

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018101602

杨海燕, 柳婷, 董慧峪, 等. 高锰酸钾/亚硫酸氢钠氧化噻草酮后消毒副产物的生成趋势及毒性研究[J]. 环境化学, 2019, 38(5): 999-1004.
 YANG Haiyan, LIU Ting, DONG Huiyu, et al. Effects of PM and PM/BS on the degradation of metribuzin and the formation potential of disinfection by-products[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 999-1004.

高锰酸钾/亚硫酸氢钠氧化噻草酮后消毒副产物的生成趋势及毒性研究*

杨海燕¹ 柳婷¹ 董慧峪^{2**} 强志民² 叶桂洪¹ 李翼¹ 孙晓博¹

(1. 北京建筑大学, 北京应对气候变化研究和人才培养基地, 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 本文研究了不同 pH 条件下高锰酸钾/亚硫酸氢钠 (PM/BS) 对农药噻草酮 (MET) 的氧化降解, 预氧化后续氯化过程中消毒副产物 (DBPs) 的变化和毒性评估, 同时高锰酸钾 (PM) 氧化作为对照组. 研究表明, PM/BS 预氧化较 PM 预氧化能加大污染物 MET 的降解效率, 两种预氧化过程中 MET 的降解率在酸性条件下最大且随着 pH 的升高而降低, DBPs 的生成量和毒性都随着 pH 的升高而增大. 碱性条件下降解率低却生成了大量的二氯乙腈, 导致 DBPs 的生成量和毒性大幅增加, 值得引起重视和注意, 本文对此种现象产生的原因进行了详细探讨. PM/BS 系统降解污染物需要控制在酸性条件下进行, 既能增大降解效率, 又能降低 DBPs 的毒性.

关键词 高锰酸钾/亚硫酸氢钠 (PM/BS), 噻草酮 (MET), 消毒副产物 (DBPs), 毒性评估.

Effects of PM and PM/BS on the degradation of metribuzin and the formation potential of disinfection by-products

YANG Haiyan¹ LIU Ting¹ DONG Huiyu^{2**} QIANG Zhimin²
 YE Guihong¹ LI Yi¹ SUN Xiaobo¹

(1. Beijing Climate Change Response Research and Education Center, 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: This paper investigated the effects of potassium permanganate/sodium bisulfite (PM/BS) on the degradation of pesticide metribuzin (MET) under different pH conditions, and the changes and toxicity evaluation of disinfection by-products (DBPs) during oxidation and subsequent chlorination. At the same time, potassium permanganate (PM) was used as a control group. Results showed that PM/BS pre-oxidation increased the degradation efficiency of MET compared with PM pre-oxidation. In the two pre-oxidation processes, the degradation efficiency of MET was the largest under acidic conditions and decreased with the increase of pH, while the formation potential and toxicity of DBPs increased with the increase of pH. It is worth noting that the degradation efficiency under alkaline conditions was low, and a large amount of dichloroacetonitrile was formed, which leads to a large increase in the formation potential and toxicity of DBPs. The reasons for this

2018 年 10 月 16 日收稿 (Received: October 16, 2018).

* 国家自然科学基金 (51525806) 和水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07207-004) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51525806) and Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2017ZX07207-004).

** 通讯联系人, Tel: 15010335382, E-mail: hydong@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 15010335382, E-mail: hydong@rcees.ac.cn

phenomenon were discussed in detail. Finally, it was concluded that the degradation of pollutants in the PM/BS system needs to be controlled under acidic conditions, which can increase the degradation efficiency and reduce the toxicity of DBPs.

Keywords: potassium permanganate/sodium bisulfite (PM/BS), metribuzin (MET), disinfection by-products (DBPs), toxicity assessment.

