

氨基糖氯消毒后典型卤代碳、氮 消毒副产物生成势研究

鲁金凤^{1,2},冯瑛¹,陈权¹,赵晨¹,邹婧¹,胡辉¹,王斌¹

(1.南开大学 环境科学与工程学院,天津 300350; 2.环境污染过程与基准教育部重点实验室,天津 300350)

摘要:本研究以典型氨基糖类物质 D-(+)-葡萄糖胺为研究对象,采用氯消毒方式,探究了 D-(+)-葡萄糖胺是否是卤代碳、氮消毒副产物三卤甲烷 (THMs) 和三氯硝基甲烷 (TCNM) 的前驱物,明确其 THMs 和 TCNM 生成势及投氯量、pH 值、溴离子浓度、亚硝酸根离子浓度这对其生成势的影响。结果表明: D-(+)-葡萄糖胺是 THMs 和 TCNM 的主要前驱物,三氯甲烷是氯消毒过程中主要的 THMs 物种。增大投氯量,HNMs 和 TCNM 的生成势均升高;随着 pH 值的增大,THMs 的生成势升高,TCNM 的生成势先升高后降低;随着溴离子浓度和亚硝酸根离子浓度的增大,THMs 的生成势均为先升高后降低,而 TCNM 生成势在高溴离子和高亚硝酸根离子浓度下则表现出被抑制的趋势。

关键词: 氨基糖; D-(+)-葡萄糖胺; 三卤甲烷; 三氯硝基甲烷; 生成势

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)04-0007-06

Study on formation potential of halogenated carbonous and nitrogenous disinfection by-products after amino sugar disinfection

LU Jinfeng^{1,2}, FENG Ying¹, CHEN Quan¹, ZHAO Chen¹, ZOU Jing¹, HU Hui¹, WANG Bin¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

2. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin 300350, China)

Abstract: The paper took typical amino sugars D-(+)-glucose amine as the research object, used the chlorine disinfection to explore whether the D-(+)-glucosamine is the precursor of halogenated carbon and nitrogenous disinfection byproducts trihalogenated methane (THMs) and trichloronitromethane (TCNM), and cleared the formation potential of THMs and tcnm and studied the influence of adding amount of chlorine, pH value, the concentration of bromide ion, nitrate ion concentration on the formation potential. The results show that the D-(+)-glucosamine is the main precursors of THMs and THMs. Chloroform is the major THMs species in the process of chlorine disinfection. To Increase the investment, the generating potential of TCNM and HNMs will increase; with the increase of pH, formation potential, the formation potential of THMs will first increase and then decrease; with the increase of concentration of bromide ion and nitrite ion, the formation potential of THMs will first increase and then decrease. The formation potential of THMs under the concentration of high bromine ion and high sub nitrate ion showed suppressed trend.

Key words: amino sugar; D-(+)-glucosamine; trihalomethanes; trichloronitromethane; formation potential

氨基糖是单糖上的一个或几个醇羟基被氨基置换的一类化合物的总称,广泛存在于自然界^[1]。它

是一种常见的生物体成分,常存在于细菌的细胞壁和细胞质中,某些抗生素中也含有葡萄糖胺。Kwon

收稿日期:2016-03-11; 修回日期:2016-05-24

基金项目:天津市应用基础及前沿技术研究计划(14JCYBJC22900); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400707); 国家自然科学基金项目(51008162); 国家大学生创新科研资助项目(201410055113)

作者简介:鲁金凤(1980-),女,山西朔州人,博士,副教授,研究方向为水的深度处理技术。

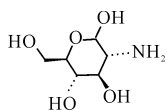
等^[2]用红外光谱法和热解分析法研究表明,氨基糖与多糖是水中胶态溶解性有机物的主要组成成分, Lee 等^[3]对十余条河流的分析结果也表明,氨基糖在水中溶解性有机物中所占的比例达 5% ~ 38%。存在于细菌细胞壁中的氨基糖可以在反渗透等过程中有效去除,然而,残存于水中的氨基糖会在消毒过程中与消毒剂发生反应,成为饮用水消毒副产物的前体物之一,且游离氨基的产生还会造成需氯量的增大^[4]。

