

肖融, 王佳, 李亚龙, 等. 饮用水中总有机卤化物的风险与控制研究进展[J]. 净水技术, 2026, 45(7): 29-36, 115.

Xiao R, Wang J, Li Y L, et al. Research progress on risks and control of total organic halogen in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(7): 29-36, 115.

饮用水中总有机卤化物的风险与控制研究进展

肖融^{1,2}, 王佳¹, 李亚龙^{1,*}, 杜兵杰¹, 乔伟¹, 楚文海²

(1. 长江水利委员会长江科学院, 湖北武汉 430010; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 【目的】 饮用水消毒是灭活致病微生物、保障饮用水生物安全的关键环节, 然而氯、氯胺等化学消毒剂会与水中有机物和/或无机物反应, 生成具有致癌、致畸、致突变特性的消毒副产物(DBPs)。饮用水总有机卤化物(TOX)是一项可代表饮用水中所有卤代有机 DBPs 的综合性参数和毒性指标, 考虑到难以识别饮用水中所有卤代有机 DBPs 并进行毒性试验, 饮用水 TOX 在消毒及 DBPs 研究中日益受到关注。【方法】 聚焦饮用水中的 TOX, 本文梳理了全球多地饮用水中 TOX 的浓度水平, 综述了其健康风险, 并从源头控制、过程控制和末端控制系统阐述了饮用水中 TOX 的控制策略。【结果】 饮用水中的 TOX 质量浓度水平为几十到几百 $\mu\text{g/L}$ (以氯计), 浓度水平与消毒后饮用水的细胞毒性和基因毒性具有较好的相关性。源头、过程和末端控制方法均可在一定程度上实现对饮用水中 TOX 的有效控制, 但目前有关源头控制的研究多是以模型前体物或者模拟配水为研究对象, 在小试或中试规模下考察处理工艺对 TOX 前体物的削减效能。【结论】 通过分析先前研究的不足, 从水质标准制定、生成特性研究以及高效协同控制等方面展望了未来有关 TOX 的研究方向, 以期对饮用水中 DBPs 和 TOX 的有效管控提供参考依据和理论支撑。

关键词 总有机卤化物; 饮用水; 消毒副产物; 赋存水平; 控制方法

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2026)07-0029-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.07.004

Research Progress on Risks and Control of Total Organic Halogen in Drinking Water

Xiao Rong^{1,2}, Wang Jia¹, Li Yalong^{1,*}, Du Bingjie¹, Qiao Wei¹, Chu Wenhai²

(1. Changjiang River Scientific Research Institute, Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] Disinfection is a key process for inactivating pathogenic microorganisms and ensuring the biological safety of drinking water. However, chemical disinfectants including chlorine and chloramine can react with organic and/or inorganic substances in water, leading to the formation of disinfection by-products (DBPs) with carcinogenic, teratogenic, and mutagenic properties. It is difficult to identify all halogenated organic DBPs in drinking water and conduct toxicity tests correspondingly. Total organic halogen (TOX), a comprehensive parameter and toxicity indicator which can represent all halogenated organic DBPs, has received increasing attention in drinking water disinfection and DBPs research fields. [Methods] Focusing on TOX in drinking water, this paper summarizes the concentration levels of TOX in drinking water of different regions around the world, reviews the health risks related to TOX, and elaborates on the control strategy of TOX in drinking water from the perspectives of source control, process control, and terminal control system. [Results] Mass concentrations level of TOX in drinking water generally range from tens to hundreds of $\mu\text{g/L}$ (in terms of chlorine), which are highly correlated with the cytotoxicity and genotoxicity levels of disinfected drinking water. Source control, process control, and terminal control method can all achieve effective control of TOX in drinking water. However, previous researches related to source control mostly use model precursors or simulated water samples to investigate the removal efficiency of TOX

[收稿日期] 2025-03-26

[基金项目] 国家自然科学基金(52325001); 湖北省自然科学基金(2026AFB208); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CKSF2025707/NY); 安徽省自然科学基金项目水科学联合基金(2208085US10)

[作者简介] 肖融(1996—), 女, 工程师, 主要从事饮用水消毒及消毒副产物研究等工作, E-mail: xiaorong@mail.crsri.cn。

[通信作者] 李亚龙(1976—), 男, 正高级工程师, 主要从事农村饮水安全保障等工作, E-mail: lyalong888@163.com。

precursors during water treatment processes in small-scale or pilot-scale experiments. [**Conclusion**] After analyzing the deficiency of previous researches, future research directions related to TOX are prospected from the perspective of water quality standard formulation, formation characteristics research, as well as efficient integrated control, with the intention of providing reference and theoretical support for effective regulation and control of DBPs and TOX in drinking water.

