

# 含溴离子水氯化过程中消毒副产物生成和分配研究

李波 曲久辉\* 刘会娟 赵旭

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085. \* 联系人, E-mail: jhqu@rcees.ac.cn)

**摘要** 研究了含有溴离子的水在加氯消毒过程中, 反应时间和 pH 值对 4 种三卤甲烷 (THMs) 和 5 种卤乙酸 (HAAs) 生成和分配的影响. 结果表明, 由于水中溴离子浓度随时间发生变化, 影响了含溴 THMs 摩尔分数的分配. 氯化反应 24 h 后, 生成的 THMs 中溴代甲烷占绝对优势, 而生成的 HAAs 中氯代乙酸为主要产物. 随着反应时间延长, THMs 和 HAAs 中溴的结合程度均逐渐减少. 反应时间还影响不同 HAAs 的生成速率. pH 对 THMs 和 HAAs 的生成和分配的影响也很大. 除了三溴甲烷 (BF) 未检测到以外, 其余 3 种 THMs 的生成量均随 pH 升高而增加. 含有溴的二溴一氯甲烷 (DBCM) 和一溴二氯甲烷 (BDCM) 的摩尔分数随 pH 升高而升高, 而不含溴的三氯甲烷 (CF) 的摩尔分数随 pH 升高而降低. 在所考察的 pH 范围内, 主要的卤乙酸产物是三氯乙酸 (TCAA) 和二氯乙酸 (DCAA), 它们的生成量都随 pH 升高而降低, 且 TCAA 的生成量总是大于 DCAA 的生成量.

**关键词** 溴 余氯 氯化消毒 THMs HAAs

氯消毒由于杀菌效果好、价格便宜、易于使用, 被广泛用于饮用水消毒过程<sup>[1]</sup>. 但是氯与水中存在的天然有机物, 如腐殖酸, 发生反应后会生成消毒副产物. 这些消毒副产物大多具有潜在的致癌风险<sup>[2]</sup>. 由于受到海水的侵扰, 沿海地区的地下水中常会检测到溴离子<sup>[3]</sup>. 含有溴离子的水在氯化时会改变反应过程: 溴离子被快速地氧化成次溴酸, 进而影响到消毒副产物的形成和分配<sup>[4]</sup>. 溴与有机物的反应比氯与有机物的反应快, 且溴代消毒副产物比氯代消毒副产物的毒性大<sup>[5]</sup>.

三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 是两种最重要的消毒副产物<sup>[6]</sup>. 在含有溴离子的水中会生成 4 种三卤甲烷: 三氯甲烷 (CF)、一溴二氯甲烷 (BDCM)、二溴一氯甲烷 (DBCM)、三溴甲烷 (BF). 同时生成 9 种卤乙酸: 一氯乙酸 (MCAA)、一溴乙酸 (MBAA)、二氯乙酸 (DCAA)、溴氯乙酸 (BCAA)、二溴乙酸 (DBAA)、一溴二氯乙酸 (BDCAA)、二溴一氯乙酸 (DBCBA)、三氯乙酸 (TCAA)、三溴乙酸 (TBAA). 美国等发达国家很早就关注到饮用水中消毒副产物的危害, 并在饮用水标准中进行了严格的浓度限制, 规定 4 种三卤甲烷 (THMs) 的总量应小于 80  $\mu\text{g/L}$ , 9 种卤乙酸中 5 种消毒副产物 ( $\text{HAA}_5 = \text{MCAA} + \text{DCAA} + \text{TCAA} + \text{MBAA} + \text{DBAA}$ ) 浓度的总和不能超过 60  $\mu\text{g/L}$ .

本文考察了含有溴离子的水在加氯消毒过程中, 反应时间和 pH 对 4 种三卤甲烷 (THMs) 和 5 种卤乙酸 (HAAs) 的生成和分配规律的影响, 得出了含溴消毒副产物与含氯消毒副产物在氯化过程中的生成规律.