消毒副产物(DBPs)是指消毒剂与水中的一些天然有机物和环境污染物等发生化学反应而产生的对人体健康有着潜在威胁的一类物质^[5]。其中,三卤甲烷(THMs)是含碳消毒副产物(C-DBPs)中最为常见、最具代表性的一类^[6],包括三氯甲烷,二氯一溴甲烷,一氯二溴甲烷和三溴甲烷,其中以三氯甲烷生成量最大。卤代硝基甲烷(HNMs)是典型的卤代含氮类消毒副产物(N-DBPs)中的一种,具有很强的遗传毒性和细胞毒性,对 DNA 的破坏效应远远超过了溴酸盐^[7],其动物细胞遗传毒性甚至超过了卤代呋喃酮(MX)^[8]。在 HNMs 中,目前研究最多的是三氯硝基甲烷(TCNM)^[9]。

当前,随着水污染的加剧,氨基糖在水中的含量也不断升高,成为氯消毒过程中生成消毒副产物的潜在物质^[10]。明确氨基糖在氯消毒过程中消毒副产物的生成势,即生成潜能,并且探明其不同条件下的变化规律,对消毒副产物的控制和人们饮水安全的保障都有着重要的意义。本实验以前期研究结果为基础,以典型氨基糖类物质 D-(+)-葡萄糖胺为前体物,旨在探究氯化过程中典型 C-DBPs 和 N-DBPs 的生成势,考察不同因素对其产生的影响和作用规律。

1 所用氨基糖简介

葡萄糖胺为氨基糖的典型代表物,又名氨基葡萄糖,分子式为 $C_6H_{13}O_5N$ 。本研究采用 D-(+)-葡萄糖胺作为研究对象,其结构式如下图所示。



2 实验材料与方法

2.1 试剂

D-(+)-葡萄糖胺购自上海安谱科学仪器有

限公司,纯度 $\geq 98.0\%$;TCNM、THMs 等标样购自上海安谱科学仪器有限公司;甲基叔丁基醚(MTBE)购自迪马科技有限公司,为色谱纯。

2.2 实验用水

取一定量 D-(+)-葡萄糖胺,用 Milli-Q 超纯水配制成 0.01 mmol/L 溶液,以此作为反应前体物的原水进行氯化消毒反应。

2.3 实验方法

取 200 mL 0.01 mmol/L D-(+)-葡萄糖胺溶液,在 pH 值约为 7 的条件下,按 TOC 与有效氯的质量比为 1:5 加入次氯酸钠溶液,于 25℃ 恒温条件下避光反应 72 h。反应完成后用氯化铵中止反应,将溶液进行预处理后待测。

之后,分别改变投氯量、pH 值等反应条件,探究不同反应条件对典型卤代碳、氮消毒副产物 THMs 和 TCNM 生成势的影响。

2.4 分析方法

THMs 和 TCNM 采用 USEPA Method 551.1 中液液萃取-气相色谱法进行测定,所用气相色谱仪为 Agilent 6890 (ECD 检测器, HP-5 型 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m 硅胶柱)。总有机碳 TOC 使用 Shimadzu TOC-VCPH 总有机碳测定仪进行测定, UV254 使用 HACH 公司 DR/4000U 型紫外/可见分光光度计进行测定。