地表水和地下水的农药污染是主要的环境问题,水生环境中的这些污染物由于具有毒性并且广泛使用,被认为是对环境和人类健康的潜在威胁^[1].噻草酮(Metribuzin, MET, 4-氨基-6-叔丁基-3-甲硫基-1, 2, 4-三嗪-5(4H)-酮)是最重要的选择性三嗪除草剂之一,根据中国农药毒性分级标准,它属于低毒除草剂^[2].MET 因其高效,低毒,高选择性等优点在我国得到广泛应用,许多作者报道了环境水中 MET 的残留水平高达 $25.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3].然而,通过常规饮用水处理过程(混凝、沉淀、过滤、消毒)不能有效地去除农药残留物,并且在氯化过程中容易形成消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs).因此,农药的去除一直备受关注.

高锰酸盐对污染物的氧化已被广泛研究.地下水的修复^[4]以及水处理过程中利用其高效性及环保性来控制各种有机污染物^[5].高锰酸钾(potassium permanganate, PM)作为常见的氧化剂可以加速农药的降解.最近的研究发现,高锰酸钾/亚硫酸氢钠(potassium permanganate/Sodium bisulfite, PM/BS)系统可以在毫秒级时间内降解有机物,其氧化污染物的表观速率比其他方法氧化污染物的表观速率快数万倍(包括改进的高级氧化方法)^[6].此外,PM/BS 系统具有特别强的氧化能力并且可以氧化不能被 PM 氧化的有机物质.研究证实,在 BS 活化 PM 的过程中,原位形成非络合的三价锰(Mn(III)).非络合的 Mn(III)具有很强的氧化性,能快速氧化有机污染物^[7].

MET 的氧化降解进行了大量研究.然而,没有研究尝试使用 PM/BS 系统来降解 MET 及氯化后典型 DBPs 生成势的变化.本文重点介绍了不同 pH 条件下预氧化剂对 MET 的降解效率,以及预氧化后 DBPs 在氯化过程中生成势的规律.主要研究(1)PM/BS 和 PM 预氧化系统下 MET 的降解;(2)不同 pH 条件下 PM/BS 和 PM 对 MET 的降解;(3)不同 pH 条件下预氧化后氯化过程中 DBPs 的生成势;(4)在预氧化后氯化过程中生成 DBPs 的毒性评估.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料

MET 从 meilunbio(中国大连)购买.从国药化工 Reagent Co.(中国上海)获得高锰酸钾、抗坏血酸、N,N-二乙基对苯二胺(DPD)、甲基叔丁基醚(MTBE)、磷酸、无水硫酸钠和次氯酸钠(5%活性氯).亚硫酸氢钠购自 J&K Chemical Co.(中国北京).从 Supelco 获得含有三氯甲烷(Trichloromethane, TCM)、二氯乙腈(Dichloroacetonitrile, DCAN)、1,1-二氯-2-丙酮(1,1-Dichloro-2-propanone, DCP)、1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-Trichloropropanone, TCP)、三氯硝基甲烷(Trichloronitromethane, TCNM)的 DBP 的标准溶液.色谱级甲醇购自 Thermo Fisher Scientific(Waltham, MA, USA).所有其他的化学品至少分析级,均由北京化学试剂公司(中国北京)提供.从 Milli-Q 系统(Advantage A10, Millipore, Billerica, MA, USA)获得超纯水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 实验方法

1.2.1 降解实验

降解实验在室温 24°C 下 100 mL 锥形烧瓶中进行, pH 值范围为 5.5—8.5.溶液的 pH 缓冲使用 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸盐配置.将预氧化剂 PM ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 PM/BS ($50/250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 注入含有 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MET 的溶液中,以使用 PM 或 PM/BS 系统降解 MET.以指定的时间间隔取 1 mL 样品,用 $100 \mu\text{L}$ 的硫代硫酸钠淬灭,然后通过 $0.45 \mu\text{m}$ 过滤器过滤,通过高效液相色谱(HPLC)测量残留的 MET 浓度.

