

蓝藻 AOM 特征与 DBPs 生成关系的研究进展

左延婷,李爱民*,程 士,李文涛 (南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要: 蓝藻水华期间,藻细胞因自然生长或受水处理工艺影响(如预氧化和混凝),会向水中释放大量藻源有机物(AOM),能够与氯消毒剂反应生成大量消毒副产物(DBPs),增加了饮用水安全风险.了解 AOM 的特征及其对 DBPs 生成的影响对于 AOM 的控制和饮用水安全保障至关重要.本文综述了蓝藻 AOM 的主要理化特征(溶解性有机碳、溶解性有机氮、亲疏水性、光学特性、分子量、化学结构)及其对饮用水处理过程中 AOM 的削减转化规律和 DBPs 生成的影响,并讨论了 AOM 前体表征技术在蓝藻水处理过程中追踪 AOM 变化和预测 DBPs 的应用前景,最后展望了未来的研究方向.

关键词: 蓝藻藻源有机物(AOM); 理化特征; 消毒副产物(DBPs); 预测; 控制

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)01-0421-10

Research progress on relationship between algal organic matter characteristics and disinfection byproducts formation. ZUO Yan-ting, LI Ai-min*, CHENG Shi, LI Wen-tao (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 421~430

Abstract: During cyanobacteria blooms, a large amount of algal organic matter (AOM) can be released into water from cyanobacterial cells due to cell growth and/or effect of drinking water treatment processes (e.g., pre-oxidation and coagulation). AOM can react with chlorine to generate numerous disinfection byproducts (DBPs), which could increase health risk of drinking water. Accordingly, for a better control of AOM-derived DBPs, it is of paramount importance to study the relationship between AOM characteristics and DBPs formation. This paper provided a brief review on main physicochemical characteristics of AOM (i.e., dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, hydrophobicity, optical features, molecular weight, and chemical structure) and their effects on AOM reduction/transformation and DBPs formation in drinking water. Furthermore, this paper discussed future applications of AOM precursor characterization methods to AOM tracing and DBPs prediction during cyanobacteria-polluted water treatment processes, with prospects of future research.

Key words: algal organic matter (AOM); physicochemical characteristics; disinfection byproducts (DBPs); prediction; control

水体富营养化、CO₂ 浓度升高、全球变暖等因素使得蓝藻水华发生的频率、规模和持续时间在全球范围内不断增加^[1-2],这给供水部门带来了严峻的挑战.

由于蓝藻细胞体积小、带负电、比重大,传统混凝工艺对其去除效果不佳^[3-4],且无法被去除的藻细胞及其碎屑可能会堵塞滤池或膜组件^[5-6].混凝前预氧化(高锰酸钾、氯、臭氧等)因能使藻细胞失活、改变细胞表面结构或释放适量大分子有机物助凝剂等,能够有效提高藻细胞混凝去除率^[3,7-8],在蓝藻水处理方面得到了广泛的研究.但是,预氧化也可能给水处理带来负面影响,其中最主要的是受损的藻细胞会释放大量藻源有机物(AOM),进一步恶化水质,如臭味有机物影响水质感官指标^[9],多糖等粘性物质造成膜污染^[10-11],蛋白/肽与金属混凝剂形成复合物阻碍混凝等^[12].此外,当水体处于藻华末期时,藻细胞死亡也会使大量 AOM 释放到水源水中^[13].因

此,处理含藻水源水时不仅需要考虑藻细胞的去除,还需要关注 AOM 带来的影响.

加氯消毒是我国乃至世界范围内最常用的饮用水厂末端消毒方式,能够高效、经济地杀死原水中的微生物^[14].但水中溶解性有机质(DOM)与活性氯具有高反应活性,生成大量具有“三致”(致畸、致癌、致突变)作用的管控和非管控消毒副产物(DBPs),如三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)、卤代酮(HKs)、亚硝胺类(如 NDMA)等,对公众健康产生了威胁^[15].因此,作为自然水体中 DOM 的一部分,AOM 对氯化消毒出水水质的影响不容忽视.