3 结果与讨论

3.1 氨基糖的 THMs 和 TCNM 生成势

D-(+)-葡萄糖胺在不同氯化反应时间下,其 THMs 和 TCNM 的生成势分别如图 1、图 2 所示。

由图 1 可知, D-(+)-葡萄糖胺的 THMs 生成势很高, 0.01 mmol/L 该溶液中生成 THMs 的浓度范围为 123.5 ~ 254.0 μ g/L, 反应 6 h 即达到 123.5 μ g/L, 随着反应时间的延长, THMs 的生成势不断增大, 但在氯化时间为 3 d 后, 继续增加反应时间, THMs 的生成量增加的幅度较小。在不添加溴离子的情况下, 三氯甲烷是 THMs 中最主要的生成物, 超纯水中微量溴离子的存在导致了溴代副产物的生成。该氨基糖的 THMs 生成势与常见氨基酸的实验结果相似但又有不同之处, 相关研究表明^[11], 不同种类的氨基酸在氯化消毒后, THMs 中的主要生成物也是三氯甲烷, 其生成量也随着反应时间的延长而增大, 当反应时间达到 24 h 后, 三氯甲烷生成量的增加趋势趋于平缓, 而与氨基酸相比, D-(+)-葡萄糖胺在 72 h 内的 THMs 生成量除了低于色氨酸

外,均高于其他各种氨基酸。

氨基糖与氨基酸都具有羟基、氨基等基团,这些官能团可能是产生较多三氯甲烷的原因。反应伊始,氨基糖与氯可以进行快速的取代反应,生成中间产物参与后续的反应,随着反应时间的延长,氯的取代反应趋于完全,从而使三氯甲烷的生成量的增加速率减慢。

从图2可以看出,TCNM的生成势同样也是随着时间的延长而增大的,72h后生成量趋于稳定。但是与THMs相比,TCNM的生成势要低很多,只有1.60~1.87 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Shan等^[8]对葡萄糖胺氯化后得到的TCNM生成量只有0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右。有研究统计^[12],当前所有对水体中TCNM消毒副产物调查的研究中,所报道的TCNM的浓度范围为0.5~7.6 $\mu\text{g}/\text{L}$,本研究得到的D-(+)-葡萄糖胺的TCNM生成量也处于此浓度范围内。与氨基酸相比,其TCNM生成量相对较低^[13]。

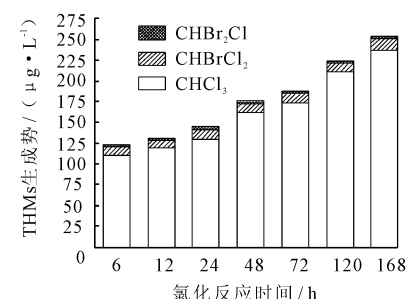


图1 D-(+)-葡萄糖胺的THMs生成势

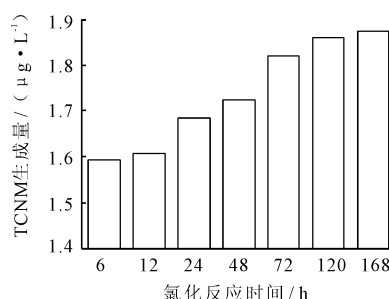


图2 D-(+)-葡萄糖胺的TCNM生成势

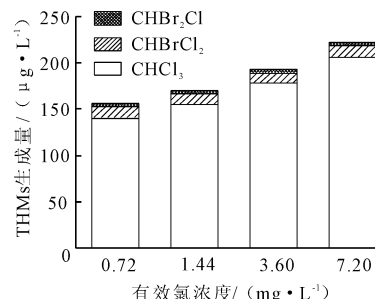


图3 投氯量对D-(+)-葡萄糖胺THMs生成总量的影响

从图3可知,THMs的生成势随着投氯量的增大而升高,浓度范围为156.1~222.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,其中三氯甲烷是主要生成物,生成量占THMs总生成量的90.0%~92.7%。在反应过程中,投氯量相当于HClO的投加量^[9],在氨基糖浓度足够大的情况下,投氯量的增加可导致THMs生成量的增大,这与黄晓东等^[16]对滤后水的研究结果相一致。二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷的生成量较少,分别占THMs总生成量的5.6%~7.8%和1.7%~2.3%,并且均随投氯量的增大而降低。此外,实验中未检测到三溴甲烷的生成,这是由于反应原水是由实验室制备的超纯水配制的,其中所含溴离子量很少,因此,溴代甲烷的生成量也很少。

