢原子具有酸性,可与氯离子发生取代反应,酸性条件下,TCM 生成速度相对较慢。

2.2 次氯酸与间苯二酚生成 TCM

腐殖质是 NOM 的主要组成部分,其特征是具有相对大分子量的多羟基芳香结构。有研究提出,

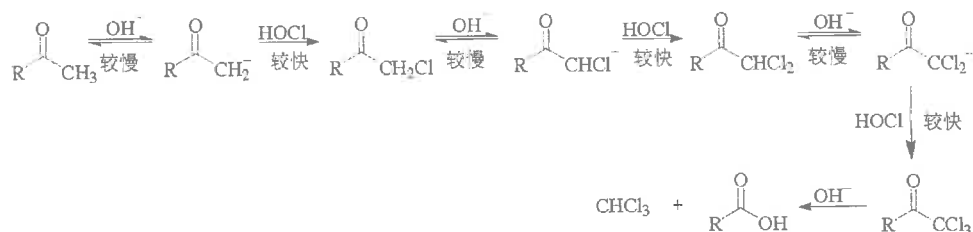


图 1 卤仿反应途径

Fig.1 Process of haloform reaction

腐殖质中的间苯二酚类化合物有较高 THMs 生成潜能。腐殖质反应生成 TCM 的过程大体可分为 3 步:首先间苯二酚上的碳原子不断被氯原子攻击成为氯代产物氯代间苯二酚;然后氯代间苯二酚在次氯酸的作用下生成氯代酮中间体,水解开环;最后发生卤仿反应生成 TCM,TCM 生成过程如图 2^[20]所示。

2.3 次氯酸与氨基酸生成 TCM

不同氨基酸具有不同的官能团,因此氯化过程中生成 TCM 的能力也有差异。如图 3 所示,由于色氨酸中 C—C 键间的电位差较大,容易在次氯酸的作用下脱羧生成色胺。色胺中 C—C 键断裂生成乙胺与氯代吲哚,氯代吲哚基团中的共轭双键在次氯酸的作用下发生取代反应生成 TCM。乙胺是一种含有伯胺的低级脂肪胺,在碱性条件下氮原子受到亲电试剂的攻击而发生消去反应生成亚胺,亚胺失去一分子 NH_3 生成乙醛,次氯酸的氧化与氯化作用使得乙醛生成三氯乙醛。三氯乙醛在碱性条件下生

成三氯甲基离子、含有羟基和羰基的碳正离子,最后生成羧酸盐与 TCM^[21]。

2.4 次氯酸与 β -二酮类化合物生成 TCM

β -二酮类化合物($\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$)被认为是主要的 THMs 前驱物,可以与消毒剂反应产生大量的 THMs^[22]。以乙酰丙酮为例,其所含 β -二酮与次氯酸反应生成 TCM 的反应途径见图 4。可以看出, β -二酮中间位碳原子被次氯酸中的氯离子完全取代,通过水解产生二氯代酮。二氯代酮与水中剩余的氯离子进一步发生取代水解反应形成三氯代酮,最后水解生成最终产物 TCM^[23-24]。

2.5 Br-THMs 与 I-THMs 的生成途径

2.5.1 Br-THMs 的生成途径

溴离子广泛存在于天然水体中,消毒过程中必然导致 Br-THMs 生成。Br-THMs 具有比 Cl-THMs 更高的毒性^[25]。当水体中氯和溴的含量相当时,在氯化水中的溴化物都被游离氯氧化形成次溴酸并与