Keywords total organic halogen (TOX); drinking water; disinfection by-products (DBPs); occurrence level; control method

饮用水水源中的致病微生物可能导致霍乱和伤寒等介水疾病的蔓延,需采用处理工艺对其进行去除。消毒工艺可灭活水源水中的致病菌,还可通过剩余消毒剂抑制供水管网微生物的滋生,有效保障了饮用水微生物安全^[1]。然而,在去除病原微生物的同时,自由氯、氯胺以及臭氧(O_3)等化学消毒剂可与水中有机物和/或无机物发生化学反应,生成一系列具有“致癌、致畸、致突变”三致特性的消毒副产物(DBPs),引发潜在的健康风险^[2]。随着对饮用水化学安全的关注度不断提升,国内外多个饮用水标准已将 DBPs 纳入水质管控范围,主要包括三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等有机卤代 DBPs,以及溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐类无机卤代 DBPs^[3]。

饮用水中卤代有机物的来源包括饮用水水源和水处理工艺 2 类,其中水源中的卤代有机物主要有天然来源的高分子氯代水生腐殖质,以及由污水排放引入的卤代有机污染物(如三氯乙烯、四氯化碳以及氯代、溴代的农药和阻燃剂等);而由水处理工艺产生的卤代有机物主要为卤代有机 DBPs,包括 THMs 和 HAAs 等。Kinani 等^[4]发现,相较于天然水体和水厂原水,消毒处理后水中的总有机卤化物(TOX)含量明显升高,由此推断饮用水 TOX 主要来自消毒环节。因此,饮用水 TOX 这一参数常被用于衡量消毒工艺生成卤代 DBPs 的总体水平。饮用水中已被识别的 DBPs 已有 800 余种,其中多是卤代有机 DBPs^[5]。然而,饮用水中已知 DBPs 在 TOX 中的占比通常不超过 50%,不同消毒剂生成 TOX 的组成也存在明显差异,例如自由氯消毒生成的 TOX 中已知 DBPs 的占比约为 50%,而在使用二氧化氯(ClO_2)或氯胺消毒时该占比通常不超过 20%^[6]。Allen 等^[7]的调研结果显示,对于采用自由氯消毒的水厂,其出水的细胞毒性水平与 TOX 浓度呈较好的正相关关系。考虑到难以识别饮用水中所有卤代有机 DBPs 并对其进行毒性测试,饮用水中的 TOX 作为一项可代表所有卤代有机 DBPs 的综合性参数和

毒性指标在饮用水 DBPs 研究中日益受到关注。

本文首先梳理了全球不同国家或地区饮用水中 TOX 的浓度水平,综述了其健康风险,随后系统阐述了饮用水中 TOX 的控制策略,包括源头控制、过程控制、末端控制 3 大类,并展望了未来有关 TOX 研究的方向,以期对饮用水中 TOX 的有效管控提供参考依据和理论支撑。

1 TOX 浓度水平

饮用水中 TOX 的质量浓度水平通常为几十到几百 $\mu\text{g/L}$ (以氯计),其生成受到水源水水质、水厂处理工艺、消毒剂种类和消毒接触时间等多因素影响。不同国家和地区饮用水中的 TOX 浓度存在一定差异(表 1),如 Xiao 等^[8]报道了我国长三角地区水厂出水中 TOX 质量浓度为 29~165 $\mu\text{g/L}$,中位数为 67 $\mu\text{g/L}$;Nissinen 等^[9]报道了芬兰水厂出水中 TOX 的质量浓度为 36~300 $\mu\text{g/L}$,中位数为 95 $\mu\text{g/L}$;Krasner 等^[10]的调研结果表明,美国水厂的出水 TOX 质量浓度为 21~284 $\mu\text{g/L}$,中位数为 178 $\mu\text{g/L}$ 。就不同消毒方式而言,自由氯消毒饮用水中的 TOX 浓度水平明显高于氯胺和 ClO_2 消毒的饮用水,如 Yao 等^[11]考察了我国山东省某水厂出水中的 TOX 含量,结果表明,采用自由氯消毒的水厂出水中 TOX 质量浓度为 11~238 $\mu\text{g/L}$,中位数为 61 $\mu\text{g/L}$,而采用 ClO_2 消毒的水厂出水中 TOX 质量浓度最大值为 102 $\mu\text{g/L}$,中位数为 36 $\mu\text{g/L}$ 。此外,TOX 的生成浓度随消毒接触时间的增加总体呈升高趋势^[12],管网输配过程中剩余消毒剂与前体物仍会持续反应生成 TOX,Liu 等^[13]分析了湖北省武汉市 2 处供水系统中出水和管网水中的 TOX 含量,结果表明出水中 TOX 的质量浓度为 60~202 $\mu\text{g/L}$,中位数为 116 $\mu\text{g/L}$,管网水中的 TOX 质量浓度为 47~206 $\mu\text{g/L}$,中位数为 121 $\mu\text{g/L}$ 。

迄今为止,已有 800 余种 DBPs 在饮用水中被识别检出,但已知 DBPs 所含有机卤化物的浓度之和在 TOX 检测值中的占比通常不超过 50%^[5]。Krasner 等^[10]报道了全美 12 座代表性水厂出水中

表 1 不同国家和地区饮用水中 TOX 水平
Tab. 1 TOX Levels of Drinking Water in Different Countries and Regions

