

DOI:10.11918/201906127

东北地区原水氯化消毒副产物三氯甲烷生成模型预测

姜 旭^{1,2}, 赵慕南¹, 纪 峰², 崔崇威¹

(1. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨供水集团有限责任公司, 哈尔滨 150001)

摘 要: 针对含有天然有机物的原水经过液氯或次氯酸钠消毒后生成多种含卤素的化合物——消毒副产物(DPBs)问题, 尤其三氯甲烷(TCM)的出现引起广泛关注, 其生成影响因素主要包括水中的有机质含量、pH、水温、投氯量、消毒接触时间等。经调查, 东北地区许多市、县净水厂规模多为5万t/d以下的小型水厂, 由于检测能力及成本的问题, 无法实现对出厂水中TCM的检测, 一旦原水水质发生变化则无法保证出厂水水质安全。因此, 建立常规指标与TCM生成量之间的预测模型, 将更好地帮助不具备TCM检测能力的水厂预测TCM的生成情况。以东北某大型净水厂为例, 采用国家标准方法检测各指标含量, 通过多元线性回归分析方法, 对原水常规指标水温、pH、浑浊度、高锰酸盐指数、投氯量这些基于原水和消毒工艺的主要参数进行统计分析, 建立TCM的生成模型, 为具有类似水源及消毒方式的中小型净水厂预测TCM的生成提供了很好的预判方式。

关键词: 天然有机物; 三氯甲烷; 氯化消毒; 消毒副产物; 生成模型

中图分类号: X524 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2020)11-0033-07

Prediction of chlorination disinfection by-product trichloromethane generation model of raw water in northeast China

JIANG Xu^{1,2}, ZHAO Munan¹, JI Feng², CUI Chongwei¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China; 2. Harbin Water Supply Group Co., Ltd., Harbin 150001, China)

Abstract: Raw water with natural organic matters produces a variety of halogenic organic compounds after liquid chlorine or sodium hypochlorite disinfection, known as disinfection by-products (DBPs). Among them, the generation of trichloromethane (TCM) has attracted extensive attention. Factors affecting its formation including the organic content, pH, water temperature, chlorine dosage, disinfection contact time, and so on. According to survey, the scale of the water treatment plants in many cities and counties in northeast China is mainly small with a daily production capacity of less than 50 000 t/d. Moreover, due to the problems of testing capability and cost, it is impossible to detect TCM continuously in effluent water, and once the raw water quality changes, the safety of the effluent water quality will not be guaranteed. Therefore, the establishment of the prediction model between TCM and conventional parameters will help water treatment plants with no TCM detection abilities to predict the generation of TCM. In this study, taking a large water treatment plant in northeast China as an example, the contents of each parameter were detected using national standard methods. With the method of multiple linear regression analysis, the parameters which concern with the characteristics of raw water and disinfection processes, such as water temperature, pH, turbidity, potassium permanganate index, and chlorine dose, were added to the establishment of the TCM generation model. The multiple regression model provides a good prediction method for the generation of TCM in small and medium-sized water treatment plants with similar raw water characteristics and disinfection processes.

Keywords: natural organic matter; trichloromethane; chlorination; disinfection by-products; generation model

液氯或次氯酸钠消毒相对二氧化氯、臭氧及紫外线消毒等方式不仅价格便宜、应用范围广, 而且能够有效杀死水中存在的细菌、原生动物等微生物, 同时在管网末端还能残存一定的余氯量, 达到持续消

毒的目的, 因此, 目前中国的净水厂普遍采用液氯消毒^[1]。但由于氯的氧化性较强, 极易与水中的天然有机物(NOM)如腐殖酸(HA)、富里酸(FA)等生成具有“三致”毒性的消毒副产物(DBPs), 严重危及人类的身体健康^[2-4]。

以东北地区H市为例, 其水源特点及净水工艺具有东北地区普遍的特点。水源地位于天然原始林区内的M水库, 由于水源地上游面积广阔, 森林植被茂盛, 使得这些水库水源中富含NOM, 经验证主