本文结合国内外文献,综述了蓝藻 AOM 的理化特征,并着重总结了蓝藻 AOM 各种理化特性与其在

收稿日期: 2020-05-18

基金项目: 江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20170642);国家自然科学基金青年基金资助项目(51708279);水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07602-001)

* 责任作者,教授, liaimin@nju.edu.cn

饮用水处理过程中的削减转化规律及 DBPs 生成的关系,提出了现有研究的不足,并讨论了 AOM 表征技术在饮用水处理过程中追踪 AOM 变化和预测 DBPs 的应用前景,最后展望了关于 AOM 对饮用水水质影响研究的发展方向,以期为蓝藻暴发期间饮用水的安全保障提供理论参考。

1 蓝藻 AOM 的理化特征

一般而言,蓝藻 AOM 可以分为胞外有机物(EOM)和胞内有机物(IOM), EOM 主要是在藻生长过程中分泌到细胞外的代谢产物,而 IOM 主要是因为细胞衰老自溶或细胞因水处理工艺(如预氧化和混凝)破裂而释放到水中的藻源代谢物^[16-19]。AOM 的理化特征影响其在水处理流程中的可处理性和与消毒剂的反应活性,同时也影响 DBPs 生成的种类和数量^[12,20-22],充分了解 AOM 的特性是饮用水处理中控制 AOM 及相关 DBPs 的基础。

AOM 成分复杂,包括蛋白质、脂质、多糖、游离氨基酸、核酸、藻毒素、臭味有机物等^[23,24],具有高度异质性。目前,大多数研究都是从以下几个方面表征 AOM 的理化特性^[22,25-26]:(1)溶解性有机碳和有机氮浓度(DOC&DON); (2)亲疏水性; (3)光学特征(紫外可见吸收光谱、荧光光谱); (4)分子量(MW)分布。除此之外,还有一些高级表征手段来分析 AOM 的主要元素和官能团组成,如傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等^[27-29]。

1.1 DOC 和 DON 浓度

DOC 和 DON 是表征饮用水源水中有机质含量最直观的指标。调研结果显示,我国几个典型地表水源水 DOC 和 DON 浓度分别不超过 10 和 1mg/L,如太湖水源水 DOC 浓度为 3.95~6.31mg/L^[30],黄浦江原水中 DOC 和 DON 浓度分别为 2.93~5.94mg/L 和 0.13~0.46mg/L^[31-33],长江原水中 DOC 和 DON 浓度分别为 2.28~3.2mg/L 和 0.14~0.85mg/L^[34-36]。典型有害水华蓝藻——铜绿微囊藻 AOM 及天然有机质(NOM)模型样品(萨旺尼河 NOM)的 DOC 和 DON 浓度如表 1 所示, AOM 的 DOC 和 DON 浓度均高于典型饮用水源水的本底值,可见当饮用水源(如太湖、巢湖、滇池等)蓝藻水华暴发时,若 AOM 释放到水中,将显著增加水处理工艺的有机碳和有机

氮负荷^[22]。

表 1 铜绿微囊藻 AOM 及萨旺尼河 NOM(SR_NOM)中 DOC 和 DON 浓度

Table 1 Concentrations of DOC and DON in *Microcystis aeruginosa* AOM and Suwannee River NOM (SR_NOM)

物质	生长期	DOC (mg/L)	DON (mg/L)	DOC/DON	文献
EOM	15~28d	-	-	22.151	[37]
	20d	42.8±4.3	3.07±0.36	13.94	[38]
	对数期	29.7	-	-	[22]
	稳定期	18±2.3	-	-	[39]
	衰亡期	39.62	-	-	[13]
IOM	15~28d	-	-	7.653	[37]
	对数期	100.5	23.1	4.35	[22]
	稳定期	16.73	4.16	4.02	[13]
	衰亡期	5.52	0.53	10.40	[13]
SR_NOM	-	-	-	58.303	[37]
	-	-	-	89.83	[26]