1.2.2 消毒副产物生成实验

在锥形瓶中加入预氧化剂 PM ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 PM/BS ($50/250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 预氧化 40 mL MET

(3 mg·L⁻¹)溶液,磁力搅拌 30 min 后将 40 mL 样品转移到具有 PTFE 衬里隔膜的螺旋盖琥珀色玻璃瓶中,将定量的次氯酸钠储备溶液注入玻璃瓶中,保证氯浓度为 20 mg·L⁻¹,PM/BS 体系中的 BS 是还原剂,会消耗氯量,用 DPD 法进行余氯测定,与 PM 对比进行氯补充.然后将它们保存在 24 ℃ 的黑暗环境中,24 h 后,用抗坏血酸淬灭终止反应.基于 USEPA 方法 551.1 稍微修改进行液液萃取提取消毒副产物,从玻璃瓶中取出 20 mL 液体注入透明玻璃瓶,加入 6 g 无水硫酸钠,2 mL MTBE,振荡 10 min,静置 10 min,提取上层有机相后用气相色谱仪并配备有电子捕获检测器(GC-ECD)进行分析.

1.3 分析方法

溶液 pH 用 Leici pH 计(中国上海)测量.TOC-VCPN 分析仪(Shimadzu,日本)用于量化溶液的溶解有机碳(DOC)浓度.

使用配备有 Atlantis C18 柱(4.6 mm×250 mm,5.0 μm)的 UV 1200 波长 280 nm 的 Agilent 1200 系列 HPLC 系统检测 MET.流动相由 30%超纯水(A 相)和 70%甲醇(C 相)组成,流速为 0.5 mL min⁻¹.注射体积为 100 μL,柱温保持在 40 ℃.

使用配备有电子捕获检测器(ECD)和 HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm 膜厚,Agilent Technologies,USA)的气相色谱仪(Thermo-electron Finnigan,Waltham,MA,USA)分析 DBPs.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PM、PM/BS 降解

为了验证 BS 增强 PM 氧化有机污染物的可行性,使用 MET 作为探针化合物,在 pH6.5 的条件下,考察添加和不添加 BS(250 μmol·L⁻¹)对 50 μmol·L⁻¹ PM 氧化 MET 的影响.图 1 描述了在不同反应体系下 MET 的去除效率.单独使用 PM,MET(5 μmol·L⁻¹)的降解率为 29%,BS(250 μmol·L⁻¹)的降解效果可以忽略不计,而在 10 s 的时间内它们的组合转化了 92%的 MET.延长反应时间没有观察到进一步的降解,表明在 PM/BS 系统中 MET 的降解在 10 s 或更短的时间内完成.同样,在 PM/BS 系统中也观察到 TCS 和 BPS 的极快降解^[8-9].这些结果证实 BS 可以活化 PM 以加速顽固污染物的降解.

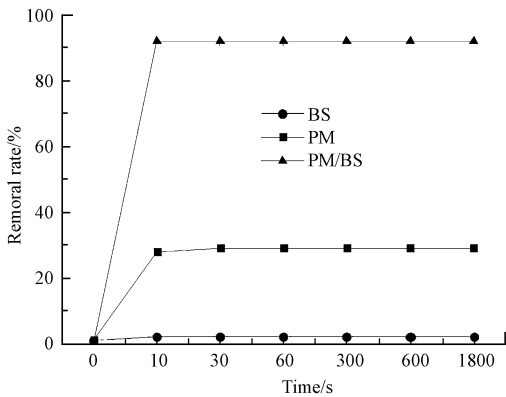


图 1 不存在和存在亚硫酸盐的情况下 Mn(Ⅶ)对 MET 的降解
Fig.1 Degradation of MET by Mn(Ⅶ) in the absence and presence of sulfite