收稿日期: 2019-06-18
基金项目: 哈尔滨工业大学任南琪工作室, 环境与生态学(HSCJ201704)
作者简介: 姜 旭(1982—), 男, 博士研究生;
崔崇威(1963—), 男, 教授, 博士生导师
通信作者: 崔崇威, cuichongwei1991@126.com

要是 FA 和 HA, 即含有大量消毒副产物前体物 (DBPFPs)^[5]. 净水厂采用常规处理工艺, 无法对原水中有有机物进行有效去除^[6]. Ding 等^[7]发现加氯消毒过程中产生有毒副产物三氯甲烷 (TCM), 逐渐引起对饮用水中 DBPs 的形成和控制的重视. 如果更换消毒方式, 如二氧化氯、高级氧化工艺中的 UV-O₃、UV-TiO₂ 等方法, 虽然能够保证消毒效果, 但会间接增加净水厂的运行能耗和成本, 且目前只是处于实验室研究阶段^[8-10].

本文采用经过混凝—沉淀—过滤—氯化消毒后的 M 水库水源水为水样, 依据 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》的要求^[11], 采用生活饮用水标准检验方法^[12-14], 对生产的饮用水进行连续 36 个月的数据监测, 发现 TCM 有明显检出, 虽然未超过国家标准 (<60 μg/L), 但如果控制不好净水工艺, 极易存在超标风险. 另外, 东北地区许多市、县城净水厂规模为 5 万 t/d 以下的小型水厂, 消毒剂由二氧化氯改为次氯酸钠居多, 但由于水厂化验室检测能力问题, 无法实现对于出厂水中 TCM 的连续检测, 另外由于加氯设备自动化程度不高, 一旦原水水质发生变化, 工艺调整不及时, 都存在此类风险. 因

此, 建立一个包含水源水质特征, 主要为日常净水厂所监测的水质常规指标, 并结合氯化消毒方式的消毒副产物预测模型, 可以有效地对 TCM 的生成量进行预判, 更好地帮助供水企业保证出厂水水质安全, 具有很强的现实意义. 在过去的研究中, 主要采用线性或非线性回归的方式将 DBPs 的生成与氯化试验相关的如表征有机物含量、水温、pH、投氯量等指标与 TCM 建立关系模型^[15-16]. 基于上述原因, 采用多元回归分析方法, 结合消毒剂投加量及主要关注的水源指标与 TCM 建立生成模型, 对 TCM 生成量进行预测, 并检验和推断其适用性, 有助于在净水过程中有效控制 DBPs 的生成.

1 实 验

1.1 实验样品

所有样品均来自 H 市的某净水厂. 水源为距离水厂 180 km 外的原始森林中的 M 水库, 该水厂服务人口约 340 万, 供水能力为 90 万 t/d. 图 1 为该水厂的净水工艺, 取样点位于配水泵房内, 采用的常规水处理设计为混凝—沉淀—过滤—消毒, 消毒过程只在进入配水系统前进行, 消毒方式为液氯消毒.