## 1 实验

### 1.1 化学药品和玻璃器具

选用腐殖酸 (HA, 天津化学试剂开发中心) 模拟 NOM, 称取适量 HA 样品在碱性条件下溶解 (pH 12.0), 然后用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤后液为 HA 储备液, 用 multi N/C 3000 TOC 分析仪 (Analytikjena) 测定其浓度.

所投加的消毒剂为次氯酸钠溶液 ( $\text{NaOCl} > 10\%$ ), 4 避光保存, 用 DPD 分光光度法定期检测其浓度.

CF, BDCM, DBCM 和 BF 标样购自国家标准物质研究中心, MCAA, MBAA 和 DBAA 标样购自 Ultra Scientific 公司; DCAA 和 TCAA 纯度 > 99%, 为比利时 Acros Organics 公司产品.

由于 THMs 和 HAAs 的含量很低, 实验操作中对玻璃器皿的清洗工作要求严格. 样品瓶的清洗: 用洗涤剂清洗后, 分别用自来水和去离子水各冲洗至少 3 遍, 在马福炉中 500  $^{\circ}\text{C}$  烧 4 h. 带刻度玻璃器具的清洗: 用洗涤剂清洗后, 再用自来水冲洗干净后室温下晾干, 用洗液浸泡至少 30 min 后, 用去离子水冲洗干净, 室

温下晾干。

## 1.2 实验方法

一定浓度的腐殖酸和一定量的 KBr 加入到经过活性炭处理的自来水后, 再加入一定体积的 NaClO 储备液, 使水中 TOC=5.6 mg/L,  $[Br^-]=0.2$  mg/L, 活性氯浓度为 20 mg/L。考察反应时间的影响时, 用浓盐酸和 NaOH 溶液调 pH 8.0 后, 将溶液倒入玻璃试管, 放入培养箱 20℃ 避光反应 24 h。在反应 1, 2, 4, 8, 12, 24 h 后分别从不同玻璃管中取水样分析余氯、三卤甲烷(CF, BDCM, DBCM, BF)、卤乙酸(MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, TBAA)的浓度。考察 pH 的影响时, 调节 pH 为 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 后, 放入培养箱 20℃ 避光反应。15 h 后取样分析余氯、三卤甲烷、卤乙酸浓度。实验重复 3 次, 实验结果为 3 次实验的平均值。

## 1.3 分析方法

三卤甲烷和卤乙酸浓度分别采用 USEPA 551.1<sup>[7]</sup> 和 USEPA 552.3<sup>[8]</sup> 方法测定。仪器均采用气相色谱 (Agilent 6890N Series, America), 毛细管柱: HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。升温程序分别为(1) 三卤甲烷: 35 保持 4 min, 10℃/min 到 100 保持 3 min; (2) 卤乙酸: 35 保持 4 min, 2 /min 到 65。数据采集和分析使用 Agilent Chem Station。水样取样后立即加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 消除残余活性氯。

活性氯浓度采用 DPD 分光光度计法在波长 510 nm 处测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对 THMs 生成和分配的影响