国家/地区	水厂数量	水样类型	消毒剂种类	TOX/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (以氯计)		参考文献
				范围	中位数	
中国山东省	9	出水	自由氯	11~238	61	[11]
中国山东省	7	出水	ClO_2	ND~102	36	[11]
湖北省武汉市	2	出水	自由氯	60~202	116	[13]
湖北省武汉市	2	管网水	自由氯	47~206	121	[13]
中国长三角地区	8	出水	自由氯	29~165	67	[8]
中国	—	龙头水	自由氯	31~220	127(均值)	[14]
芬兰	35	出水	多种消毒剂	36~300	95	[9]
美国北卡州	8	出水	自由氯	—	234	[15]
美国北卡州	8	管网水	自由氯	—	257	[15]
美国	12	出水	多种消毒剂	21~284	178	[10]
美国	11	出水、管网水	自由氯和氯胺	26~242	—	[16]
美国	6	管网水	自由氯	152~549	309	[17]
美国	6	出水	多种消毒剂	22~119	75	[7]
美国	6	管网水	多种消毒剂	32~142	78	[7]
美国、加拿大	21	出水、管网水	氯胺	19~683	169	[18]
加拿大	35	出水	自由氯	6~473	—	[19]
加拿大	10	出水	自由氯-氯胺	8~283	—	[19]
加拿大	7	出水	O_3 -自由氯	15~225	—	[19]
加拿大	35	管网水	自由氯	<5~609	—	[19]
加拿大	10	管网水	自由氯-氯胺	7~286	—	[19]
加拿大	7	管网水	O_3 -自由氯	17~229	—	[19]
澳大利亚昆士兰	7	出水	自由氯和氯胺	26~266	129	[20]
澳大利亚	1	出水	自由氯-氯胺	152~255	218	[21]

注:ND 代表未检出。

多类 DBPs 及 TOX 的浓度水平,调研水厂使用的消毒方式包括自由氯、 O_3 、氯胺和 ClO_2 等。如图 1 所示,该研究发现美国饮用水中未知总有机卤化物(UTOX)在 TOX 中质量占比的中位数为 69.9%;就已知 DBPs 种类而言,THMs 和 HAAs 在 TOX 中的占比高于其余 DBPs,中位数分别为 13.5%和 11.8%;而卤乙醛、卤代酮、卤乙腈、卤代乙酰胺和卤代硝基甲烷在 TOX 中质量占比的中位数分别为 1.8%、0.9%、0.8%、0.5%和 0.5%^[10]。

2 TOX 毒性风险

大多数卤代有机物被发现具有致毒、致癌以及致突变特性,呈现出半衰期长、亲脂性强的特征,因此可在食物链中不断积累,威胁生态安全和生物体

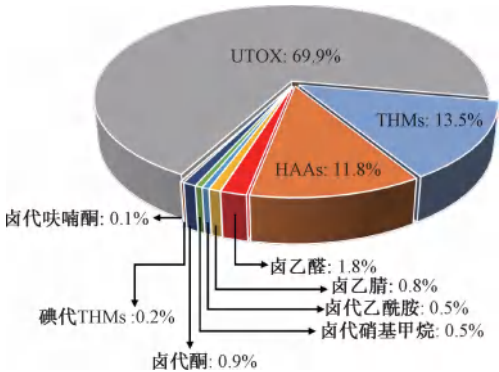


图 1 饮用水卤代 DBPs 在 TOX 中的浓度占比
(中位数)^[10]

Fig. 1 Proportion of Drinking Water Halogenated DBPs in TOX Concentration (Median)^[10]

健康。作为一项可反映污水、天然水体以及饮用水中所有卤代有机物水平的综合性指标,TOX 在环境介质中广泛存在,且被发现具有持久性、难降解性以及较强的生物毒性,因此在全球范围内受到了广泛关注^[22]。蒋玫等^[23]利用人工养殖的黑鲷鱼卵和早期仔鱼对漂白废水中的可吸附有机卤化物(AOX)进行了毒性测试,该研究发现含高浓度 AOX 的漂白废水可能抑制鱼卵的孵化过程,还会引发仔鱼的尾部畸形和致死现象。此外,Emmanuel 等^[24]利用大型蚤类和发光细菌考察了自由氯消毒的医院废水对水生生物的毒性效应,研究结果表明消毒废水中 AOX 浓度与水蚤的半数效应浓度有极强的相关性。Lyon 等^[25]考察了紫外(UV)/氯(胺)组合消毒工艺处理后 TOX 浓度和细胞毒性的变化,结果表明 TOX 浓度与细胞毒性水平呈正相关关系,并由此推断 TOX 指标可以用于评估水体的毒性风险。Shi 等^[26]同样发现消毒处理后水体中 TOX 的浓度与基因毒性和氧化应激水平存在相关关系。Farré 等^[27]利用实验室模拟消毒试验考察了不同水厂原水消毒前后细胞毒性、基因毒性和氧化应激水平的变化,结果表明消毒后水体的毒性风险随 TOX 浓度的增加呈升高趋势,氯和氯胺消毒后水体的细胞毒性分别升高约 4 倍和 2 倍,直接基因毒性分别升高约 10 倍和 3 倍,氧化应激水平分别升高约 5 倍和 3 倍。