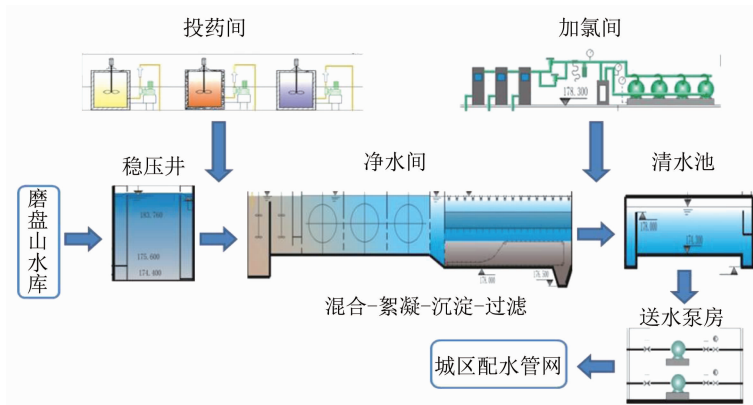


图 1 水厂工艺流程及样品采集点

Fig. 1 Process flow chart and sampling point of water supply plant

所有样品从 2017 年 3 月—2019 年 3 月进行连续监测. 检测 DBPs 的样品用 100 mL 棕色玻璃瓶分装, 并放入抗坏血酸和硫代硫酸钠各 0.1 g, 样品瓶水样填满至溢出没有气泡后, 用聚四氟乙烯膜的翻口胶塞封好带回实验室. 其他指标如高锰酸盐指数 (COD_{Mn}), 装入 50 mL 塑料瓶中带回实验室检测, 浑浊度、pH、温度指标现场检测, 水厂投氯量根据水厂实际耗氯量确定. 所有样品瓶用自来水冲洗后, 再用超纯水清洗并放置在 150 °C 干燥箱内 2 h. 取样之后, 这些瓶子储存在 4 °C 的避光环境中, 带回实验室进行分析.

1.2 实验试剂及设备

根据试验要求, 包括检测、分析等工作需要使用的主要试剂、药品包括: TCM 标准品来自百灵威科技有限公司; 甲基叔丁基醚和甲醇, 色谱纯, 上海安谱科学仪器有限公司. 所有试剂均直接使用, 未做进一步纯化处理. 实验用水均由 Millipore Milli-Q 纯水系统制备 (电阻率 ≥18.2 Ω·cm). 实验用到的玻璃器皿使用前用超声洗涤 15 min, 然后用自来水冲洗, 并用超纯水清洗 3 次, 随后在 130 °C 烘箱内烘干 24 h.

1.3 主要指标分析方法

实验中主要参数采用生活饮用水标准检验方

法:三氯甲烷^[12],采用 Agilent GC7890B 型气相色谱,色谱柱型号为 DB-624,色谱柱尺寸为 30 m × 0.25 mm × 1.4 m. 测试过程采用分流进样(10:1). 进样量为 1 mL,进样口温度为 200 ℃,检测器温度为 250 ℃,空气流量控制在 60.0 mL/min,氢气流量保持 2.0 mL/min,以高纯氮气作为载气,流量为 30.0 mL/min. 加标回收率为 101.4%,精密度为 2.25%;浊度^[13],采用哈希 AN2100 浊度仪,散射光分光光度法;pH^[13],采用哈希 AN2100pH 计,玻璃电极法;高锰酸盐指数^[14],采用高锰酸钾氧化法.

1.4 数据整理

通过对 2017—2019 年的原水及出厂水进行监测,考察了原水中温度(T)、pH、投氯量(Cl_2)、浊度(TD)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})与出厂水中 TCM 生成之间的关系. 水源水未检测到 TCM,因此,在计算过程中其本底值可计为 0,使得 TCM 生成量与可变因素之间的关系更为直接. 另外,有研究表明, Br^- 对 DBPs 的生成有一定影响^[17],但在连续检测的水源水中未检测出 Br^- 质量浓度,同时,对 GB5849—2006《生活饮用水卫生标准》中规定的一氯二溴甲烷(国标限值为 0.1 mg/L)、二氯一溴甲烷

(国标限值为 0.06 mg/L)、三溴甲烷(国标限值为 0.1 mg/L)也均未检出(均 <0.000 1 mg/L),远远低于各自国标当中的限值,因此,对本地区 Br^- 质量浓度不作为生成模型变量考虑. 氯投加量依据净水厂普遍采用的计量方式,即每 1 000 t 水中投加的氯质量表示. 采用 COD_{Mn} 综合反映水体有机物的含量,是目前国内各供水企业掌握原水水质有机物情况的重要参数;国内外采用氯消毒的净水厂在实际运行中均将消毒接触时间定为不少于 30 min,因此,结合实际水厂运行条件,不将时间变量纳入模型当中.

表 1 对 TCM 形成的季节性趋势进行了统计(2017 年 1 月—2019 年 2 月),采用多元回归分析作为评价系统统计显著性变量并建立模型. 以 Krasner S 等的研究方法^[18]为基础,对基于 4 个不同季节的影响,分别定义了因变量(TCM)和 3 个虚拟变量. 建立季节虚拟变量,根据当地气温,将季节分为 3 组:春季(SP,3 月—5 月)、夏季(SU,6 月—8 月)、秋季(AU,9 月—11 月),当季节变量为 1 时,代表此季节,反之,为 0 时则代表不是该季节. 具体的定义在之前研究中已进行过详细描述^[17].