反应时间对氯化消毒副产物的影响是关键的,

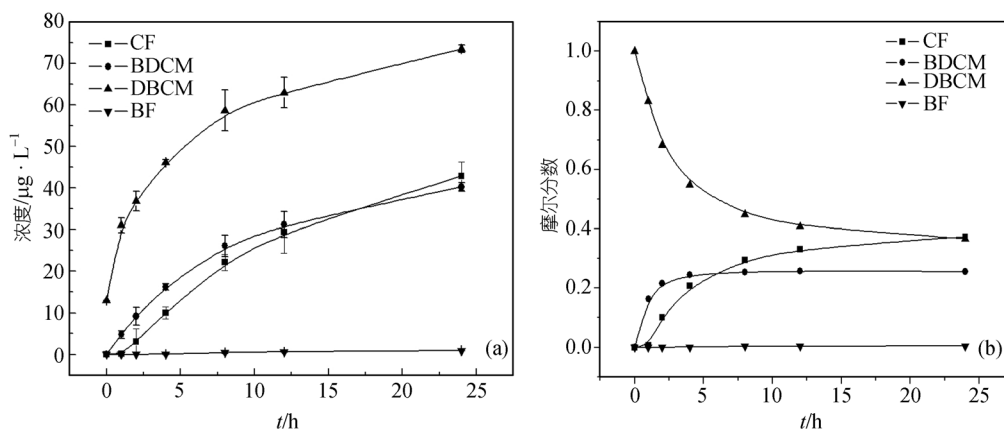


图1 反应时间对 THMs 生成和分配的影响

(a) THMs 质量浓度; (b) THMs 摩尔分数

因为它决定了消毒副产物最终对人体的暴露浓度<sup>[9]</sup>。图 1 是 4 种三卤甲烷随时间的生成规律。由图 1(a)可知, 4 种三卤甲烷的生成量均随反应时间延长而增加。在本实验条件下, 12 h 时各种三卤甲烷生成量关系为: DBCM (62.9 μg/L) > BDCM (31.2 μg/L) > CF (29.4 μg/L) > BF (0.6 μg/L)。所生成的三卤甲烷类物质中, 主要以溴代甲烷为主(占总和的 71.8%)。值得注意的是, 4 种三卤甲烷的生成速率不同。水中加氯后立刻就有 DBCM 生成(13.0 μg/L); 1 h 时 BDCM 出现, 生成量为 4.8 μg/L; 而 2 h 时 CF 生成量才达到 3.1 μg/L。这是因为溴与有机物的反应速度比氯与有机物的反应速度要快得多, 并且只要水中含有溴, 即使在溴浓度很低时, 也会有溴代甲烷生成<sup>[10]</sup>。因此, 当含溴水中加入活性氯后, 立刻就有溴代甲烷生成, 而三氯甲烷到 2 h 时才开始逐渐生成。

每种三卤甲烷的摩尔分数等于这种三卤甲烷的摩尔浓度除以总的三卤甲烷的摩尔浓度。从摩尔分数来看(图 1(b)), 随着时间延长, CF 和 BDCM 在 THMs 中所占比重均逐渐增加, 而 DBCM 所占比重却逐渐减少。BF 的生成量一直保持在很低的水平。

为了解释几种 THMs 生成的摩尔分数随时间延长所表现出的不同规律, 在活性氯投量为 17 mg/L 的条件下, 考察了溴离子浓度对 THMs 生成和分配的影响, 实验结果见图 2。从图 2 可以看出, 随着 Br<sup>-</sup> 投加量增加, CF 和 BDCM 的生成量逐渐降低, BF 的生成量逐渐升高。而对于 DBCM 来说, 则是先随着 Br<sup>-</sup> 投加量的增加而增加, 当溴离子浓度大于 0.025 mmol/L 后又逐渐降低。可见, 在 HOCl 投量一定的情况下, 溴离子的浓度对三卤甲烷的生成和分配有很重要的影响。因此, 可以认为随着反应的进行, 由于

水中 Br<sup>-</sup> 逐渐被消耗, 导致 CF 和 BDCM 生成的摩尔分数逐渐升高. 本实验条件下, 溴离子投量为 0.0025 mmol/L, 由图 2 可知, 在这个浓度范围内, 随着溴离子浓度降低, DBCM 生成的摩尔浓度逐渐降低, 而 BF 的生成量也是在一个很低的水平上. 所以造成了图 1(b)中随着反应时间延长, DBCM 的摩尔分数逐渐降低, 而 BF 的生成量一直保持在很低水平的现象.

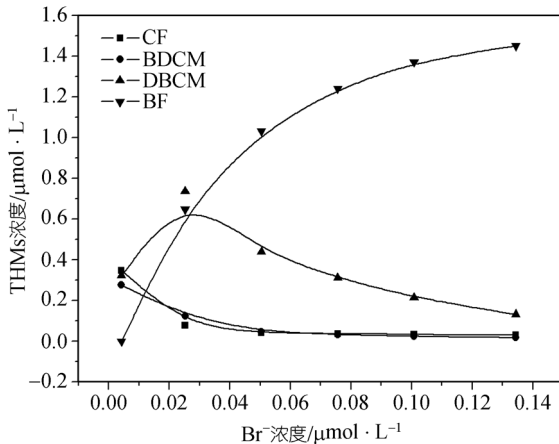


图 2 溴离子浓度对 THMs 生成的影响

氯化过程中 THMs 的生成可分为最初几个小时的快速反应和此后的慢速反应两个阶段. 为了对 THMs 的生成进行定量描述, 本文将慢速反应阶段的动力学数据采用二级动力学模型进行拟合. 假设慢速反应 THM 前驱物和氯反应生成 THM 的过程为 [11]