而从图4可以看出,总体上投氯量的增大会导致TCNM的生成势升高,浓度范围为1.45~1.78 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。丁春生等^[9]考察了投氯量对胺类物质氯化生成TCNM的影响,结果表明,在不同的投氯量下,

关于TCNM在氯化消毒过程中的形成机理,目前报道相对较少,徐倩等^[14]认为,TCNM是由前体物中含有的氨基被氯氧化形成硝基后相邻C上的H被Cl取代而形成的。Hu等^[15]以天冬氨酸为前体物进行了研究,认为TCNM的形成主要依靠交替进行的氧化反应和消去反应来完成,笔者认为,D-(+)-葡萄糖胺的TCNM的生成路径与氨基酸的类似,但TCNM的生成势相对较低。

3.2 不同因素的影响

3.2.1 投氯量的影响 为了明确不同投氯量对D-(+)-葡萄糖胺的THMs和TCNM生成势的影响,本研究选用 C_{12}/TOC 质量比为1:1, 2:1, 5:1, 10:1四个投氯量(对应的有效氯浓度分别为:0.72、1.44、3.60、7.20 mg/L)进行实验,其余实验条件同2.3实验方法。不同投氯量对D-(+)-葡萄糖胺氯化消毒后THMs和TCNM生成势的影响见图3和图4。

甲胺可通过不同的路径与HClO进行反应生成TCNM,当投氯量增加到一定程度后,由于生成路径发生改变,TCNM的产量反而会降低。

故综合以上两种情况,在实际生产中,为了保证饮用水的生物安全性,需要保证管网末梢的余氯,而同时也要尽可能降低DBPs的风险。建议在选取投氯量前,测定滤后水的TOC,并进行管网末梢余氯测定实验,满足需求的情况下,尽量降低投氯量。

3.2.2 pH的影响 为了明确不同pH值对D-(+)-葡萄糖胺的THMs和TCNM生成势的影响,本研究设定氯化反应pH值分别为5、7、8和9,其余实验条件同2.3实验方法所述。不同pH值对D-(+)-葡萄糖胺氯化消毒后THMs和TCNM生成势的影响见图5和图6。

从图5可以看出,在其它变量均相同的情况下,THMs的生成势随着pH的升高而大幅增大,其浓度范围为77.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~484.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。D-(+)-葡萄

糖胺的 pK_a 为 7.56^[17], 当反应溶液的 pH 值低于 7.56 时, 其状态为酸的形式, 这种状态下的 D-(+)-葡萄糖胺不易与氯反应生成三氯甲烷, 因此三氯甲烷生成量很低。

此外, pH 还会影响氯消毒剂的存在形式, pH 较低时多以 $HClO$ 的形式存在, 而 pH 较高时则会以 ClO^- 的形式存在, 这也会影响 THMs 等消毒副产物的生成量。Hu 等^[15] 对实际水体及其滤后水的研究结果表明, 当 pH 从 6 升高到 8 时, 氯化后 THMs 的生成量均增大, 其中实际水体氯化后 THMs 的生成量更大。

而该氨基糖的 TCNM 的生成势则随 pH 的升高先增大后减小, 但整体变化幅度不大, 这与研究者对

氨基酸的 TCNM 生成势的研究结果相似。也有研究表明^[8], 在氯化过程中, pH 对典型氨基酸的 HNMs 的生成量几乎没有影响。而本实验对 pH 值的研究结果也表明, 在实际水处理中, 通过控制 pH 来控制 TCNM 生成量的方式不可行。

3.2.3 溴离子浓度的影响 溴离子的存在会影响溴代消毒副产物的生成量。本研究着重考察了溴离子对 D-(+)-葡萄糖胺溴代 THMs 中三溴甲烷和 TCNM 的生成势的影响。向 0.01 mmol/L D-(+)-葡萄糖胺溶液中添加 KBr, 使溴离子浓度分别为 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.5 和 1 mg/L, 其余反应条件同 2.3 实验方法所述。不同溴离子浓度对 THMs、三溴甲烷以及 TCNM 生成势的影响见图 7、图 8 和图 9。