表 1 变量的范围、均值及标准偏差
Tab.1 Range, mean, and standard deviation of variables

项目	TCM/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl_2 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	TD/NTU	$T/^\circ\text{C}$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	春季(SP)	夏季(SU)	秋季(AU)
最小	0.003	1.15	6.54	0.57	1.21	2.03	0	0	0
最大	0.054	2.01	7.12	8.16	24.52	7.15	1	1	1
平均	0.017	1.55	6.85	1.44	10.83	3.98	0.26	0.24	0.24
标准偏差	0.010 27	0.190 29	0.182	1.431	5.794	0.918	0.438	0.432	0.432

注:样品数量均为 94.

2 结果与讨论

本研究侧重采用回归分析方法分析北方地区高 NOM 水源水质特点. 通过表 1 所示的各变量的范围、均值及标准偏差,原水水温(T)年变化范围为 1.21 ~ 24.52 ℃,pH 为 6.54 ~ 7.12,TD 为 0.57 ~ 8.16 NTU, Cl_2 为 1.15 ~ 2.01 mg/L, COD_{Mn} 为 2.03 ~ 7.15 mg/L. 需要注意的是上述变量变化范围较大的是 T 、TD 以及 COD_{Mn} ,较大的浮动主要出现在每年春季库区冰面开始融化时以及每年夏季降雨量较大的时间段,而 Cl_2 和 pH 变化范围较小.

在建立变量之间关系前,首先对各变量之间的相关性进行研究. 由表 2 可以看出,TCM 与 Cl_2 ($R^2=0.530$)、pH ($R^2=0.468$)、 COD_{Mn} ($R^2=0.445$) 具有正的线性相关,说明这些因素有利于 TCM 的生

成. 另外,通过同时观察各变量之间的相关性发现, Cl_2 与 TD、 T 、 COD_{Mn} 之间具有显著线性相关性; COD_{Mn} 与 pH、TD、 T 和 Cl_2 之间具有显著线性相关性; T 与 TD 之间有显著线性相关性. 综上,可说明 TCM 与各变量之间均存在相关关系.

通过协方差分析判断季节与 TCM 生成量之间的关系. 将季节进行分组,以季节为分组变量,温度为协变量,为确保协方差分析有效,应首先对数据进行同质性检验分析. 表 3 中同质性检验对应的 P 值,当 P 值大于显著性水平时,接受原假设即满足方差同质性条件. 采用最小二乘差分法进行协方差分析,统计结果如表 4 所示,考虑将季节分组中排除与水温有关系的因素后是否会影响因变量 TCM 生成量. 综合表 3、4 可以说明季节在排除对水温的影响因素后对 TCM 生成量有影响,因此,认为模型中需要引

入季节因素虚拟变量.

由表 2 可知,某些变量之间相关性不是很高,因此,考虑非线性关系.如表 5 所示,将 TCM 与 5 种自变量进行拟合选择,表中的值为对应的拟合优度,拟合优度越高说明因变量和自变量之间的关系拟合得越精确.通过表 5 可知,最终确定可以引入的自变量及其二次幂、三次幂、对数值和倒数值形式进入方程.模型检验、方差分析、方程显著性见表 6~8.

表 2 各变量相关系数
Tab.2 Correlation coefficients of variables

变量	TCM/(mg·L ⁻¹)	Cl ₂ /(mg·L ⁻¹)	pH	TD/NTU	T/℃	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)
TCM	1					
Cl ₂	0.530	1				
pH	0.468 **	0.185	1			
TD	0.271	0.252 *	0.088	1		
T	0.315	0.386 **	0.138	0.177	1	
COD _{Mn}	0.445 *	0.477 **	0.256 *	0.354 **	0.238 *	1

注: * 在 0.1 的显著性水平下显著; ** 在 0.05 的显著性水平下显著.