除 TOX 总量外,也有研究者^[28]关注饮用水中总有机氯(TOCl)、总有机溴(TOBr)、总有机碘(TOI)指标与水体毒性的相关性,其中 TOCl、TOBr 和 TOI 的毒性整体呈现 TOCl < TOBr < TOI 的趋势。Allen 等^[7]调研了美国数座水厂出水的 TOX 水平及其与细胞毒性的相关关系,结果表明,对于氯消毒水厂而言,出水中 TOCl 和 TOBr 的浓度之和与细胞毒性的相关系数(r)达 0.94,TOCl 的浓度与细胞毒性的 r 达 0.83。此外,Yang 等^[28]的研究发现,模拟消毒后水中 TOBr 和 TOI 的浓度均与细胞毒性和基因毒性水平高度相关,其中 TOBr 浓度与细胞毒性和基因毒性水平的 r 分别为 0.85 和 0.92,另 TOI 浓度与细胞毒性和基因毒性水平的 r 分别为 0.88 和 0.82。需要说明的是,上述研究多是利用基于体外细胞的生物试验评估饮用水 TOX 的毒性风险。

3 TOX 控制方法

就饮用水中 TOX 的控制方法而言,大致可将其

分为源头控制、过程控制以及末端控制 3 大类(图 2)。其中源头控制是指在消毒环节前通过水厂处理工艺削减水中的 TOX 前体物,过程控制即基于消毒方式改变或是消毒工况优化以降低消毒过程中 TOX 的生成浓度,末端控制则是采取物理方法(如膜滤、吸附和煮沸等)或是化学方法(包括还原如光解脱卤)去除饮用水中已生成的 TOX^[29]。

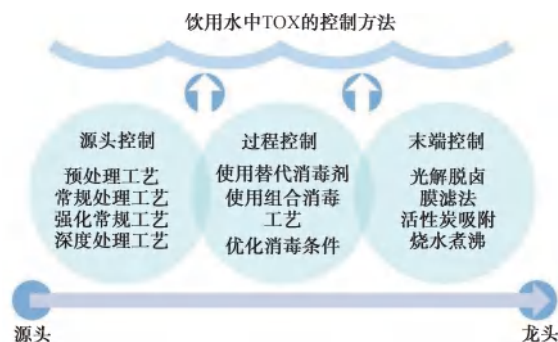


图 2 饮用水中 TOX 的控制方法

Fig. 2 Control Methods of TOX in Drinking Water

3.1 源头控制

与 DBPs 的源头控制相似,饮用水 TOX 的源头控制方法即在消毒工艺前降低原水中 TOX 的前体物含量,主要包括常规工艺、强化常规工艺、预处理工艺和深度处理工艺等(表 2)。

3.1.1 常规工艺和强化常规工艺

Farré 等^[20]采集了澳大利亚昆士兰 7 座水厂原水和工艺出水进行了 TOX 生成潜能测定,结果显示:混凝工艺对 TOX 前体物的去除率为 $67\% \pm 7\%$,砂滤工艺对 TOX 前体物的去除效果不佳。Xiao 等^[8]报道我国长三角地区多座典型水厂常规处理工艺(混凝-沉淀-过滤)对 TOX 前体物去除率为 $4\% \sim 41\%$ (均值为 22%)。Archer 等^[30]利用小试试验考察了强化混凝工艺对不同水质原水中 TOX 前体物的去除效果,结果表明强化混凝工艺对 TOX 前体物的去除率最高可达 70% 以上,另强化混凝工艺对 TOX 前体物的削减效能随着原水总有机碳浓度的升高而升高,但当原水碱度升高时,强化混凝工艺对 TOX 前体物的去除率呈降低趋势。

3.1.2 预处理及深度处理工艺

de Vera 等^[31]的研究发现, O_3 工艺处理可以降低后续氯化消毒时 TOX 的生成量,但会导致 UTOX 的占比增加。包括 UV/过氧化氢(H_2O_2)^[32]、UV/

二氧化钛(TiO_2)^[33]、 UV/O_3 ^[34]等一系列基于UV的高级氧化工艺均可在一定程度上降低后续氯化消毒时TOX的生成量,其中 UV/O_3 工艺可通过促进羟基自由基的生成提高对TOX的控制效能,过程中TOX前体物的去除率可高达98%^[34]。预 O_3 处理也可能导致水中TOX生成潜能的增加,这一现象可以归因于 O_3 处理过程可能导致DBPs前体物(如乙醛和酮类物质)的生成,抑或溶解性有机物生成DBPs反应活性的改变,进而在后续氯化消毒时促进一些DBPs的生成^[35]。基于中试试验研究,Andersson等^[36]研究发现,悬浮离子交换(SIX)工艺对TOX前体物的去除率为54%。

就深度处理而言,Cuthbertson等^[37]的研究表明,颗粒活性炭(GAC)工艺对TOX前体物的去除效果较好,其中 TOCl 前体物的去除率高于60%。Fu等^[38]综述了有关生物活性炭(BAC)工艺去除DBPs前体物的相关研究,计算得到BAC对水中溶解性有机碳和TOX前体物去除率的均值分别为30.3%和43.9%。Farré等^[20]报道BAC工艺对TOX前体物去除率为 $33\%\pm 13\%$ 。砂滤工艺和BAC过滤工艺在一定条件下可能发生胞外有机物质及溶解性微生物