式中 [THMFP] 是慢速反应 THM 前驱物的浓度 (µmol/L); [Cl<sub>2</sub>] 是 t 时刻的余氯浓度 (µmol/L); k 是生成 THMs 慢速反应的二级反应速率常数.

根据上式, THM 的生成速率可表示为

$$\frac{d[\text{THM}]}{dt} = k \times [\text{Cl}_2] \times [\text{THMFP}] \quad (1)$$

对(1)式积分可得

$$\frac{1}{[\text{Cl}_2]_i - [\text{THMFP}]_T} \times \ln \left( \frac{[\text{THMFP}]_T \times [\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]_i \times ([\text{THMFP}]_T - [\text{THM}])} \right) = kt,$$

式中 [Cl<sub>2</sub>]<sub>i</sub> 是在初始快速氯消耗后的余氯浓度 (µmol/L); t = t<sub>i</sub> (h); [THM] = [THMFP]<sub>T</sub> (µmol/L); [THMFP]<sub>T</sub> = ([THMFP]<sub>f</sub> - [THMFP]<sub>i</sub>) (µmol/L). 初始 THM 生成势 [THMFP]<sub>i</sub> 与反应最初几个小时快速反应的 THM 前驱

物对应 (t < t<sub>i</sub>, t<sub>i</sub> = 4 h), 最终 THM 生成势 [THMFP]<sub>f</sub> 对应于慢速反应前驱物.

拟合结果表明, THM 的慢速生成过程符合二级动力学模型 (R<sup>2</sup> > 0.99), 反应速率常数 k 为 0.041 L/(mol · h).

## 2.2 反应时间对 HAAs 生成和分配的影响

图 3(a) 是 5 种卤乙酸随时间的生成规律. 可以看出, 卤乙酸的生成量均随时间延长而增加. 但是 5 种卤乙酸的生成量却有明显区别. 在本实验条件下, 24 h 后各卤乙酸生成量关系为: TCAA (72.2 µg/L) > DCAA (27.2 µg/L) > DBAA (6.9 µg/L) > MCAA (2.0 µg/L) > MBAA (1.2 µg/L). 24 h 时 5 种卤乙酸中, 氯乙酸占绝大多数 (92.6%), 主要的卤乙酸产物是 TCAA 和 DCAA.

同时, 进一步用 ΔC/Δt 来评价 5 种 HAAs 的生成速率 (ΔC = (时间间隔 Δt 终点时的摩尔浓度 - 时间间隔 Δt 起始点时的摩尔浓度)), 结果见图 3(b). 由图 3(b) 可以看出, 最初 4 h 时间里 TCAA 的生成速率很快, 达到了 0.05 µmol/h; 其次是 DCAA, 其生成速率为 0.02 µmol/h. 但是随着反应进行, TCAA 的生成速率很快下降, 在最后 12 h 内, 其生成速率只有 0.002 µmol/h; DCAA 的生成速率也随反应时间的延长而降低, 但是与 TCAA 相比降低的速度慢得多, 且最后 12 h 其生成速率比 TCAA 还略快, 达到 0.005 µmol/h. DBAA 的生成速率较 TCAA 和 DCAA 慢, 也随着反应的进行而降低. 在 24 h 的反应时间里, MCAA 和 MBAA 的生成速率十分低, 但是 MCAA 的生成速率随时间增加略有上升趋势. 据报道, MCAA 是 TCAA, BDCAA 和 DBCAA 的分解产物 [12]. 因此, MCAA 的生成速率随时间增加不仅是有机物和活性氯直接反应的结果, 也是 TCAA, BDCAA 和 DBCAA 的分解反应间接作用的结果.