表 3 同质性检验
Tab.3 Homogeneity test

季节	F	df ₁	df ₂	P
Spring (SP)	1.156	1	73	0.286
Summer (SU)	0.017	1	73	0.896
Autumn (AU)	1.000	1	73	0.523
Winter (WI)	1.964	1	73	0.165

表 4 协方差分析
Tab.4 Analysis of covariance

Source	III 类平方和	自由度 <i>n</i>	均方	<i>F</i>	显著性
Model	35.389 ^a	4	8.847	223.222	0.000
T	4.770	2	2.385	60.178	0.000
SP	0.013	1	0.013	0.325	0.570
SP × T	0.040	1	0.040	1.008	0.319
Model	35.380 ^a	4	8.845	222.485	0.000
T	0.053	1	0.053	1.325	0.254
SU	4.277	2	2.139	53.793	0.000
SU × T	0.038	1	0.038	0.948	0.333
Model	35.343 ^a	4	8.836	219.381	0.000
T	0.002	1	0.002	0.056	0.814
AU	3.805	2	1.902	47.233	0.000
AU × T	0.009	1	0.009	0.234	0.630
Model	35.355 ^a	4	8.839	220.375	0.000
T	4.235	2	2.118	52.801	0.000
WI	0.001	1	0.001	0.014	0.906
WI × T	0.018	1	0.018	0.445	0.507

注: ^a 代表变量常数为 0 的数学模型.

表 5 自变量形式的选择
Tab.5 Choice of independent variable form

变量形式	Cl ₂ /(mg·L ⁻¹)	pH	TD/NTU	T/℃	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)
线形	0.276	0.430	0.901	0.800	0.890
对数形	0	0	0.203	0	0
倒数形	0.164	0	0.429	0	0
二次幂	0.811	0.844	0.914	0.898	0.909
三次幂	0.917	0.919	0.914	0.918	0.911
指数形	0	0	0	0	0

注:“0”说明不能进行该自变量形式的拟合.

表 6 模型检验 Tab.6 Model test			
R	R ² , ¹	矫正后 R ²	标准估计误差
0.974 ^k	0.948	0.943	0.170

注:^k代表TCM,¹代表通过原点的线性回归.

表 7 方差分析 Tab.7 Variance analysis					
项目	平方和	df	均方差	F	P
回归分析	36.235	7	5.176	178.888	0.000 ¹
残差分析	1.968	68	0.029		
合计	38.203 ^k	75			

注:^k代表TCM,¹代表通过原点的线性回归.

表 8 方程系数显著性检验 Tab.8 Coefficient significance test of the equation					
变量	非标准回归系数		标准回归系数		P
	B	标准误差	B	t	
[Cl ₂]	1.796	0.232	1.519	7.748	0.000
[Cl ₂] ²	-1.725	0.240	-1.038	-7.172	0.000
pH ²	0.210	0.087	0.132	2.427	0.018
[COD _{Mn}] ²	0.545	0.131	0.297	4.158	0.000
1/TD	0.033	0.013	0.092	2.496	0.015
SU × pH	-0.509	0.129	-0.234	-3.951	0.000
SU × T	0.554	0.184	0.168	3.016	0.004

从这些关系中可以推断得出如下方程:
$$TCM = 1.519 \times [Cl_2] - 1.038 \times [Cl_2]^2 + 0.132 \times pH^2 + 0.297 \times [COD_{Mn}]^2 + 0.092/TD - 0.234 \times SU \times pH + 0.168 \times SU \times T.$$

该模型的拟合度,即R²达0.943,说明该模型的可解释性达94.3%,模型的显著性P值为0.000,明显小于显著性水平0.001,因此,可以显著地拒绝总体回归系数为0的假设,即所建立的模型中因变量和自变量之间存在着线性关系,即模型显著成立.表8中所有自变量的系数显著性检验P值全都小于0.1,即模型各参数均显著.

另外,从图2可以看出,残差几乎在一条直线上,说明该回归模型的残差具有很好的正态性.为进一步说明,利用Eviews进行残差正态性检验得到图3,其中P值为0.715,大于显著性水平0.05,因此,接受原假设,即该回归模型的残差具有正态性,符合回归模型的假设条件.最后,检验残差与回归方程变量之间是否有明显的关系,如图4所示,95%以上点集中在[-2,2],可知该回归模型的残差是独立且同方差的,符合回归模型假设条件.即该模型可有效表达TCM的生成情况,模型建立合理.