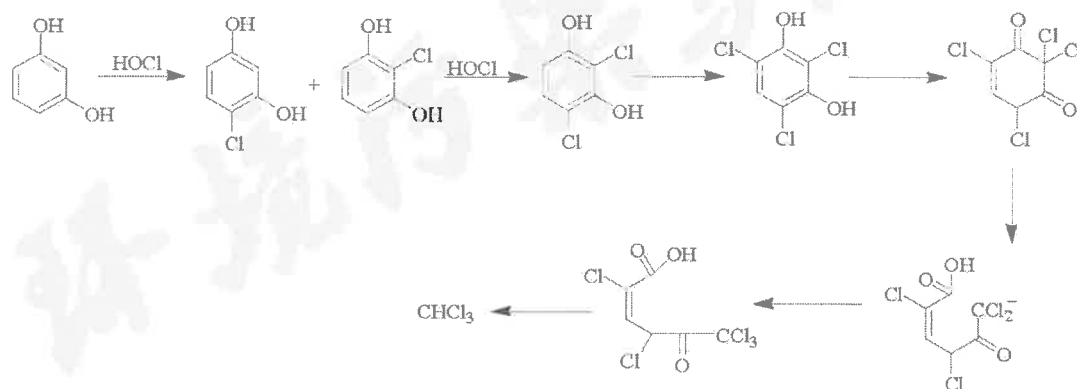


图 2 间苯二酚氯化生成 TCM 的反应途径
Fig.2 Reaction pathway of chlorination of resorcinol to TCM