pH 可以影响 PM 及 PM/BS 系统中水的离子价态,以及反应体系中目标化合物的电离度.因此,确定 pH 对降解效率的影响十分必要.研究了初始 pH(5.5—8.5)对 PM 及 PM/BS(50/250 μmol·L⁻¹)系统中 MET 降解的影响.如图 2 所示,在 pH = 5.5、6.5、7、7.5、8.5 的条件下 1 min 内 PM/BS 对 MET 的去除率分别为 62%、92%、82%、72%、70%.随着 pH 值的增加,MET 去除率增加然后降低.在 pH 值为 6.5 时,去除率达到 92%,在 pH 值>7 时,去除率从 92%下降到 70%.这一结果可能是由于在酸性条件下,PM 反应更快.在 pH=7.0—8.5 时 MET 降解率降低可能是由于亚硫酸氢盐转变为亚硫酸盐(pK_a = 7.2)^[10],而 PM/BS体系的强氧化性依赖于 BS 活化 PM 生成的 Mn(Ⅲ)以及硫酸根自由基和羟基自由基,如下公式(1)所示.亚硫酸盐的转化阻碍了 BS 活化 PM 反应中间体的生成.同时碱性条件下 Mn(Ⅲ)的歧化率较

高^[11],这也导致 MET 的降解率下降.Mn(Ⅲ)的歧化如下公式(2)所示.

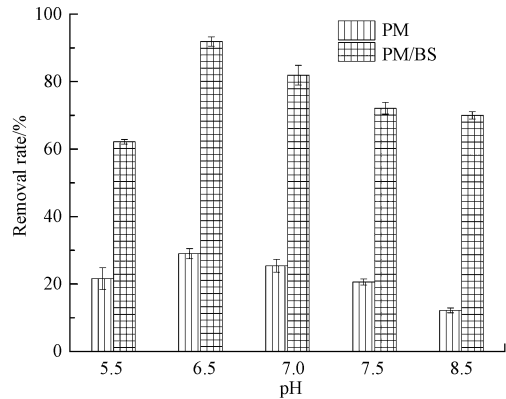


图 2 不同 pH 条件对 PM/BS 系统降解 MET 的影响

Fig.2 Effect of different pH conditions on degradation of MET by PM/BS system

2.2 PM、PM/BS 预氧化

图 3 展示了在 MET 预氧化和氯化过程中 pH 对 DBPs 形成的影响.从整体情况来看,锰体系下的预氧化过程能增加后续氯化过程中 DBPs 的生成量,并且 PM/BS 预氧化过程中 DBPs 的生成量大于 PM 预氧化过程.值得注意的是当 pH 值从 6.5 增加到 8.5 时,DCAN,TCNM 和 TCP 的量不断增加,DCAN 的增加量尤为明显.pH 值从 6.5 增加到 8.5 时,DCAN 的生成量在氯化过程中从 0.2 μg·L⁻¹ 增加到 21.8 μg·L⁻¹,PM 预氧化后从 0.9 μg·L⁻¹ 增加到 61.3 μg·L⁻¹, PM/BS 预氧化后从 5.4 μg·L⁻¹ 增加到 114.7 μg·L⁻¹.这可能是 MET 预氧化及氯化过程中,DCAN 的水解与 DCAN 的生产同时发生,但在碱性条件下,DCAN 的形成比 DCAN 的水解更占优势,导致 DCAN 的浓度大幅度增加^[12].TCP 在不同 pH 条件下的形成趋势与 DCAN 相似,所以 TCP 在碱性条件下 DBPs 的生成量也增加.对于 TCNM,总体趋势也是 DBPs 的生成量随着 pH 的增加而增加.但在酸性条件下,PM/BS 预氧化过程中 DBPs 的生成量大于 PM 过程中 DBPs 的量,而在碱性条件下则相反.