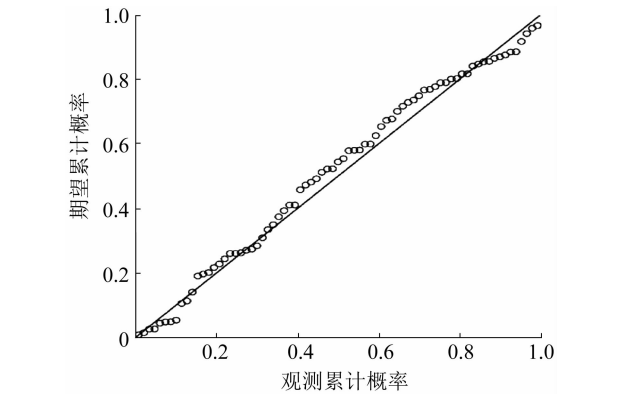


图 2 TCM 多元回归正态概率
Fig.2 TCM multiple regression normal probability diagram

对上述所选取的80%的数据进行拟合,效果如图5(a)和(b)所示,预测值大部分与真实值高度拟合在一起,其绝对误差在0.2以内,预测值和真实值的整体趋势情况相同,少部分出现低于或高于真实值的情况,此现象说明所建模型在某些极端情况下拟合度不高,有待改进.利用剩余的20%的数据进行模型的验证,如图6(a)和(b),从预测图可以看出95%的预测值误差绝对值不超过0.2,只有部分值的预测误差超过0.2,可知模型预测效果较好.建立多元回归模型是为了获得更好的生成趋势,但由于多元回归模型本身存在一定的不完善性,如多重共线性等,模型不一定具有较高的精度.