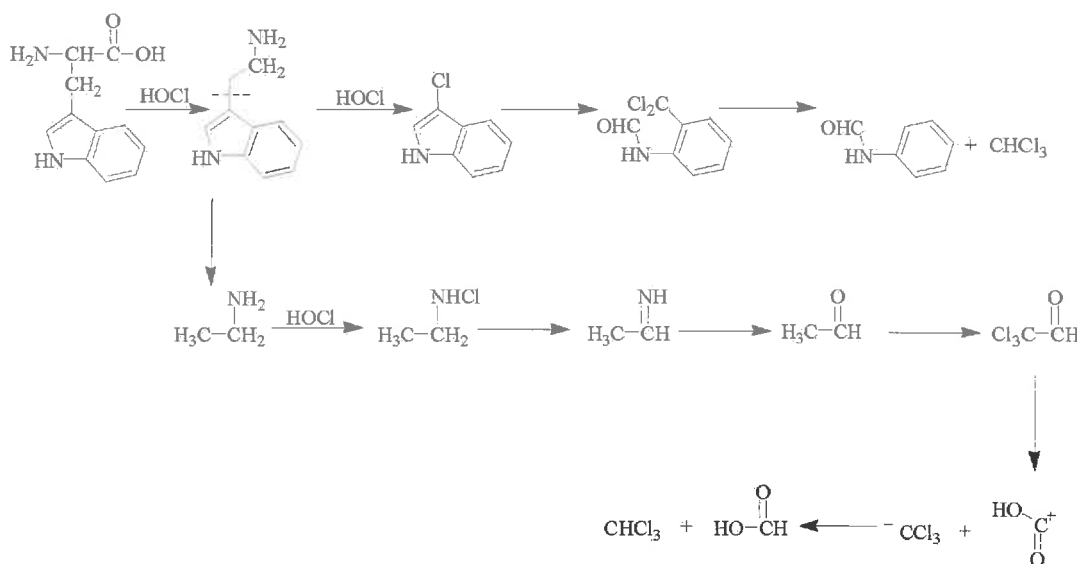


图 3 色氨酸氯化生成 TCM
Fig.3 Reaction pathway of chlorination of tryptophan to TCM

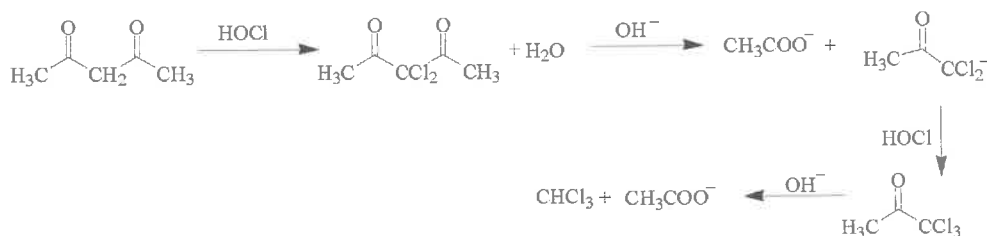


图 4 乙酰丙酮氯化生成 TCM

Fig. 4 Reaction pathway of chlorination of acetylacetone to TCM

NOM 反应, 溴化物逐渐将 THMs 从 Cl-THMs 转为 Br-THMs^[26]。与次氯酸相比, 次溴酸与 NOM 的反应速率高出 20 倍, 因此形成许多溴化中间体。以 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸为例, 其与次溴酸反应生成 TBM 的反应途径见图 5。由图 5 可见, 3,5-二溴-4-羟基苯甲酸上的羧基被次溴酸进攻, 发生取代反应形成中间结构, 该结构迅速脱羧形成 2,4,6-三溴苯酚, 2,4,6-三溴苯酚通过不断水解形成 TBM^[27]。

2.5.2 I-THMs的生成途径

在氯化消毒过程中,水体中如含有碘化物,则这些碘化物会与次氯酸生成碘酸,碘酸进而形成次碘酸和次碘酸盐,最终与前驱物生成I-THMs^[28]。然

而次碘酸和次碘酸盐的反应速率快于 I-THMs 形成的反应速率, 因此氯化消毒过程中更易于形成次碘酸和次碘酸盐。采用氯胺消毒则可促进 I-THMs 的生成, 氯胺消毒过程中次碘酸和次碘酸盐生成速率较为缓慢, 大量的次碘酸与 NOM 反应生成 CHI_3 [29]。图 6 为氯胺消毒过程中, NOM 中的羧基结构与碘离子存在下生成 I-THMs 的反应途径。可以看出, 碘离子在 HOCl 作用下生成 HOI , HOI 不能直接与羰基反应, 但可以与该物质的烯醇式结构发生反应, 然后将甲基完全转化为三碘甲基。NOM 结构中的羧基和氨基也可能经历氧化和碘化反应形成其他未知碘化 DPBs, 这将增加水中的总有机碘 [30]。