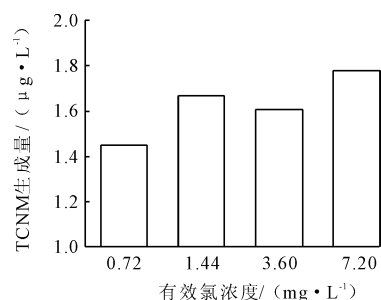


图4 投氯量对 D-(+)-葡萄糖胺盐酸盐 TCNM 生成量的影响

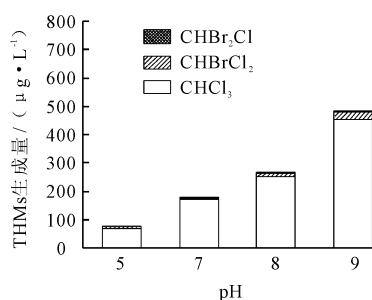


图5 pH 对 D-(+)-葡萄糖胺盐酸盐生成总量的影响

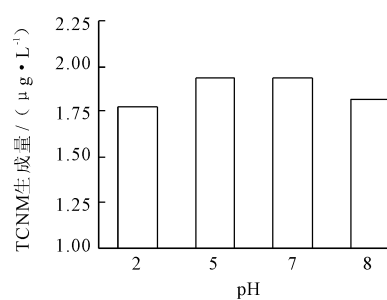


图6 pH 对 D-(+)-葡萄糖胺盐酸盐 TCNM 生成量的影响

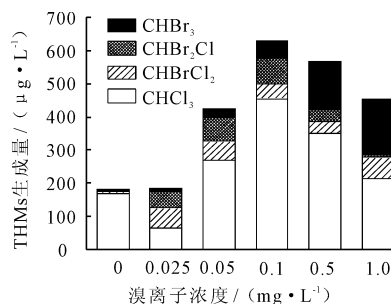


图7 溴离子对 D-(+)-葡萄糖胺 THMs 生成量的影响

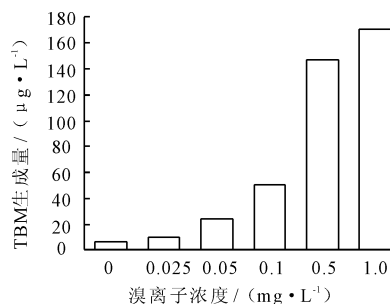


图8 溴离子对 D-(+)-葡萄糖胺三溴甲烷生成量的影响

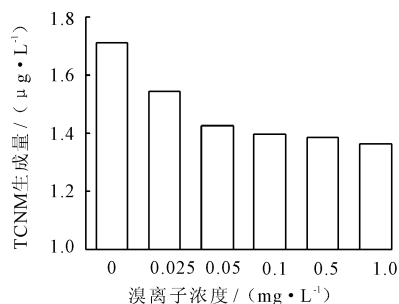


图9 溴离子对 D-(+)-葡萄糖胺 TCNM 生成量的影响

由图 7 可知, THMs 的生成势随着溴离子浓度的增大先升高后降低, 当溴离子浓度为 0.1 mg/L 时达到最大值。其中, 溴离子的浓度变化对三溴甲烷的生成势影响最大, 如图 8 所示, 随着溴离子浓度的升高, 三溴甲烷的生成势显著增大, 浓度从 6.2 μg/L 升高至 170.8 μg/L。可见, 溴离子对 THMs 的影响主要与三溴甲烷有关。Gretchen 等^[18] 研究表明, 溴离子在氧化过程中具有双重作用: 一方面, $HOBr$ 在参加氧化反应时会取代到有机物上, 同时生成溴离子; 另一方面, 生成的溴离子会再次参加氧化反应, 生成卤代烃。因此, 溴的存在会导致溴代副产物浓