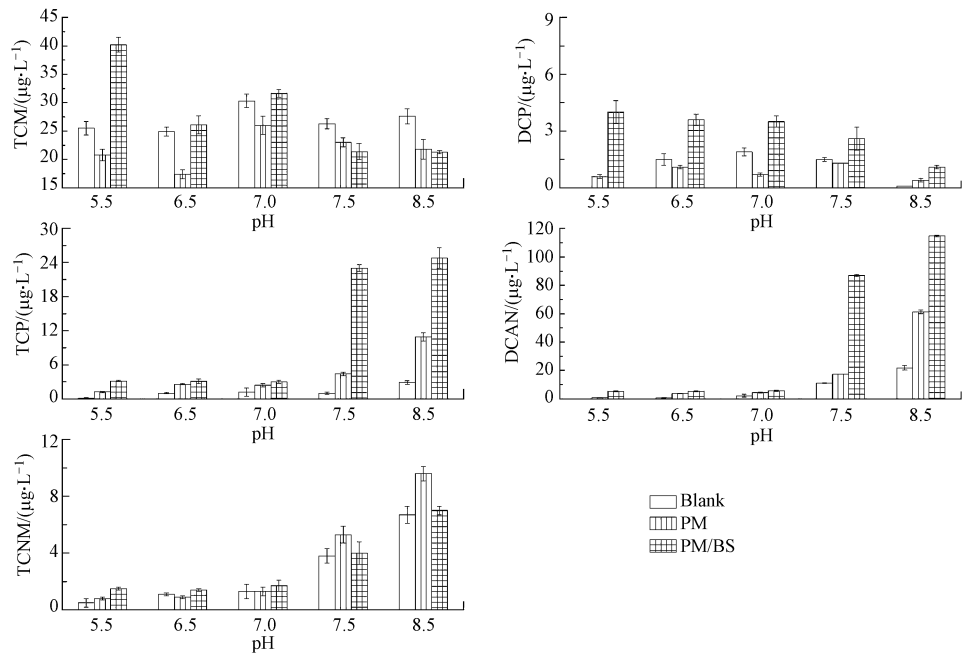


图 3 不同 pH 条件对 MET 预氧化对 DBPs 生成势的影响

Fig.3 Effect of MET on the formation potential of DBPs after pre-oxidation at different pH conditions

DCP 的生成量随着 pH 值的增加而减少,DCP 可以被氧化生成 TCP,TCP 可水解生成 TCM^[13],碱性条件下 DCP 可能被氧化为 TCP,这也解释了为什么 DCP 与 TCP 随着 pH 的变化出现相反的变化规律. PM/BS 预氧化过程可增加 DCP 的形成潜力,但 PM 过程则相反.在酸性条件下 PM/BS 预氧化可以增加 TCM 的生成量,PM 过程则降低 TCM 的浓度.然而,碱性条件下,预氧化过程均降低了 TCM 的生成量.氯存在的情况下 TCM 是稳定的并且是其它 DBPs 转化形成的末端氯化产物,其浓度随着氯剂量的增加而增加,也是产量最多的 DBPs^[14].有研究表明,DCAN 和 TCNM 是不稳定的 DBPs 其浓度取决于它们的形成和水解速率的相对贡献.随着氯化时间的增加,DCAN 和 TCNM 会水解转化为 TCM^[15].但在碱性条件下,DCAN 和 TCNM 的生成量增加而 TCM 的生产量降低,说明碱性条件下会抑制 DCAN 和 TCNM 水解转化.

有趣的现象是 MET 在酸性条件下预氧化后降解率大,但是生成的 DBPs 的量却少.说明降解转化的产物不是 DBPs 的前驱物.而碱性条件下降解率低,却生成了 DBPs 的前驱物.关于 PM 和 PM/BS 降解 MET 主要的 3 种途径,分别是叔丁基链的羟基化,—SCH₃基团的裂解而后三嗪环的氧化和氨基的裂解^[16].而氨基的裂解脱氮容易导致 N-DBPs 的生成,即 DCAN 和 TCNM.由此可以推断碱性条件下,降解可能主要以氨基裂解的产物为主,生成大量的 DCAN 和 TCNM.而酸性条件下,前两种转化产物为主.