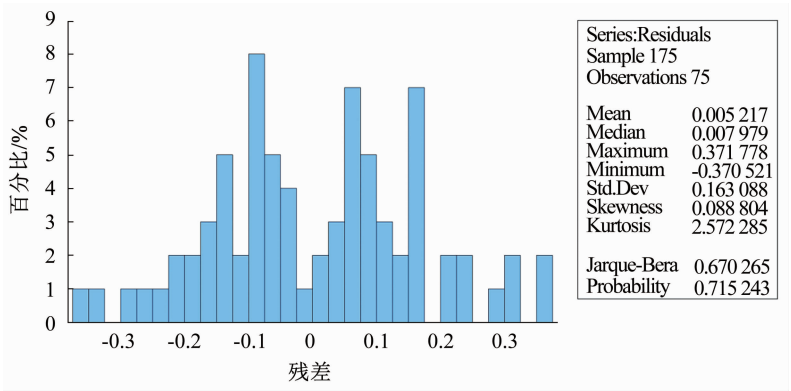


图 3 TCM 的正态性检验

Fig. 3 Normal test of TCM

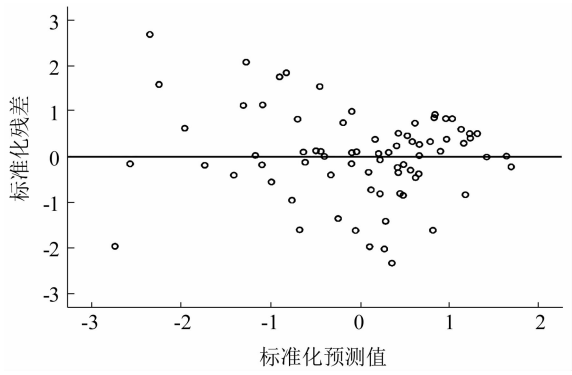


图 4 独立异方差检验

Fig. 4 Independent heteroscedasticity test

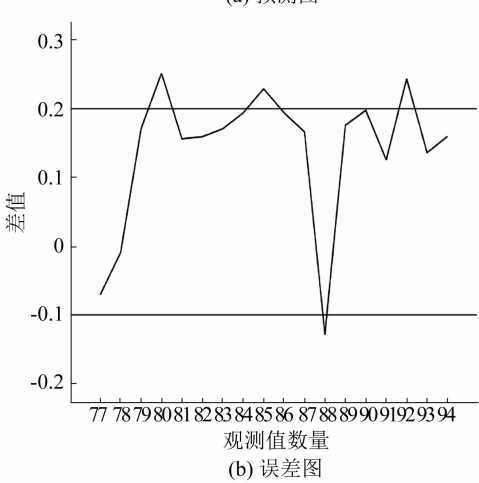
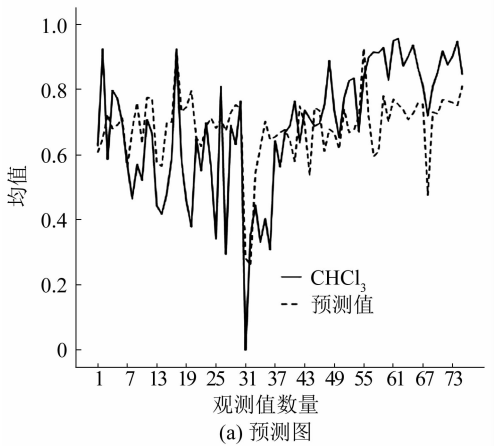
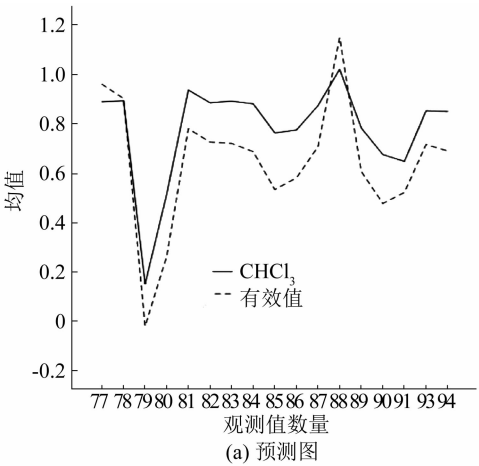


图 6 TCM 验证集的预测及误差

Fig. 6 Prediction and error diagrams of the validation set of TCM

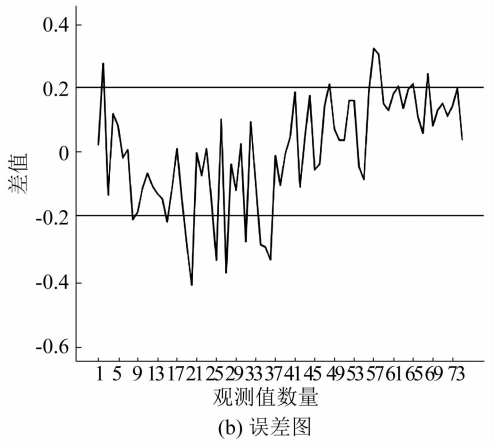


图 5 TCM 训练集的预测及误差验证

Fig. 5 Prediction and error verification diagrams of the training set of TCM

3 结 论

1)应用多元回归分析方法,对含有 NOM 的经过液氯消毒后的水库水中 TCM 生成量建立生成模型. 所选择的参数均为净水厂对水源水质普遍采用的评价指标,具有一定的广泛性,因此,该生成模型可以帮助具有类似水源及消毒方式的水厂对出厂水中 TCM 的生成进行预测,以确保城市供水水质安全.

2)通过生成模型可以看出,投氯量、投氯量的二次方均对 TCM 的生成有影响,且其影响一正一

负,由于建模数据是标准化后的数据,可知投氯量、pH、COD_{Mn}与TCM生成量呈正相关关系;浊度对TCM的生成有抑制作用;夏季与pH的交互作用对TCM的生成有抑制作用,但是夏季与水温的交互作用可以促进TCM的生成。考虑到最终建立的模型只引入了夏季影响因素,而没有引入春季、秋季的影响因素,究其原因可能是:夏季的影响效应较强,与pH、水温的交互作用更加明显,其他季节对TCM的影响效应相对较弱,同时与其他变量存在多重共线性,所以,在建立模型时其他变量对TCM的影响效应代替了春、秋、冬等季节的影响效应;由于H市地处中国北方,春秋季节相对其他地区气温较低,导致春秋季节对三氯甲烷的影响效应较弱。