注: -为未提供。

结合表 1,蓝藻 AOM 的 DOC 和 DON 含量在不同生长期差异较大。同一研究中,对数期 IOM 的有机质含量显著高于 EOM,甚至高达总 DOC 的 77.2%^[22],而衰老期由于大量细胞发生自溶,细胞内有机物流出,导致测得的 EOM 升高, IOM 降低^[13]。值得注意的是, EOM 的 DOC/DON 值要高于 IOM,但两者的 DOC/DON 值都显著小于 SR_NOM,表明 AOM 的有机氮含量要高于 SR_NOM,可能是因为 AOM 含有大量含氮蛋白质、多肽和氨基酸等物质(占总 DOC 的 60%)^[40],而 SR_NOM 等河流陆源性天然有机质主要来源于不含氮的木质素^[41-42]。这意味着 AOM 比 NOM 具有更高的含氮消毒副产物生成潜力,会带来更大的饮用水安全风险。

1.2 亲疏水性

DOM 的亲疏水性与其在传统混凝工艺中的可处理性有很大关系,传统混凝工艺更易去除疏水性的有机物^[43-44],而亲水性有机物则有更大几率与消毒剂接触,生成 DBPs,因此 AOM 的亲疏水性得到了广泛的关注。

表 2 列出了蓝藻 AOM 中疏水性(HPO)、过渡亲水性(TPI)和亲水性(HPI)组分的比例。结合表 2,在蓝藻 EOM 和 IOM 中,均是亲水性有机物占主要部分(>50%),藻细胞生长期对于各组分的比例影响不显著,而不同藻种对各组分的比例有较大影响,如鱼腥

藻 EOM 的亲水性组分比例要明显高于水华束丝藻和铜绿微囊藻.其中,表中所列铜绿微囊藻 EOM 中亲水性有机物平均比例为 62.85%,而 IOM 中亲水性有机物平均比例则高达 83.8%,远高于未受富营养化影响的水体 NOM 亲水性组分比例(10%~20%)^[45].

表 2 蓝藻 AOM 中 HPO、TPI 和 HPI 组分的比例(%)

Table 2 Proportion of HPO, TPI and HPI components in cyanobacterial AOM (%)

物质	藻种	生长期	HPO	TPI	HPI	参考文献
	-	-	25.9	16.8	57.3	[46]
EOM	水华束丝藻	稳定期	18	19	63	[47]
		鱼腥藻	稳定期	8	11	81
	铜绿微囊藻	对数期	25	13	62	[39]
		对数期	31	6	63	[22]
		对数期	27	4	69	[40]
		对数后期	23.9	9.6	66.5	[48]
		稳定期	30	15	55	[39]
		稳定期	28	3	69	[40]
		稳定期	20	19	61	[45]
		对数期	9	5	86	[22]
IOM	铜绿微囊藻	对数后期	15.3	6.2	78.5	[48]
		稳定期	12	1	87	[40]

注: -为未提供.

Zhou 等^[48]发现铜绿微囊藻 EOM 亲水性组分和 IOM 过渡亲水组分中多糖占主要部分(分别为 74.1%和 58.3%), Qu 等^[49]的研究也表明蓝藻 EOM 中多糖的亲水性组分更多(>70%),而蛋白的疏水性组分比例更大(>60%).此外, AOM 中还含有一些有机酸,如脂肪酸,也可能与 AOM 的高度亲水性有关^[45,50].

1.3 光学特征

AOM 的光学性质表征主要包括紫外吸收和荧光光谱,由于测试简单、快速,UV₂₅₄(有机物在 254nm 紫外波长下的吸收)和三维荧光光谱(EEM)的应用最广泛.SUVA(UV₂₅₄与 DOC 的比值)可以反映 DOM 中含 C=C 和 C=O 双键的有机物含量,常被用于表征有机物的芳香性^[20].相较于紫外吸收, EEM 对 DOC 较低的水样有更好的响应,且在有机物组分的鉴别和相对浓度的定量方面能够提供更有用的信息^[51-52].