2.3 消毒副产物毒性评估

基于上述研究和分析,不同种类 DBPs 的增加和减少可以进行权衡分析研究以此来提供综合毒性评估.因此,通过将每种 DBPs 的生成量与每个 DBPs 物种相应的毒性值相乘加和后来计算细胞毒性指数 Cytotoxicity index(CTI)和遗传毒性指数 Genotoxicity index(GTI),通过如下所示公式(3)和(4)计算.毒性值包括不同 DBPs 的细胞毒性值(%C1/2X)和遗传毒性值 Genotoxic potency(遗传毒性效力),由 Plewa 和其他研究人员提出^[17-18].

$$CTI = \sum \left[\frac{1}{\%C1/2X} \times C_x \right] \tag{3}$$

$$GTI = \sum \left[\frac{1}{Genotoxic\ potency_x} \times C_x \right] \tag{4}$$

式中,%C1/2X 和基因毒性效力表达源于其它地方定义的细胞毒性和遗传毒性^[19];C_x代表每个 DBPs 的生成量(nmol⁻¹);X 代表 TCM、DCP、TCP、DCAN 和 TCNM.

如图 4(a)所示,在不同的 pH 条件下预氧化过程中的 CTI 值(PM/BS 和 PM)变化很大.随着 pH 增加,CTI 值显著增加.最引人注目的是在碱性条件下 CTI 的值大大提高.通过计算程序的数据分析,发现这种现象主要归因于 TCNM 和 DCAN,尤其是 DCAN 在碱性条件下生成量明显高于其他种类的 DBPs,CTI 计算中 DCAN 在所研究的 DBPs 中起主导作用^[20].GTI 结果如图 4(b)所示.随着 pH 增加,GTI 值也增加,但从数量级上相较于 CTI 值波动不显著.在 pH 条件一定时,只考虑预氧化剂的不同,可以发现 CTI 和 GTI 的值从大到小排序都遵循:PM/BS 过程>PM 过程>氯化过程.这说明相同条件下 PM/BS 预氧化生成的消毒副产物的毒性高于 PM 预氧化过程.

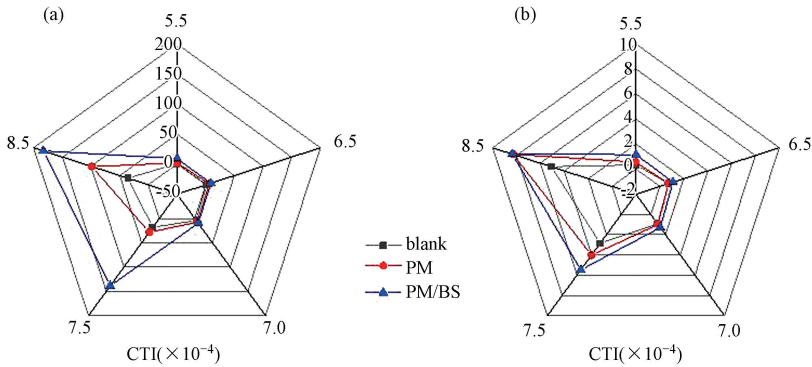


图 4 不同 pH 条件下 MET 预氧化后的毒性值
(a) CTI 值; (b) GTI 值

Fig.4 Toxicity value after MET pre-oxidation under different pH conditions
(a) CTI values; (b) GTI values.

3 结论 (Conclusion)

BS 可以活化 PM 以加速顽固污染物 MET 的降解,降解率在酸性条件下即 $\text{pH}=6.5$ 时有最大值,当 pH 值大于 6.5 时,降解率随着 pH 的增加而降低.从整体情况来看,锰体系下的预氧化过程能增加后续氯化过程中 DBPs 的生成量,并且 PM/BS 预氧化过程中 DBPs 的生成量大于 PM 预氧化过程.值得注意的是当 pH 值从 6.5 增加到 8.5 时,DCAN、TCNM 和 TCP 的量不断增加,DCAN 的增加量尤为明显.碱性条件下降解率低,DBPs 的生成量却高,说明碱性条件下的降解转化产物是 DBPs 的前驱物,可能是氨基的裂解脱氮导致 DCAN 和 TCNM 的生成.利用 CTI 和 GTI 对生成的 DBPs 进行综合性毒性评估,CTI 和 GTI 的值从大到小排序都遵循:PM/BS 过程>PM 过程>氯化过程,且随着 pH 值的增加而增加.碱性条件下,DBPs 的量增加导致毒性增加值得引起重视和注意,PM/BS 系统降解污染物需要控制在酸性条件下进行,既能增大降解效率,又能降低 DBPs 的毒性.