产物的释放,进而导致工艺处理后水中TOX生成潜能升高。Xiao等^[8]调研发现,我国长三角地区多座典型水厂预处理工艺(预 O_3)和深度处理工艺(O_3 -BAC)对TOX前体物去除率分别为-1%~22%(平均值为11%)和-4%~43%(均值为22%)。

3.1.3 组合工艺

Andersson等^[36]利用中试试验考察了 SIX-O_3 -在线混凝-陶瓷膜微滤-GAC这一组合工艺对原水中TOX前体物的控制效果,结果表明在组合工艺处理后水中TOX前体物去除率为96%。Kristiana等^[39]报道了澳大利亚西部地区一座水厂(常规工艺+深度处理工艺)对地下水原水中TOX前体物的去除率为73%。Yang等^[35]考察了太湖流域2座代表性水厂对水源水中TOX前体物的去除效能,结果表明2座水厂处理后TOX前体物的去除率分别为51.7%和51.5%。Xiao等^[8]调研发现,我国长三角地区多座典型水厂中TOX前体物的去除率为17%~64%,平均值为42%。由于水厂对原水中TOX前体物的源头削减效能受到原水水质条件(如水温、pH以及有机物的浓度和组成)、水厂工艺类型和工艺工况条件等因素的影响,不同时期同种工

表2 源头控制方法对饮用水TOX的控制效能

Tab. 2 Effectiveness of Source Control Methods for TOX in Drinking Water

工艺类型		研究方法	TOX控制效果	参考文献
常规处理	混凝	实际水厂调研	TOX前体物的去除率为 $67\%\pm 7\%$	[20]
	砂滤	实际水厂调研	TOX前体物的去除效果不佳	[20]
	混凝-沉淀-过滤	实际水厂调研	TOX前体物去除率为4%~41%,均值为22%	[8]
强化常规处理	强化混凝工艺	小试试验	TOX前体物去除率最高可达70%以上	[30]
预处理	O_3 工艺	小试试验	TOX前体物去除率约为20%	[32]
	$\text{UV/H}_2\text{O}_2$	小试试验	TOX前体物去除率约为30%	[32]
	UV/TiO_2	小试试验	TOX前体物去除率为79.5%	[33]
	UV/O_3 工艺	中试试验	TOX前体物的去除率可高达98%	[34]
	预 O_3	实际水厂调研	TOX前体物去除率为-1%~22%,均值为11%	[8]
	SIX	中试试验	TOX前体物去除率为54%	[36]
	GAC	实际水厂调研	TOCl 前体物的去除率高于60%	[37]
深度处理	BAC	文献调研	TOX前体物去除率的均值为43.9%	[38]
	BAC	实际水厂调研	TOX前体物去除率为 $33\%\pm 13\%$	[20]
	O_3 -BAC	实际水厂调研	TOX前体物去除率为-4%~43%,均值为22%	[8]
组合工艺	SIX-O_3 -在线混凝-陶瓷膜微滤-GAC	中试试验	TOX前体物去除率为96%	[36]
	水厂全工艺流程	实际水厂调研	TOX前体物去除率为17%~64%,均值为42%	[8]

艺对 TOX 前体物的去除效果可能呈现出一定差异。如 Xiao 等^[8]报道了水厂全流程工艺对 TOX 前体物的去除率在 8 月(41%~64%;均值为 54%)显著高于 12 月(26%~54%;均值为 38%)。

3.2 过程控制

TOX 的过程控制主要包括改变消毒方式和优化消毒工艺 2 大类,其中改变消毒方式是采用替代消毒剂或组合消毒方式,而优化消毒工艺则是改变消毒条件以及优化消毒剂投加方式等。就改变消毒方式而言,已有研究^[40]表明,不同消毒方式生成 TOX 的浓度水平和 DBPs 组成情况存在明显差异,各类消毒方式生成的 TOX 浓度整体呈现自由氯消毒 >> 氯胺消毒 > ClO₂ 消毒的趋势。Hua 等^[6]比较了 5 种消毒方式下 TOX 的生成情况,结果表明自由氯消毒(TOX 生成质量浓度为 543 μg/L)和 O₃/自由氯组合消毒(395 μg/L)生成的 TOX 质量浓度远高于氯胺消毒(66 μg/L)、O₃/氯胺组合消毒(56 μg/L)以及 ClO₂ 消毒(39 μg/L)。而在 TOX 组成上来看,氯化消毒时 UTOX 在 TOX 中的占比(约为 50%)明显低于氯胺消毒(> 80%)和 ClO₂ 消毒时(> 80%)^[6]。此外,在氯化消毒时,THMs 和 HAAs 的占比在已知 DBPs 种类中占主导地位,其中 THMs 占比比较 HAAs 更高;但当消毒剂为氯胺和 ClO₂ 时,HAAs 的占比明显高于 THMs^[40]。

Shah 等^[41]的研究提出,相较于寻求一种不生

成 DBPs 的消毒剂,优化消毒条件可更高效地降低消毒后饮用水的健康风险。包括卤素离子浓度、pH 和水温在内的水质条件会影响 TOX 的生成情况,如 Hua 等^[12]的研究发现,在自由氯和氯胺消毒过程中碱性环境均会抑制 TOX 的生成。THMs、HAAs 和 TOX 的生成浓度随着水温的升高而增加,当水温从 5 ℃ 升高至 15 ℃ 和 30 ℃ 时,氯化消毒产生的 TOX 浓度分别增加 15% 和 29%,而氯胺消毒产生的 TOX 浓度分别增加 20% 和 37%^[12]。