目前,研究中关于 AOM 的 EEM 荧光峰描述大多如下^[53],区域 I 和 II(Ex<250nm & Em<380nm)——芳香性蛋白类有机物(AP),区域 III(Ex<250nm &

Em>380nm)——富里酸类有机物(FA),区域 IV (Ex>250nm & Em<380nm)——可溶性生物代谢产物(SMP),区域 V(Ex>250nm & Em>380nm)——腐殖酸类有机物(HA).

表 3 蓝藻 AOM 的 SUVA 值和 EEM 荧光组分

Table 3 SUVA values and EEM components of cyanobacterial AOM

物质	藻种	生长期	SUVA [L/(m·mg)]	EEM	参考文献	
EOM	铜绿微囊藻	对数期	1.6±0.4	-	[40]	
		对数期	1.65	AP, SMP	[39]	
		对数期	0.72	AP, SMP, HA	[22]	
		对数后期	-	AP, SMP, HA, FA	[56]	
		稳定期	0.7±0.3	-	[40]	
		稳定期	0.48	AP, SMP	[39]	
		稳定期	1.38	AP, SMP	[26]	
		水华束丝藻	稳定期	0.79	-	[47]
		聚球藻	-	-	AP, SMP, HA	[57]
		IOM	鱼腥藻	对数期	1.18	AP, SMP, HA, FA
对数期	-			AP, SMP, HA, FA	[52]	
对数期	0.91			AP, SMP, HA, FA	[22]	
稳定期	0.4±0.2			-	[40]	
AOM	伊利湖蓝藻	-	1.1±0.3	AP, SMP, HA	[58]	
NOM			4.79	HA, FA	[26]	

注: -为未提供.

蓝藻 AOM 的主要光学特征如表 3 所示, EOM 和 IOM 的 SUVA 值均较低(<2L/(m·mg)),显著小于 NOM 的 SUVA 值(>4L/(m·mg))^[26,54],这表明在自然水体中,相较于外源输入型 NOM,内源性的 AOM 芳香性组分更低,对紫外吸收的响应更差^[48].因此,紫外吸收相关指标可能不适用于追踪 AOM 在饮用水处理过程中的变化.大量研究表明,蓝藻 AOM 中含有多种荧光发色团且不同藻种的荧光组分具有高度相似性,包括 AP、SMP、HA 和 FA(表 3).其中 AP 和 SMP (有时被统称为类蛋白有机物)占主要部分,如 Lee 等^[17]通过三维荧光-平行因子法分析(EEM-PARAFAC)发现铜绿微囊藻 IOM 中类蛋白荧光组分占 70%以上, Pivokonsky 等^[40]报道了铜绿微囊藻 IOM 中肽/蛋白质组分约占 DOC 的 60%.然而,本课题组前期研究表明^[55],这种区域荧光积分法(FRI)并

不能准确地解释 EEM 谱图,体积排阻色谱与荧光检测器联用(HPSEC-FLD)分析 DOM 的结果表明,DOM 中普遍存在多激发荧光团现象,即在发射波长相同处的多重激发峰来自于同一荧光组分.鉴于文献中蓝藻 AOM 尤其是 IOM 的 EEM 图谱中普遍存在发射波长为 450nm 的三重激发峰(Ex 230nm、Ex 275nm、Ex 350nm)^[17,22,56],结合具有多激发/发射扫描的 HPSEC-FLD 分析可能能够提供更准确的 AOM 相关 EEM 图谱解释.

鉴于 EEM 已被成功用于饮用水处理中 NOM 的表征^[51],且 AOM 对荧光也有很好的响应,因此荧光检测也有望成为揭示 AOM 在水处理过程中归趋的重要手段.