各种卤乙酸的生成速率尽管有区别, 但是反应的最初几小时, 没有发生像三卤甲烷中 BDCM 和 CF 没有被检测到的现象. 这是因为最初氯和溴通过取代反应加入到 NOM 结构中, 首先形成的是分子量相对较高的卤化物, 相对小分子量的化合物, 如三卤甲烷, 并没有从母系分子中分离出来, 直到足够量的氯或溴与 NOM 相结合后, 它们才逐渐分离出来 [13]. 所以, 最初几个小时, 部分 THMs 没有被检测到. THMs 和 HAAs 的摩尔浓度随时间的变化规律也证明了这一点 (图 4). 由图 4 可见, 反应前 4 h 生成的 HAAs 较

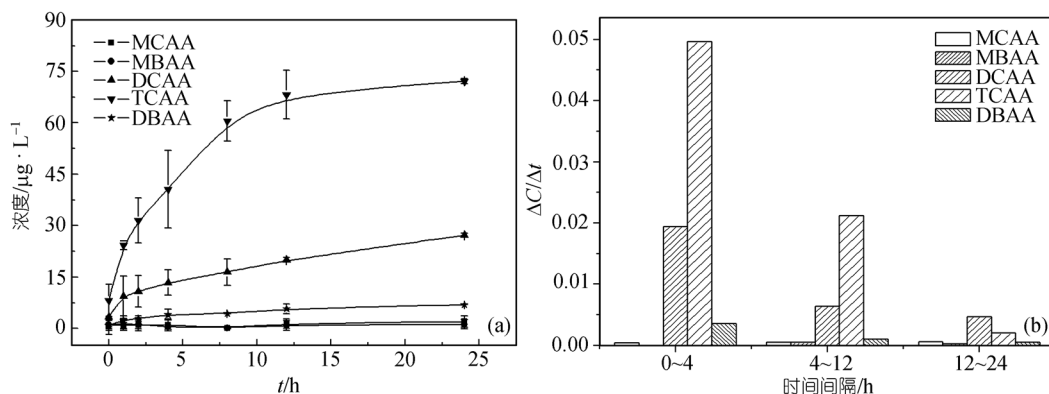


图3 反应时间对 HAAs 生成的影响  
(a) HAAs 质量浓度; (b) HAAs 生成速率

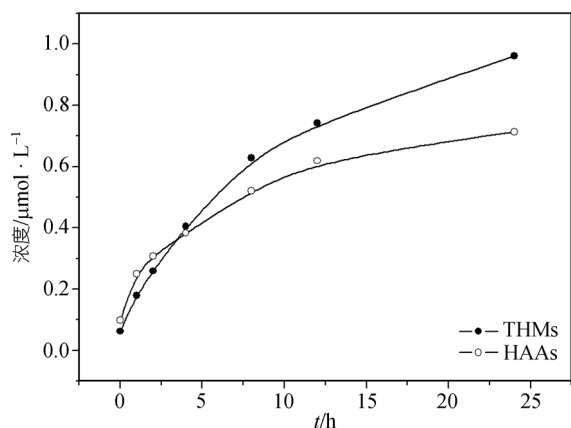


图4 反应时间对 THMs 和 HAAs 生成的影响

多, 而 4 h 之后 THMs 的摩尔浓度要高于 HAAs. 这也与前面对 THMs 和 HAAs 的生成速率的分析结果一致. 氯化的前 4 h 时间里, THMs 和 HAAs 都处在快速生成阶段. 但 4 h 之后, THMs 进入慢速生成阶段, 而 HAAs 的生成速率随着反应进行降低得更快, 所以出现了 4 h 后 THMs 的摩尔浓度高于 HAAs 的现象.