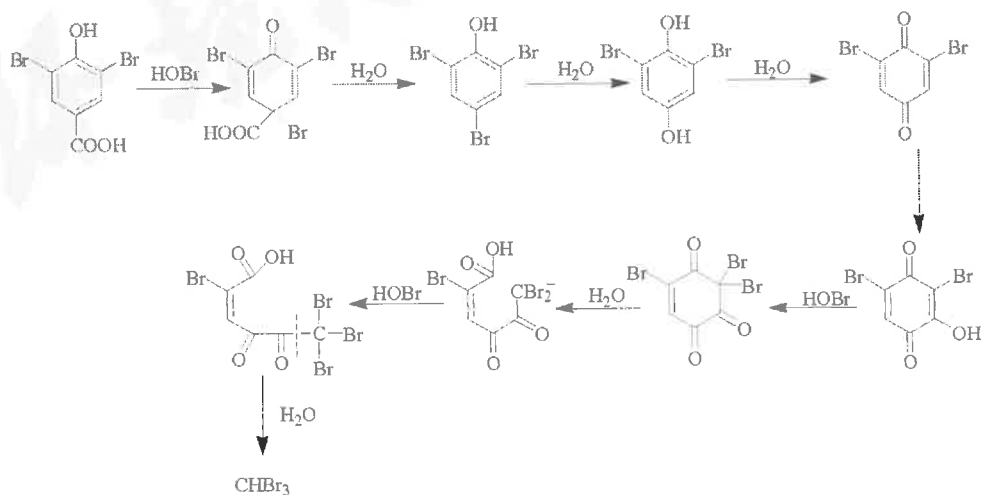


图 5 TBM 的生成途径

Fig.5 Formation pathway of TBM

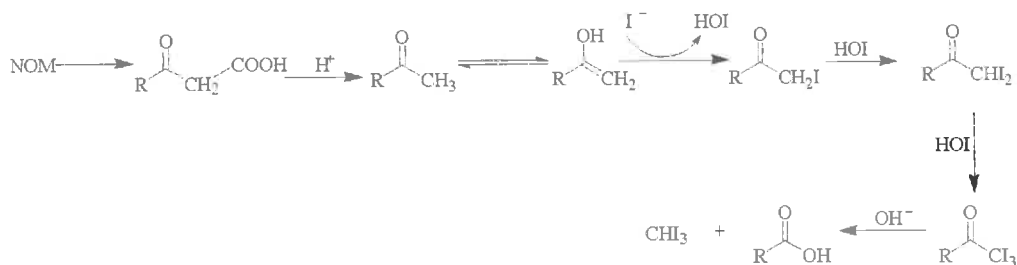


图 6 I-THMs生成途径

Fig.6 Formation pathway of I-THMs

3 THMs 影响因素研究

3.1 操作条件对 THMs 生成的影响

THMs 的生成是一个动态的过程。除 NOM 以外,温度、pH、氯投加量、反应时间等操作条件都会对 THMs 的种类、分布和浓度产生影响^[31]。另外,以上这些条件相互交叉,使得其影响变得复杂多变。

对 THMs 生成及浓度产生影响的首要因素是温度。夏季水中 THMs 浓度明显高于春季,而在冬季变化很小,在温度较高的水中 THMs 变化很快^[32]。张小璐等^[33]提出了温度影响 DBPs 生成的反应动力学模型,该模型指出温度升高能够明显提高 DBPs 的生成速率和最高生成浓度,且 DBPs 的最高生成浓度随着温度的升高近似呈指数增长。同理可推测,THMs 的生成会随着季节变换和水温变化而出现波动,温度的升高会提高 THMs 的生成能力。

pH 对 THMs 的影响是一个复杂的过程,pH 可决定主要的反应途径和各种消毒剂的形态,从而影响 THMs 生成量和种类。酸性条件下,水中的氢离子会降低消毒剂与 THMs 前驱物的反应活性使 THMs 形成较少^[34]。碱性条件可以促进氯与 THMs 前驱物的反应并加快水解从而促进生成 THMs^[35]。这是因为随着 pH 升高,THMs 前驱物中的酸性官能团去质子化,增加了与消毒剂反应的位点活性^[36],并且在消毒反应过程中增强中间产物的碱催化水解,加快卤素的取代反应,从而促使 THMs 的生成^[37]。

在水处理过程中,消毒剂的用量是饮用水消毒的关键步骤,它不仅影响 DBPs 生成量也影响 DBPs 的生成种类。研究者发现,水中 THMs 水平随着氯剂量或余氯浓度的增加而增加,由于 THMs 对人体具有致癌性所以在饮用水处理过程中应严格控制消毒剂的用量^[38]。

大量研究证实反应时间对 THMs 的形成有着不可忽视的影响^[39]。在氯消毒过程中,超过 50% (质量分数)的 THMs 会在 2 h 内迅速形成,然后 THMs 生成速率减慢但会持续生成到 48 h。

3.2 共存离子对 THMs 生成的影响

饮用水中多种共存离子对 THMs 的种类和浓度形成产生影响。金属离子存在于天然水体中与 NOM 发生络合反应,这种络合反应会改变 NOM 的氯化反应机制^[40]。此外,金属离子的加入可以促发氧化反应生成自由基,从而影响 THMs 的形

成^[41]。钙离子、镁离子是水中最常见的金属离子,会使饮用水硬度提高。员建等^[42]研究发现,以腐殖酸为前驱物对水体进行氯化消毒时,钙离子、镁离子的存在会抑制 THMs 的生成。研究认为腐殖酸是表面带有负电的有机弱酸,钙离子、镁离子会与腐殖酸中的羧基螯合成键形成配位物,使腐殖酸中碳位点的活性降低,进而抑制其与氯反应生成 Cl-THMs。但是在溴离子的参与下,钙离子、镁离子会成为催化剂共同促进溴离子与腐殖酸上官能团的结合,提高 Br-THMs 的生成。