参考文献 (References)

- [1] BOUCHONNET S, BOURCIER S, SOUISSI Y, et al. GC-MSⁿ and LC-MS/MS couplings for the identification of degradation products resulting from the ozonation treatment of Acetochlor[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2012, 47(4): 439-452.
- [2] HENRIKSEN T, SVENSMARK B, JUHLER R K. Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 957(1): 79-87.
- [3] MALOSCHIK E, ERNST A, HEGEDUS G, et al. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary[J]. Microchemical Journal, 2007, 85(1): 88-97.
- [4] PETRI B G, THOMSON N R, URNOWICZ M A. Fundamentals of ISCO using permanganate [M]//In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation[M]. New York: Springer, 2011: 89-146.
- [5] GUAN X, HE D, MA J, et al. Application of permanganate in the oxidation of micro-pollutants: A mini review[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2010, 4(4): 405-413.
- [6] 孙波. NaHSO_3 活化 KMnO_4 快速氧化水中微量有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [6] SUN B. Kinetics and mechanisms on the fast degradation of Micro-Organic contaminants by bisulfite activated permanganate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
- [7] SUN B, GUAN X H, FANG J Y, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of $\text{Mn}(\text{III})$ [J]. Environmental Science Technology 2015, 49: 12414-12421.
- [8] GAO Y, JIANG J, ZHOU Y, et al. Does soluble $\text{Mn}(\text{III})$ oxidant formed in situ account for enhanced transformation of triclosan by $\text{Mn}(\text{VII})$ in the presence of ligands[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(8): 4785-4793.
- [9] GAO Y, JIANG J, ZHOU Y, et al. Unrecognized role of bisulfite as $\text{Mn}(\text{III})$ stabilizing agent in activating permanganate ($\text{Mn}(\text{VII})$) for enhanced degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 418-422.
- [10] TARTAR H V, GARRETSON H H. The thermodynamic ionization constants of sulfurous acid at 25 °C [J]. Journal of the American Chemical Society, 1941, 63(3): 808-816.
- [11] LIU C, ZHAO M, HE S, et al. Activation of permanganate with hydrogen sulfite for enhanced oxidation of a typical amino acid[J]. Environmental Technology, doi: 10.1080/09593330.2018.1426644.
- [12] WANG A Q, LIN Y L, XU B, et al. Degradation of acrylamide during chlorination as a precursor of haloacetonitriles and haloacetamides [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 38-46.
- [13] FANG J, MA J, YANG X, et al. Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa* [J]. Water Research, 2010, 44(6): 1934-1940.
- [14] DING S, CHU W, BOND T, et al. Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetonitriles, and haloacetamides from the chlorination of acetaminophen [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 112-119.
- [15] YU Y, RECKHOW D A. Kinetic analysis of haloacetonitrile stability in drinking waters [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(18): 11028-11036.
- [16] ANTONOPOULOU M., KONSTANTINOI I. Photocatalytic treatment of metribuzin herbicide over $\text{TiO}_{2,n}$ aqueous suspensions: Removal efficiency, identification of transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 294: 110-120.
- [17] 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.
- [18] PLEWA M J. Charting a new path to resolve the adverse health effects of DBPs//Abstracts of papers of the American chemical society[C]. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC., 2014, 248.
- [19] PLEWA M J, WAGNER E D, MUELLNER M G, et al. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs[J]. Urbana, 2008, 51: 36-50.
- [20] HU J, CHU W, SUI M, et al. Comparison of drinking water treatment processes combinations for the minimization of subsequent disinfection by-products formation during chlorination and chloramination[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 352-361.