### 2.3 反应时间对 THMs 和 HAAs 中溴取代程度的影响

随着反应的进行, 溴和氯会通过取代反应逐渐加入到 NOM 结构中, 本文采用溴结合因子  $n$  和  $n'$  来评价 THMs 和 HAAs 中溴离子的取代程度 [14].

$$n = \frac{\sum_{k=0}^3 k \times [\text{CHCl}_{3-k}\text{Br}_k]}{\sum_{k=0}^3 [\text{CHCl}_{3-k}\text{Br}_k]}$$

$$n' = \frac{[\text{MBAA}] + [\text{DBAA}] \times 2}{[\text{MCAA}] + [\text{MBAA}] + [\text{DCAA}] + [\text{TCAA}] + [\text{DBAA}]}$$

式中  $n$  和  $n'$  的范围为 [0, 3], 并且  $n$  和  $n'$  的值越大, 说明溴的取代程度越高.

图 5 是反应时间对 THMs 和 HAAs 中溴取代程度的影响. 可以看出, 随着反应时间延长, THMs 和 HAAs 中溴的结合程度均逐渐降低. 并且 THMs 中溴的取代程度比 HAAs 中溴的取代程度高. 溴结合因子  $n$  从反应初期的 2.0, 经过 24 h 后降低到 1.0; 而对 HAAs 来说, 溴结合因子  $n'$  从反应初期的 0.17, 经过 24 h 后降低到 0.10. 氯化 24 h 生成的 DBPs 中, 氯取代产物的生成量更多, 而大部分溴取代产物是在反应初期生成的, 24 h 后其生成量几乎不再增加.

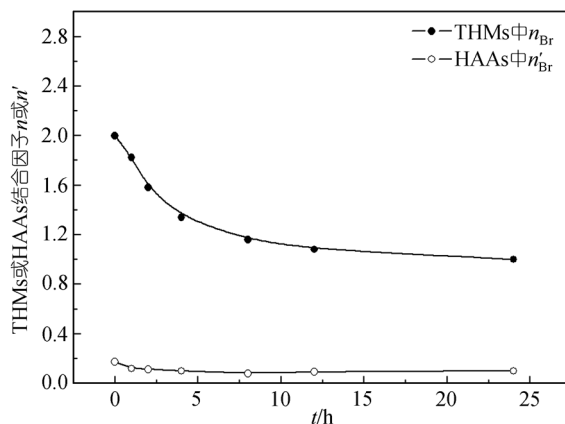


图5 反应时间对 THMs 或 HAAs 中溴取代程度的影响

从图 5 中还可以看出, THMs 中溴的取代程度要比 HAAs 中的溴的取代程度高. 这可能是由于含溴的水氯化后会生成 9 种卤乙酸, 其中含有溴的卤乙酸有 6 种, 本文只考察了其中两种含溴卤乙酸中溴的取代程度. 由于含氯溴的卤乙酸标品和测定方法的限制, 美国环保总局只规定了其中 5 种卤乙酸的浓度限制,



因此本文也只考察了这 5 种卤乙酸中溴的取代程度, 如果再考虑到其他 4 种含溴卤乙酸(BCAA, BDCAA, DBCAA, TBAA), 卤乙酸中溴的取代程度应该更高一些.

### 2.4 pH 对 THMs 生成和分配的影响

图 6 是 pH 对三卤甲烷生成和分配的影响. 由图 6(a)可见, 除了没有检测到 BF 生成外, 其他 3 种 THMs 的生成量均随 pH 升高而增加. 三卤甲烷的生成过程涉及到卤仿反应机理, 与 TCAA 的生成不同, 它对氧化反应的要求不是很严格. 因此尽管碱性条件下活性氯主要以氧化性较弱的 OCl<sup>-</sup>形式为主, 但由于氯仿反应是碱催化反应, pH 升高会加速 C-Cl 的碱催化水解反应. 因此 THMs 的生成量随着 pH 升高而增加.

由图 6(b)可见, 结构中含有溴的DBCM和BDCM的摩尔分数随pH升高而升高, 而结构中不含溴的CF的摩尔分数随pH升高而降低. 这是因为腐殖酸是弱酸, pH会影响腐殖酸的电离程度. 在酸性条件下, 腐殖酸的电离程度较弱, 使其溶解性变差, 憎水性加强. 由于氯和憎水物质反应活性较强, 而溴与亲水部分反应活性较强<sup>[15]</sup>, 因此随着pH降低, 生成的CF的量要高于含溴的三卤甲烷.