铜的耐腐蚀性能优异,被广泛用于世界各地饮用水分配的管道系统,然而管壁上形成的氧化铜和氧化亚铜可作为催化剂促进 THMs 的形成^[43]。HU 等^[44]发现,水体中铜离子在氯化过程中会形成羟基自由基分解 NOM。ZHAO 等^[45]认为铜离子的催化作用很大程度上取决于 THMs 前驱物的分子结构,受铜离子影响的前驱物大多具有可氧化的羟基,其主要机理为铜离子与 NOM 中的酚羟基和羧基等官能团反应,在氯化过程中生成羟基自由基,羟基自由基氧化分解生成小分子有机物的同时提高 THMs 的生成潜能。

由于铁制管材在饮用水配水系统中的应用及水处理过程中含铁混凝剂的使用,饮用水中铁离子含量也相对较高。铁离子的存在总体上会抑制 THMs 的生成,其原因与钙离子、镁离子的抑制机理相似^[46]。但有研究提出铁离子对 THMs 的抑制作用与水体 pH 密切相关^[47]。酸性环境中,氢离子会与铁离子竞争腐殖酸上的络合位点,抑制铁离子与腐殖酸发生络合反应,导致铁离子对 THMs 生成的抑制作用并不明显。随着 pH 增大,水中氢离子减少,铁离子对 THMs 的抑制作用有所提高。也有研究提出在偏碱性环境中,碱催化水解反应加快了 THMs 的生成,铁离子在此过程中成为催化剂会促进 THMs 的形成^[48]。

在饮用水的输配水过程中,镀锌钢管被腐蚀后会释放出锌离子。刘伟^[49]认为,锌离子浓度的增加会在一定程度上促进 THMs 的生成。而全重臣^[50]则认为锌离子对 THMs 的影响无明显规律,因此锌离子对 THMs 的影响机理还需要进一步研究。

铅作为有毒重金属得到水处理研究人员的关注。刘立超^[51]发现,铅离子对 THMs 有一定的促进作用,尤其是 Br-THMs。铅离子可以与 THMs 前驱物发生络合反应,在氯化过程中改变前驱物的结构,增加脂肪烃类产物,从而促进 Br-THMs 的生成。

铝是地壳中含量最丰富的金属元素并会转移到地表水中,而铝离子作为絮凝剂也被广泛应用在水处理过程中,所以铝及其氢氧化物对 THMs 形成的影响十分重要。由于铝的存在形式多样,其对 THMs 的形成也有不同影响。以铝离子形式存在时,铝离子倾向于与前驱物中具有高亲和力的结构键合,当键合不稳定时,铝离子以水解反应为主,导致氢离子释放到溶液中使 pH 降低,从而促进 Br-THMs 生成而抑制 Cl-THMs 生成。然而,Al(OH)₃胶体与 THMs 前驱物有很强的结合作用,可以减少 THMs 的生成^[52]。

由于湖泊富营养化,大量氨根离子会进入水体消耗消毒剂抑制 THMs 生成,但氨根离子也会在消毒过程中与 THMs 前驱物形成其他种类的 DBPs。

4 结论与展望

THMs 前驱物种类繁多,其与水中的消毒剂发生的反应十分复杂,会导致生成更多高毒新型 DBPs。虽然现有大量研究对 THMs 前驱物进行量化与表征,并探索出各种前驱物氯化生成 THMs 的反应过程,但这些研究的操作条件与各种共存离子对 THMs 的影响却不容忽视。由于水体是一个极为复杂的体系,关于 THMs 生成的路径及影响机理的研究还有许多工作待开展。首先,目前有关饮用水中 THMs 的研究主要集中在监测与分析、影响因素、形成机理、毒理学、控制与消除上,未来平衡水中病原体灭活和 THMs 形成仍是饮用水安全领域的一个重大挑战。其次,许多 THMs 前驱物的分子结构难以确认,对 THMs 的反应途径的研究和探讨还不够深入。因此,建议后续研究可以着重关注 NOM 中最具 THMs 生成潜力的活性组分识别、探索更全面的 THMs 生成影响因素、通过不同表征手段分析 THMs 反应途径与机理等,从而实现保证消毒效果前提下控制 THMs 的生成,保证饮用水安全。