3)TCM生成反应的复杂性使得很难建立真正的普遍适用的模型。目前的模型仅限于特定数据集范围。为了更广泛的应用,可能需要重新校准模型,并引入优化技术来修改系数值。此外,需要认识到,本文认为HA和FA是导致生成TCM的前体物质,但有研究表明不同前体物使得TCM的生成量和速率不同^[19],因此,鉴于发展具有普遍适用性方法的需要,未来建模结构应着重于不同水源类型,并研究它们与原水特性的关系。综上,计划今后采用DOC、UV₂₅₄等更具代表性参数,鉴于这些参数的日益普遍性,将被用于日后进一步的研究工作中。

参考文献

- [1] GOLFINOPOULOS S K, NIKOLAOU A D, LEKKAS T D. The occurrence of disinfection by-products in the drinking water of Athens, Greece [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10(6): 368. DOI:10.1065/espr2002.06.124
- [2] 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 labstudy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7184. DOI:10.1021/es9039314
- [3] XU Tiefu, CUI Chongwei, MA Cong. Color composition in a water reservoir and DBPs formation following coagulation and chlorination during its conventional water treatment in northeast of China [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(4/5): 1375. DOI: 10.1080/19443994.2014.914448
- [4] LI Xingfang, MITCH W A. Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: Multidisciplinary challenges and opportunities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1681. DOI:10.1021/acs.est.7b05440
- [5] SAMIOS S, LEKKAS T, NIKOLAOU A, et al. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds [J]. *Desalination*, 2007, 210(1/3): 125. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.038
- [6] 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. DOI: 10.1021/es060353j
- [7] DING Shunke, CHU Wenhai, BOND T, et al. Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetanitriles, and

haloacetamides from the chlor(am)ination of acetaminophen [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 112. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.07.049

- [8] LI Man, XU Bi, LIUNGAI Z, et al. The removal of estrogenic activity with UV/chlorine technology and identification of novel estrogenic disinfection by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 119. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.01.003
- [9] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 208: 56. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.009
- [10] AHN Y, LEE D, KWON M, et al. Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 960. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.06.079
- [11] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 4
National Health Commission of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 4
- [12] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法—消毒副产物指标标准: GB/T 5750.10—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 1
National Health Commission of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Disinfection by-products parameters: GB/T 5750.10—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 1
- [13] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法—感官性状和物理指标: GB/T 5750.4—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 1
National Health Commission of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Organoleptic and physical parameters: GB/T 5750.4—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 1
- [14] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法—有机物综合指标标准: GB/T 5750.7—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 5
National Health Commission of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Aggregate organic parameters: GB/T 5750.7—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 5
- [15] HARRINGTON G W, CHOWDHURY Z K, OWEN D M. Developing a computer-model to simulate DBP formation during water-treatment [J]. *Journal American Water Works Association*, 1992, 84(11): 78. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1992.tb05886.x
- [16] MORROW C M, MINEAR R A. Use of regression-models to link raw water characteristics to trihalomethane concentrations in drinking-water [J]. *Water Research*, 1987, 21(1): 41. DOI: 10.1016/0043-1354(87)90097-2
- [17] LIN Jiajia, CHEN Xi, ZHU Ansheng, et al. Regression models evaluating THMs, HAAs and HANs formation upon chloramination of source water collected from Yangtze River Delta Region, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 160: 249. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.038
- [18] GOLFINOPOULOS S K, XILOURIGIDIS N K, KOSTOPOULOU M N, et al. Use of a multiple regression model for predicting trihalomethane formation [J]. *Water Research*, 1998, 32(9): 2821. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00022-0
- [19] ELSHORBAGY W E, ABU-QDAIS H, ELSHEAMY M K. Simulation of THM species in water distribution systems [J]. *Water Research*, 2000, 34(13): 3431. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00231-1