### 2.5 pH 对 HAAs 生成和分配的影响

图 7 是 pH 对 HAAs 生成和分配的影响. 由图 7 可见, TCAA 的生成受 pH 影响显著, 当 pH 从 5.0 升高到 9.0 时, TCAA 的生成量从 160.7 μg/L 降低到 79.8 μg/L. 与 TCAA 不同的是, 当 pH 从 5.0 升高到 9.0 时, DCAA 仅略微降低, 从 68.8 μg/L 降低到 37.8 μg/L.

虽然 TCAA 和 DCAA 结构相似, 但是 TCAA 并不是经 DCAA 直接衍生得来. 一般认为生成 TCAA 直接的前驱物是三氯乙酰衍生物, 而 TCAA 比 DCAA 经历了更为复杂的氯化氧化步骤, 因此受 pH 的影响更为复杂<sup>[16]</sup>. pH 会影响溶液中活性氯的存在形式. 次氯酸的 pK<sub>a</sub> 为 7.54, 当 pH < 7.54 时, 大部分氯以 HOCl 形式存在. HOCl 的氧化性较强, 此时氯化反应主要生成高度氧化的氯化物, 因此在酸性条件下, TCAA 和 DCAA 的生成量较高. pH > 7.54 后, 随着 pH 升高, 氯的主要存在形式为 OCl<sup>-</sup>. 与 HOCl 相比, OCl<sup>-</sup> 的氧化性较低, 因此 TCAA 和 DCAA 的生成量随着 pH 升高而降低.

DBAA, MCAA, MBAA 由于生成的量绝对值很小, 受 pH 影响较小. 当 β-二酮 (R'-CO-CH<sub>2</sub>-CO-R) 仅被一个氯取代时会生成 R'-CO-CHCl-CO-R 结构, 但是这个结构与 R'-CO-CCl<sub>2</sub>-CO-R 水解生成 CHCl<sub>2</sub>-CO-R 相比, 很难水解生成 CH<sub>2</sub>Cl-CO-R, 因此一卤乙酸的生成量较少<sup>[17]</sup>.

## 3 结论

反应时间对 THMs 和 HAAs 的生成和分配有重要影响. 含溴离子的水经 24 h 氯化反应后, 生成的 THMs 中溴代甲烷占绝对优势, 而生成的 HAAs 中氯代乙酸为主要产物. 随着反应时间增加, THMs 和 HAAs 中溴的结合程度均逐渐减少.

pH 对 THMs 和 HAAs 的生成和分配的影响很大. THMs 生成量均随 pH 升高而增加, 但含有溴的 DBCM 和 BDCM 的摩尔分数随 pH 升高而升高, 而不含溴的 CF 的摩尔分数随 pH 升高而降低. 在所考察