参考文献:

- [1] CARTER R A A, JOLL C A. Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: a critical review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58 (8): 21-52.
- [2] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (23): 7175-7185.
- [3] NIKOLAOU A D, GOLFINOPOULOS S K, LEKKAS T D, et al. DBP levels in chlorinated drinking water: effect of humic substances[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2004, 93(1/2/3): 301-319.
- [4] PLEWA M J, WAGNER E D. Recent advances in disinfection by-products[M]. Washington, D. C.: American Chemical Society, 2015.
- [5] 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: U.S. EPA's four lab study[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(19): 7184-7192.
- [6] KING L D D. Relation between trihalomethane compounds and birth defects[J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2001, 58(7): 443-446.
- [7] GRAZULEVICIENE R, KAPUSTINSKIENE V, VENCLOV-IENE J, et al. Risk of congenital anomalies in relation to the uptake of trihalomethane from drinking water during pregnancy[J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2013, 70(4): 274-282.
- [8] CHANG C C, HO S C, WANG L Y, et al. Bladder cancer in Taiwan: relationship to trihalomethane concentrations present in drinking-water supplies[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 2007, 70(20): 1752-1757.
- [9] NGWENYA N, NCUBE E J, PARSONS J. Recent advances in drinking water disinfection: successes and challenges[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 222: 111-170.
- [10] USEPA. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by-products rule (final rule) [R]. Washington, D. C.: USEPA, 2006.
- [11] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [12] SHARP E L, PARSON S A, JEFFERSON B. Coagulation of NOM: linking character to treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(7): 67-76.
- [13] 朱贺振, 李大鹏, 黄强. 黄河原水中消毒副产物前体物的组成特征及其化学预氧化处理效果对比[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(3): 827-833.
- [14] ZHANG H, ZHANG Y, SHI Q, et al. Study on transformation of natural organic matter in source water during chlorination and its chlorinated products using ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(8): 4396-4402.
- [15] LIANG L, SINGER P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(13): 2920-2928.
- [16] HUA G, RECKHOW D A. Characterization of disinfection by-product precursors based on hydrophobicity and molecular size[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3309-3315.
- [17] HONG H C, WONG M H, LIANG Y. Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 56(4): 638-645.
- [18] BOND T, HENRIET O, GOSLAN E H, et al. Disinfection by-product formation and fractionation behavior of natural organic matter surrogates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(15): 5982-5989.
- [19] ROOK J J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 1977, 11(5): 478-482.
- [20] BOND T, GOSLAN E H, PARSONS S A, et al. A critical review of trihalomethane and haloacetic acid formation from