1.4 分子量分布

水源水 DOM 的分子量特征与其可处理性也有密切的联系^[59],因此 NOM 和 AOM 的分子量分布得到了广泛的研究.大量研究表明,蓝藻 AOM 的分子量具有高度异质性,在<1kDa 到>100kDa 的范围内均有分布^[22,39,49,60]. Pivokonsky 等^[40]和 Wen 等^[61]分别通过带有紫外检测器的体积排阻色谱(HPSEC-DAD)和带有紫外检测器/荧光检测器的体积排阻色谱(HPSEC-DAD-FLD)表征发现无论是在 EOM 还是 IOM 中,蛋白组分的分子量均较大,MW>1kDa 的部分超过 80%,甚至 MW>100kDa 的组分可高达 68.53%^[49].而非蛋白组分中含有大量 MW<1kDa 的有机物(可高达 48%)^[40],这部分有机物可能与糖类^[62]、藻毒素和其他小分子有机物有关^[39].值得注意的是,Fang 等^[26]通过 HPSEC-FLD 分析发现,铜绿微囊藻 AOM 中类腐殖质荧光(Ex275/Em450nm)组分 MW<200Da, Hua 等^[52]也发现铜绿微囊藻 IOM 中 HA 和 FA 组分在 MW<1kDa 的有机物中超过 80%,而 Zhou 等^[62]报道该种藻 AOM 中 MW<1kDa 的组分 SUVA 较低(<2)且 DOC/DON 远低于 NOM.因此,蓝藻 AOM 中的类腐殖质荧光有机物与 NOM 中的类腐殖质组分性质(MW>1kDa)^[26,63]差异较大,两者可能具有不同的化学结构,这还需要进一步的探究.

蓝藻 AOM 中低分子量有机物相较于中高分子量有机物更难通过混凝去除,一方面中高分子量有机物在一定程度上能够作为阴离子或非离子聚合物起架桥助凝作用^[64-65];另一方面,有机物分子量分布和亲疏水性也有相关性,往往分子量小的组分亲

水性更强^[25,66].因此,AOM 中低分子量有机物更易与消毒剂接触,其对 DBPs 生成的影响值得被更深入地研究.

1.5 化学结构特征(官能团)

进行 FTIR、NMR 和 XPS 等表征是揭示 AOM 中关键元素分布(C/N)和化学官能团(化学键)的有效方式^[24,48,52].不同有机物具有特定的官能团组成,由 AOM 冻干样品的红外吸收光谱确定的官能团和与之相关的典型有机化合物总结如表 4^[10].通过对官能团的表征,能够更微观地认识 AOM 的化学组成(多糖、脂质、蛋白质等),尤其对含氮化学键的鉴别具有至关重要的作用,因为富含氮是 AOM 区别于 NOM 的主要特征之一^[25].但是,不同物质可能具有相同官能团,如芳香性肽类与腐殖质均具有 CH 芳香基团,因此仅通过官能团的鉴别并不能十分准确地描述 AOM 的化学物质组成,应当结合其他方式(如高分辨质谱法确定分子式)进一步确定 AOM 中含有的化学物质.

表 4 AOM 冻干样品红外光谱中的吸收带和与之相关的官能团及典型有机化合物^[10]

Table 4 Infrared absorption bands of a freeze-dried AOM sample and the related functional groups and typical organic compounds

吸收峰	波长(cm ⁻¹)	官能团	典型有机化合物
A	3400-3300	OH	多糖
B	2950-2850	-CH ₂	脂肪
C	1650-1640	C=O & C-N(酰胺 I)	蛋白质
D	1545-1540	C-N & NH(酰胺 II)	蛋白质
E	1280-1200	C-O & OH(COOH)	多糖
F	1080-1070	CH 芳香基团	腐殖质
G	1050	-S=O	糖酯硫酸盐

2 蓝藻 AOM 特征与 DBPs 生成的关系

Rook 首次发现自然水体有机物经氯化后生成 THMs^[67],此后人们对 DBPs 进行了大量的研究,发现除了 THMs 外还有上百种物质,除了含碳消毒副产物(C-DBPs)外还有丰富的含氮消毒副产物(N-DBPs).但是目前,仅有 15 种 DBPs 被列入世界卫生组织(WHO)饮用水水质标准^[68],我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)也仅对 THMs、HAAs 以及三氯乙醛等 C-DBPs 进行限定^[69].然而,N-DBPs 的毒性要远高于 C-DBPs^[70-71],例如 NDMA

的致癌风险是三氯甲烷的近一万倍^[71].因此,饮用水消毒过程中生成的 N-DBPs 也越来越被关注.