度的显著升高。

而图 9 反应出, TCNM 的生成势随着溴离子浓度的增大而逐渐降低, 这主要是由于溴具有取代作用, 生成的次溴酸的氧化作用比次氯酸强, 所以溴代 HNMs 组分的产量会有所增加。TCNM 的量相对降低了。这与氨基酸的研究结果一致, 然而在相同条件下, 甘氨酸和赖氨酸的 HNMs 的生成势要比本研究中葡萄糖胺的生成势要高很多^[8]。

由于溴代消毒副产物对人体健康的危害更大^[19], 因此, 对于溴离子浓度高的水体, 在处理过程中应加强控制, 将溴离子及溴代消毒副产物列入经

常性检测指标范围,并积极改进处理工艺和消毒工艺。

3.2.4 亚硝酸盐浓度的影响 根据一些对含氮消毒副产物生成机理的分析认为,亚硝酸根离子的存在会增加 TCNM 等含氮消毒副产物的生成量。本研究考察了 0、0.05、0.1、0.5、1、2 和 3 mg/L 的 NO_2^- 浓度对 D-(+)-葡萄糖胺 THMs 和 TCNM 生成量的影响,结果如图 10 和图 11 所示。

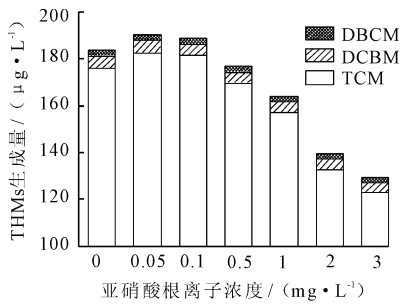


图 10 亚硝酸根离子对 D-(+)-葡萄糖胺 THMs 生成量的影响

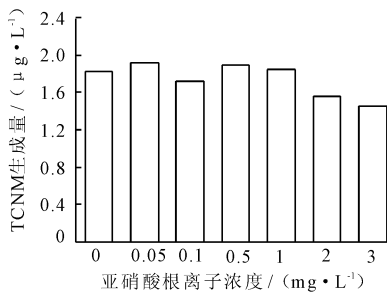


图 11 亚硝酸根离子对 D-(+)-葡萄糖胺 TCNM 生成量的影响

如图 10 所示,THMs 的生成量是随着亚硝酸根离子的浓度先升高后减小的,在 0.05 mg/L 处达到最大值,随后逐渐减小。但整体上,THMs 浓度随亚硝酸根离子浓度变化的幅度都不大,只有当亚硝酸根离子浓度较高时,THMs 的生成量和无亚硝酸根离子存在时相比才有一定的浓度差异。而亚硝酸根离子浓度对 TCNM 生成量的影响无明显变化规律,但高浓度的亚硝酸根离子同样会导致 TCNM 生成势的降低,其生成量也在 0.05 mg/L 处达到最大值(见图 11)。Hu 等^[20]对自来水厂原水的研究结果表明,亚硝酸盐的存在会使卤代硝基甲烷的生成势显著增高。

以亚硝酸根离子浓度为变量的目的,是明确水中无机氮在消毒过程中对 N-DBPs 的影响,本研究结果表明,亚硝酸根离子的存在对 TCNM 生成势的影响较小,Shan 等^[8]以氨基酸为研究对象,考察亚

硝酸根离子的存在对典型氨基酸氯化后 HNMs 生成势的影响时也得到了相同的结论。而本研究中,亚硝酸根离子对 THMs 的影响可能是由于高浓度无机氮离子与氯消毒剂反应,从而削弱了氯消毒剂与 THMs 前体物的反应。同时,无机氮的存在可能会导致其他含氮类消毒副产物生成量的升高,后续需要持续跟踪关注。

4 结 论

本文以 D-(+)-葡萄糖胺作为研究对象,考察了不同氯化条件下其典型 C-DBPs、N-DBPs 的生成势,得出以下主要结论:

(1)D-(+)-葡萄糖胺是 C-DBPs 和 N-DBPs 的主要前驱物,氯消毒后会生成大量的三卤甲烷和卤代硝基甲烷。其中,三氯甲烷是 D-(+)-葡萄糖胺在氯消毒过程中最主要的三卤甲烷生成物。三卤甲烷和三氯硝基甲烷的生成势均随着氯化反应时间的延长而逐渐升高。

(2)D-(+)-葡萄糖胺的三卤甲烷的生成势受投氯量、pH、溴离子浓度和亚硝酸根离子浓度的影响都较大:随着投氯量的升高或 pH 值的增大,三卤甲烷的生成势不断升高;随着溴离子浓度或亚硝酸根离子浓度的增大,三卤甲烷的生成势都是先升高后降低。

(3)D-(+)-葡萄糖胺的三氯硝基甲烷的生成势主要受投氯量、pH 和溴离子浓度的影响:投氯量的增大总体上会使得三氯硝基甲烷生成势升高;pH 增大,三氯硝基甲烷生成势先升高后降低;溴离子浓度的增大,会造成三氯硝基甲烷的生成势降低。而亚硝酸根离子浓度对其影响较小,主要表现在高浓度时的抑制作用。

参考文献:

- [1] Al-Hamidi H, Edwards A A, Mohammad M A, et al. To enhance dissolution rate of poorly water-soluble drugs: glucosamine hydrochloride as a potential carrier in solid dispersion formulations[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010,76(1):170-178.
- [2] Kwon B, Lee S, Gu M B, et al. Minimization of membrane organic fouling and haloacetic acids formation by controlling amino sugars and/or polysaccharide-like substances included in colloidal NOM[J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2003,3(5-6):223-228.
- [3] Lee W, Westerhoff P, Croué J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-

- nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. Environmental science & technology, 2007, 41(15): 5485 – 5490.
- [4] Leenheer J A. Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter[J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2004, 4(4): 1 – 9.
- [5] 高乃云, 王 昊, 黎 雷, 等. 铜绿微囊藻细胞内外有机物特性及氯消毒副产物[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38(9): 1314 – 1318.
- [6] Hong H, Xiong Y, Ruan M, et al. Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine[J]. Science of the Total Environment, 2013, 444(2): 196 – 204.
- [7] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 20 – 33.
- [8] Shan Junhong, Hu Jia, Kaplan – Bekaroglu S S, et al. The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars[J]. Chemosphere, 2012, 86(4): 323 – 328.
- [9] 丁春生, 邹邦文, 缪 佳, 等. 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3113 – 3118.
- [10] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by – products in drinking water: A critical review and analysis[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 235/236(2): 1 – 16.
- [11] 李 安. 氨基酸的氯化消毒副产物生成势及途径[D]. 哈尔滨工业大学, 2011.
- [12] Krasner S W, Scilimenti M J, Mitch W A, et al. Wastewater and algal derived N – DBPs[C]//. AWWA Annual Conference. USA, 2007.
- [13] 鲁金凤, 刘烜辰, 冯 瑛, 等. 4 种氨基酸氯消毒后典型卤代碳、氮类消毒副产物生成潜能的研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2015, 48(7): 632 – 636.
- [14] 徐 倩, 徐 斌, 覃 操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1967 – 1973.
- [15] Hu Jia, Song Hocheol, Addison Jesse W. Halonitromethane formation potentials in drinking waters[J]. Water research, 2010, 44(1): 105 – 114.
- [16] 黄晓东, 王占生. 氯化反应条件对三氯甲烷生成量的影响[J]. 中国给水排水, 2002, 18(6): 14 – 17.
- [17] Cooper C R, James T D. Selective D – glucosamine hydrochloride fluorescence signalling based on ammonium cation and diol recognition [J]. Chemical Communications, 1997, 28(15): 1419 – 1420.
- [18] Hua Guanghui, 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.
- [19] 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.
- [20] Hu Jia, Song H, Karanfil T. Comparative analysis of halonitromethane and trihalomethane formation and speciation in drinking water: the effects of disinfectants, pH, bromide, and nitrite[J]. Environmental science & technology, 2009, 44(2): 794 – 799.