- natural organic matter surrogates[J]. *Environmental Technology Reviews*, 2012, 1(1): 93-113.
- [21] LI C, LIN Q, DONG F, et al. Formation of iodinated trihalomethanes during chlorination of amino acid in waters[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 355-363.
- [22] ZHONG X, CUI C, YU S. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation-chlorination of fulvic acid[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(7): 6472-6480.
- [23] YANG X, SHANG C, LEE W, et al. Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination[J]. *Water Research*, 2008, 42(8): 2329-2339.
- [24] DEBORDE M, GUNTEN U V. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms; a critical review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 13-51.
- [25] WATSON K, FARRE M J, BIRT J, et al. Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3): 1963-1978.
- [26] ZHANG Y, ZHANG N, ZHAO P, et al. Characteristics of molecular weight distribution of dissolved organic matter in bromide-containing water and disinfection by-product formation properties during treatment processes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65(3): 179-189.
- [27] ZHAI H, ZHANG X. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(6): 2194-2201.
- [28] ZHA X S, LIU Y, LIU X, et al. Effects of bromide and iodide ions on the formation of disinfection by-products during ozonation and subsequent chlorination of water containing biological source matters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4): 2714-2723.
- [29] XIA Y, LIN Y L, XU B, et al. Iodinated trihalomethane formation during chloramination of iodate-containing waters in the presence of zero valent iron[J]. *Water Research*, 2017, 124: 219-226.
- [30] LIU S, LI Z, DONG H, et al. Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-acetic acids, and iodo-acetamides during chloramination of iodide-containing waters: factors influencing formation and reaction pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 28-36.
- [31] LEE J, KIM E S, ROH B S, et al. Occurrence of disinfection by-products in tap water distribution systems and their associated health risk[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(9): 7675-7691.
- [32] DOMINGUEZ T A, ARIAS B A, GARCIA B T, et al. Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(11): 1-19.
- [33] 张小璐, 杨宏伟, 王小钊, 等. 消毒副产物生成的温度影响和动力学模型[J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 4046-4051.
- [34] WANG F, GAO B, MA D, et al. Effects of operating conditions on trihalomethanes formation and speciation during chloramination in reclaimed water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1576-1583.
- [35] FOOLADVAND M, RAMAVANDI B, ZANDI K, et al. Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 178(1/2/3/4): 63-71.
- [36] MAGHSOODLOO S, NOROOZI B, HAGHI A K, et al. Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191(1/2/3): 380-387.
- [37] TIAN C, LIU R, GUO T, et al. Chlorination and chloramination of high-bromide natural water; DBPs species transformation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 102: 86-93.
- [38] NIU Z, HU X, ZHANG Y, et al. Effect of chlorine dosage in prechlorination on trihalomethanes and haloacetic acids during water treatment process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(5): 5068-5077.
- [39] GOUGOUTSA C, CHRISTOPHORIDIS C, ZACHARIS C K, et al. Assessment, modeling and optimization of parameters affecting the formation of disinfection by-products in water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 16620-16630.
- [40] LIU X, CHEN Z, WANG L, et al. Effects of metal ions on THMs and HAAs formation during tannic acid chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211: 179-185.
- [41] SHARMA V K, YANG X, CIZMAS L, et al. Impact of metal ions, metal oxides, and nanoparticles on the formation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 777-792.
- [42] 员建, 李威, 全重臣, 等. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对饮用水氯消毒过程中三卤甲烷生成的影响[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(11): 130-136.
- [43] LIU S, ZHU Z, TAN X, et al. The influence of $\text{Cu}(\text{II})$ on the formation and distribution of disinfection by-products during the chlorination of drinking water[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2013, 224(4): 1-13.
- [44] HU J, QIANG Z, DONG H, et al. Enhanced formation of bromate and brominated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters under catalysis of copper corrosion products[J]. *Water Research*, 2016, 98: 302-308.
- [45] ZHAO Y, YANG H, LIU S, et al. Effects of metal ions on disinfection byproduct formation during chlorination of natural organic matter and surrogates[J]. *Chemosphere*, 2016, 144(5/6): 1074-1082.
- [46] 朱志良, 王静, 葛元新, 等. Fe^{3+} 和 Br^- 对饮用水氯消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1264-1267.
- [47] 孙涛, 员建, 全重臣, 等. Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对饮用水氯消毒副产物三卤甲烷形成的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1849-1855.
- [48] LIU S, ZHU Z, QIU Y, et al. Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(5): 765-772.
- [49] 刘伟. 金属离子对氯化消毒副产物生成的影响及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [50] 全重臣. 饮用水氯消毒副产物三卤甲烷生成影响因素研究[D]. 天津: 天津城市建设学院, 2012.
- [51] 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.
- [52] ZHANG M, ZHANG T, MA H, et al. Effects of ion species on the disinfection byproduct formation in artificial and real water[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 706-714.

编辑: 丁 怀 (收稿日期: 2019-10-15)