3.3 末端控制

饮用水中 TOX 的稳定性(包括其浓度水平和组成情况)会受到诸多因素的影响,例如光照、温度和 pH 条件等,目前已有报道的 TOX 末端去除方法主要分为化学方法和物理方法这 2 类,其中化学方法以光解脱卤为主,物理方法多为家庭净水处理工艺(表 3)。已有研究^[42]表明,在自然太阳光照射条件下,TOX 的光解速率与卤素取代基的类型有关,整体呈现 TOI > TOBr > TOCl 的趋势,温度和 pH 的升高均会在一定程度上促进 TOX 的脱卤反应^[43]。Abusallout 等^[44]报道了当采用 TiO₂ 作为光催化剂时自然太阳光照射对水中 TOX 有较好的脱卤效果,该光解过程中 TOX 的去除速率遵循一级反应反应动力学,当 TiO₂ 的投加量为 100 mg/L 时,TOCl(自由氯)、TOBr、TOCl(氯胺)和 TOI 的半衰期分别为 42.8、11.0、5.0 min 和 2.7 min。

表 3 末端控制方法对饮用水 TOX 的去除效能

Tab. 3 Effectiveness of Terminal Control Methods for TOX Removal in Drinking Water

末端控制方法		TOX 去除效果	参考文献
化学法	自然太阳光光解	TOX 去除率整体呈现 TOI > TOBr > TOCl 趋势	[42]
	TiO ₂ 催化自然太阳光光解	TOCl(自由氯)、TOBr、TOCl(氯胺)和 TOI 的半衰期分别为 42.8、11.0、5.0 min 和 2.7 min	[44]
物理法	家用过滤装备(膜滤、活性炭吸附)	TOX 的去除率可高达 94%,其中多数过滤装置对 TOBr 的去除率高于 TOCl 和 TOI	[45]
	烧水煮沸	煮沸 5 min 时氯消毒模拟饮用水中 TOCl 和 TOBr 的去除率分别为 61.1% 和 62.8%	[46]
	烧水煮沸	煮沸 5 min 时氯消毒模拟饮用水中 TOX 的去除率高于 60%,氯胺消毒模拟饮用水中 TOX 的去除率低于 40%	[47]
	烧水煮沸	氯消毒龙头水在烧水 1 min 和 5 min 时 TOX 的去除率分别为 28% 和 44%	[48]

除此之外,基于物理方法的家用净水工艺对饮用水中 TOX 的处理效果也受到了关注和研究,常用处理方法主要包括活性炭吸附、膜滤以及加热煮沸法等。Stalter 等^[45]考察了市场上 11 种过滤装置对

龙头水中 TOX 的去除情况,研究结果表明,反渗透膜滤装置以及一款填充活性炭的重力过滤装置对 TOX 的去除率可高达 94%,其中多数过滤装置对 TOBr 的去除率高于 TOCl 和 TOI。Pan 等^[46]报道了

在煮沸 5 min 时氯消毒模拟饮用水中 TOCl 和 TOBr 的去除率分别为 61.1% 和 62.8%;Zhao 等^[47]对比了氯和氯胺消毒模拟饮用水在煮沸过程中 TOX 的去除情况,结果表明,煮沸 5 min 时氯消毒模拟饮用水中 TOX 的去除率高于 60%,而氯胺消毒模拟饮用水中 TOX 的去除率低于 40%,并由此推断相较于自由氯消毒,氯胺消毒产生的 TOX 的热稳定性更高;另 Wu 等^[48]的研究显示:氯消毒龙头水在烧水 1 min 和 5 min 时 TOX 的去除率分别为 28% 和 44%。

4 结论与展望

TOX 是一项可代表饮用水中所有卤代有机 DBPs 的综合性参数和毒性指标,其中已知 DBPs 在 TOX 中的占比通常不超过 50%。饮用水中的 TOX 质量浓度为几十到几百 $\mu\text{g/L}$ (以氯计)的水平,目前有关饮用水 TOX 浓度水平与水质毒性风险的相关关系研究多是利用体外细胞进行生物试验,尚未采用流行病学手段进行 TOX 风险识别研究。源头控制、过程控制和末端控制方法均可在一定程度上实现对饮用水中 TOX 的有效控制,但有关 TOX 前体物削减效能的研究大多是在小试或中试规模下进行,考察的工艺类型主要是一些并未在水厂实际运用的非传统处理技术,另试验对象多是模型前体物或者腐殖质配水,而非有机物组分更为复杂的实际水源水。展望未来,有关饮用水 TOX 尚有以下一些待进一步深入开展的工作。

(1) 为控制污水消毒排放尾水引发的潜在生态风险,TOX 指标已作为选择控制项目被纳入城镇污水处理厂污染物排放标准。而将 TOX 指标纳入饮用水水质标准可在保证消毒效果和微生物安全的同时进一步保障饮用水化学安全。未来需进一步在全国范围内开展饮用水 TOX 浓度水平的大尺度调研,包括 TOX 总量以及 TOCl、TOBr 和 TOI 浓度,同时结合生物组学和流行病学方法考察饮用水中 TOX 浓度与水质健康风险的相关关系。