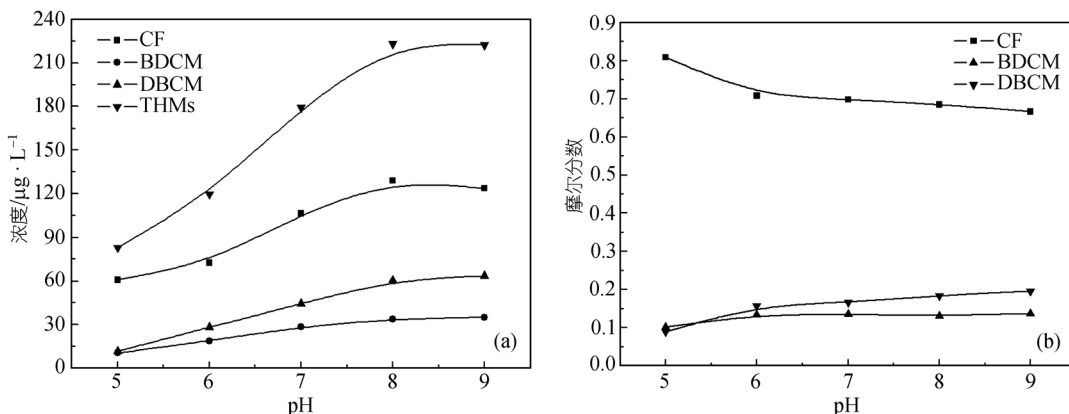


图 6 pH 对 THMs 生成的影响  
(a) THMs 的质量浓度; (b) THMs 的摩尔分数

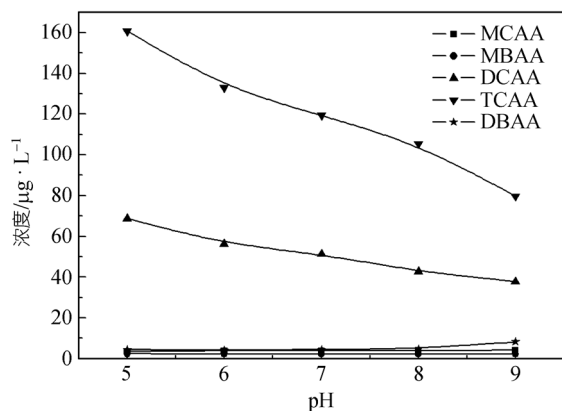


图7 pH对HAAs生成的影响

的pH范围内,主要的卤乙酸产物是TCAA和DCAA,它们的生成量都随着pH升高而降低。且TCAA的生成量总是大于DCAA的生成量。在水处理和传输过程中,应该注意控制反应时间和pH值,使消毒副产物的生成量最低。

## 参 考 文 献

- Golfinopoulos S K, Nikolaou A D. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination*, 2005, 176: 13—14[DOI]
- Cantor K P, Lynch C F, Hildesheim M E, et al. Drinking water source and chlorination by-products I. Risk of bladder cancer. *Epidemiology*, 1998, 9(1): 21—28[DOI]
- Adamantia A K, Euripides G S. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. *Wat Res*, 2002, 36: 2596—2606[DOI]
- Grossman L H, Manka J, Relis B L, et al. Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. *Wat Res*, 1993, 27(8): 1323—1331[DOI]
- Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Wat Res*, 2004, 38: 1502—1513[DOI]
- Rodriguez M J, Serodes J B, Levallois P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Wat Res*, 2004, 38: 4367—4382[DOI]
- USEPA. Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, 1990, Method 551.1
- USEPA. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction derivatization, and gas chromatography with electron capture detection. Technical Support Center Office of Ground Water and Drinking water, 2003, Method 552.3
- Nikolaou A D, Lekkas T D, Golfinopoulos S K. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. *Chem Eng J*, 2004, 100: 139—148[DOI]
- Chang E E, Lin Y P, Chiang P C. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. *Chemosphere*, 2001, 43: 1029—1034[DOI]
- Gallard H, Gunten U. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Wat Res*, 2002, 36: 65—74 [DOI]
- Hozalski R M, Zhang L, Arnold W A. Reduction of haloacetic acids by Fe<sup>0</sup>: Implications for treatment and fate. *Environ Sci Tech*, 2001, 35: 2258—2263[DOI]
- Li C W, Benjamin M M, Korshin G V. Use of UV spectroscopy to characterize the reaction between NOM and free chlorine. *Environ Sci Tech*, 2000, 34: 2570—2575[DOI]
- Gould J P, Fitchhorn L E, Urheim, E. Formation of brominated trihalomethanes: Extent and kinetics. In: Jolley R L, ed. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publication, 1983, 4: 297—310
- Liang L, Singer P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acid and trihalomethanes in drinking water. *Environ Sci Tech*, 2003, 37: 2920—2928[DOI]
- Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations. *Environ Sci Tech*, 1990, 24: 1655—1664[DOI]
- Gand D. Modeling of THM and HAA formation in Missouri waters upon chlorination. PhD Dissertation. Columbia: University of Missouri-Columbia, 2001