(2) 后续需深入开展饮用水 TOX 生成特性和影响因素研究,并依据相应结果建立基于常规水质指标、消毒剂投加量以及消毒接触时间的饮用水 TOX 生成水平预测模型,相关模型可帮助不具备 TOX 检测能力的水厂、水司预测饮用水中 TOX 生成情况,进而通过优化水厂处理工艺以及运行参数实现

TOX 的有效控制。

(3) 就 TOX 的控制而言,一方面需要进一步考察实际水厂处理工艺及其组合在不同工况下对真实水体中 TOX 前体物的削减效能;另一方面建议关注 TOX 的协同控制,即耦合源头控制、过程控制及末端控制方法,兼顾水源、水厂、管网及用户端家庭处理单元,以实现饮用水 TOX 的高效阻控。

参考文献

- [1] Jütte M, Abdighahroudi M S, Waldminghaus T, et al. Bacterial inactivation processes in water disinfection-mechanistic aspects of primary and secondary oxidants-A critical review [J]. *Water Research*, 2023, 231: 119626. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119626.
- [2] Xiao R, Ou T, Ding S K, et al. Disinfection by-products as environmental contaminants of emerging concern: A review on their occurrence, fate and removal in the urban water cycle[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(1): 19-46.
- [3] 肖融, 楚文海. 全球饮用水标准中消毒副产物管控指标对比与启示[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1328-1337.
Xiao R, Chu W H. Disinfection by-product regulatory compliance in global drinking water standards: Comparison and enlightenment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(6): 1328-1337.
- [4] Kinani A, Salhi H, Bouchonnet S, et al. Determination of adsorbable organic halogens in surface water samples by combustion-microcoulometry versus combustion-ion chromatography titration[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1539: 41-52. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.01.045.
- [5] Richardson S D, Manasfi T. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(20): 8184-8219.
- [6] Hua G H, Reckhow D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants [J]. *Water Research*, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [7] Allen J M, Plewa M J, Wagner E D, et al. Drivers of disinfection byproduct cytotoxicity in U. S. drinking water: Should other DBPs be considered for regulation? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 392-402.
- [8] Xiao R, Yang X, Fang C, et al. Total organic halogen (TOX) in drinking water: Occurrence, correlation analysis, and precursor removal during drinking water treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167445. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167445.
- [9] Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J, et al. Disinfection by-products in Finnish drinking waters [J].

- Chemosphere, 2002, 48(1): 9–20.
- [10] 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.
- [11] Yao Z X, Sun S H, Wang M Q, et al. The occurrence of THMs and AOX in drinking water of Shandong Province, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(18): 18583–18592.
- [12] Hua G H, Reckhow D A. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature[J]. Journal AWWA, 2008, 100(8): 82–95.
- [13] Liu J L, Han X, Zhang J, et al. Total organic halogen in two drinking water supply systems: Occurrence, variations, and relationship with trihalomethanes[J]. Chemosphere, 2022, 288: 132541. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132541.
- [14] Pan Y, Zhang X R, Zhai J P. Whole pictures of halogenated disinfection byproducts in tap water from China's cities[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(1): 121–130.
- [15] Singer P C, Obolensky A, Greiner A. DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters[J]. Journal AWWA, 1995, 87(10): 83–92.
- [16] Kim D, Kanan A, Sharma N, et al. Total organic halogen (TOX) species formation at different locations in drinking water distribution systems[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(9): 2542–2552.
- [17] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(11): 1655–1664.
- [18] Richardson S D, Fasano F, Ellington J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8330–8338.
- [19] Williams D T, LeBel G L, Benoit F M. Disinfection by-products in Canadian drinking water[J]. Chemosphere, 1997, 34(2): 299–316.
- [20] Farré M J, Lyon B, de Vera G A, et al. Assessing adsorbable organic halogen formation and precursor removal during drinking water production[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(3): 0001022. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001022.
- [21] Neale P A, Antony A, Bartkow M E, et al. Bioanalytical assessment of the formation of disinfection byproducts in a drinking water treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10317–10325.
- [22] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(1): 382–416.
- [23] 蒋玫, 沈新强, 晁敏, 等. AOX 漂白废水对黑鲟鱼卵及仔鱼的毒性效应[J]. 环境科学研究, 2006, 19(2): 27–30.
- Jiang M, Shen X Q, Chao M, et al. Toxicity of AOX bleaching effluent to eggs and larvae of sparus macrocephalus[J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(2): 27–30.
- [24] Emmanuel E, Keck G, Blanchard J M, et al. Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater[J]. Environment International, 2004, 30(7): 891–900.
- [25] Lyon B A, Milsk R Y, DeAngelo A B, et al. Integrated chemical and toxicological investigation of UV-chlorine/chloramine drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(12): 6743–6753.
- [26] Shi P, Ma R, Zhou Q, et al. Chemical and bioanalytical assessments on drinking water treatments by quaternized magnetic microspheres[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 53–60. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.047.
- [27] Farré M J, Day S, Neale P A, et al. Bioanalytical and chemical assessment of the disinfection by-product formation potential: Role of organic matter[J]. Water Research, 2013, 47(14): 5409–5421.
- [28] Yang Y, Komaki Y, Kimura S Y, et al. Toxic impact of bromide and iodide on drinking water disinfected with chlorine or chloramines[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12362–12369.
- [29] 楚文海, 肖融, 丁顺克, 等. 饮用水中的消毒副产物及其控制策略[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5059–5074.
- Chu W H, Xiao R, Ding S K, et al. Disinfection by-products in drinking water and their control strategies: A review[J]. Environmental Science, 2021, 42(11): 5059–5074.
- [30] Archer A D, Singer P C. Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors[J]. Journal AWWA, 2006, 98(8): 97–107.
- [31] de Vera G A, Stalter D, Gernjak W, et al. Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation[J]. Water Research, 2015, 87: 49–58. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.007.
- [32] Kleiser G, Frimmel F H. Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs)-differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2000, 256(1): 1–9.
- [33] Valencia S, Marín J M, Restrepo G, et al. Evaluation of natural organic matter changes from Lake Hohloh by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy during TiO₂/UV process[J]. Water Research, 2014, 51: 124–133. DOI: 10.1016/j.watres.2013.12.019.

(下转第 115 页)

- enhanced by magnetic seeds loading in pure membrane MBBR process at low temperature[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(10): 2805–2813.
- [8] Chen H, Wang Y, Zou Y L, et al. Effects of Zn(II) on the simultaneous nitrification and denitrification (SND) process; Performance and microbial community [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 77: 301–309. DOI: 10.1016/j.ciche2024.10.002.
- [9] Teitzel G M, Parsek M R. Heavy metal resistance of biofilm and Planktonic *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(4): 2313–2320.
- [10] Mazouz Z, Ammar J, Tamarin O, et al. Toward an understanding of microalgae EPS-based selectivity and binding mechanisms for trace metal ions using Love wave acoustic and voltammetric sensors in seawater[J]. RSC Advances, 2026, 16(3): 2149–2166.
-
- (上接第 36 页)
- [34] Amirsardari Y, Yu Q, Williams P. Effect of ozonation and UV irradiation with direct filtration on disinfection and disinfection by-product precursors in drinking water treatment [J]. Environmental Technology, 2001, 22(9): 1015–1023.
- [35] Yang X, Ding S K, Xiao R, et al. Identification of key precursors contributing to the formation of CX₃R-type disinfection by-products along the typical full-scale drinking water treatment processes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 128: 81–92. DOI: 10.1016/j.jes.2022.07.005.
- [36] Andersson A, Lavonen E, Harir M, et al. Selective removal of natural organic matter during drinking water production changes the composition of disinfection by-products [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(3): 779–794.
- [37] Cuthbertson A A, Kimura S Y, Liberatore H K, et al. Does granular activated carbon with chlorination produce safer drinking water? From disinfection byproducts and total organic halogen to calculated toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 5987–5999.
- [38] Fu J, Huang C H, Dang C Y, et al. A review on treatment of disinfection byproduct precursors by biological activated carbon process[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(10): 4495–4504.
- [39] Kristiana I, Liew D, Henderson R K, et al. Formation and control of nitrogenous DBPs from Western Australian source waters; Investigating the impacts of high nitrogen and bromide concentrations [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58: 102–115. DOI: 10.1016/j.jes.2017.06.028.
- [40] Kristiana I, McDonald S, Joll C A. The forest or the trees: A critical review on the analysis of total organic halogen (TOX) in drinking waters and its utility as a water quality parameter [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(9): 2313–2330.
- [41] Shah A D, Mitch W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 119–131.
- [42] Abusallout I, Hua G H. Natural solar photolysis of total organic chlorine, bromine and iodine in water [J]. Water Research, 2016, 92: 69–77. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.047.
- [43] Abusallout I, Rahman S, Hua G H. Effect of temperature and pH on dehalogenation of total organic chlorine, bromine and iodine in drinking water [J]. Chemosphere, 2017, 187: 11–18. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.149.
- [44] Abusallout I, Hua G H. Solar photocatalytic degradation of total organic halogen in water using TiO₂ catalyst [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136206. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136206.
- [45] Stalter D, O'Malley E, von Gunten U, et al. Point-of-use water filters can effectively remove disinfection by-products and toxicity from chlorinated and chloraminated tap water [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2016, 2(5): 875–883. DOI: 10.1039/C6EW00068A.
- [46] Pan Y, Zhang X R, Wagner E D, et al. Boiling of simulated tap water: Effect on polar brominated disinfection byproducts, halogen speciation, and cytotoxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1): 149–156.
- [47] Zhao J Y, Han L L, Tan S, et al. Revisiting the effect of boiling on halogenated disinfection byproducts, total organic halogen, and cytotoxicity in simulated tap water [J]. Chemosphere, 2022, 309: 136577. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136577.
- [48] Wu W W, Benjamin M M, Korshin G V. Effects of thermal treatment on halogenated disinfection by-products in drinking water [J]. Water Research, 2001, 35(15): 3545–3550.