大量研究表明蓝藻 AOM 在氯化反应中具有巨大的 C-DBPs 和 N-DBPs 生成潜力.由于 DBPs 测定过程复杂、对样品前处理要求较高且耗时耗力,充分理解 AOM 特性与 DBPs 生成之间的关系有助于构建替代性指标预测处理含藻水源水时 DBPs 的生成情况,同时也能为水厂更好地控制 AOM 和相关 DBPs 提供理论基础.

2.1 DOC、DON 和 DBPs 生成的关系

目前,文献中描述饮用水 DBPs 生成情况的指标主要有两种^[22,48]:1)DBPs 生成势(DBPFP,μg/L);2)DBPs 比生成势(S_DBPFP,μg/mg C). DBPFP 反映的是在有机物与消毒剂充分接触的情况下 DBPs 的最大生成量, S_DBPFP 基于 DOC 浓度对 DBPFP 进行标准化,方便对不同类型有机质的 DBPFP 进行比较.Li 等^[22]分别测定了对数期铜绿微囊藻 EOM 和 IOM 的 DBPs 生成情况,发现对于 S_THMFP 和 S_NDMAFP, EOM>IOM,而对于 S_HAAFP, IOM>EOM.但由于 IOM 的 DOC 是 EOM 的 3.4 倍,所以对于 3 种 DBPFP,均是 IOM>EOM. Liao 等^[16]则报道了铜绿微囊藻 IOM 的总 DBPFP 高于 EOM.因此,处理含藻水时应尽量避免因藻细胞的破裂而导致含高浓度 DOC 的 IOM 释放.此外,Fang 等发现^[26],铜绿微囊藻 AOM 的氯化 N-DBPs(如二氯乙腈 DCAN、氯化腈 CNCI 和三氯硝基甲烷 TCNM)比生成势要高于 NOM,这可能是因为蓝藻 AOM 中含有更高浓度的 DON,如游离氨基酸和脂肪胺.

然而,Park 等^[20]尝试建立 AOM 的 DOC 浓度与 THMFP、HAAFP 和 HANFP 之间的线性关系,发现相关系数(R^2)均较低,分别为 0.7、0.61 和 0.69. Ma 等^[72]发现含藻污泥废水的 DOC 与 N-DBPs 之间相关系数也不高(HANs: $R^2 = 0.71$, TCNM: $R^2 = 0.48$).这表明直接通过总 DOC 或 DON 浓度预测各 DBP 的生成势并不准确,因此有必要对 AOM 中复杂的有机物组分进行进一步表征(如亲疏水性、光学特征和分子量等),从而将不同特性的有机物与 DBPs 的生成建立关系.

2.2 亲疏水性和 DBPs 生成的关系

Li 等^[22]报道了铜绿微囊藻 AOM 亲疏水性对 HAAFP 无显著影响,而对三氯甲烷生成势(TCMFP)

的影响大小为:TPI>CHPI(带电亲水性有机物)>HPO>NHPI(中性亲水性有机物),与正常地表水的趋势不同,可能是因为 AOM 和 NOM 的化学组成不同.对于蓝藻 AOM,含有共轭碳双键的亲水/过渡亲水性藻蓝蛋白可能是 THMs 的前驱体,而对于大部分地表水(高 SUVA),腐殖酸/富里酸被认为是 THMs 的主要前驱体^[22].然而,Zhou 等^[48]的实验结果表明铜绿微囊藻 AOM 中 HPO 组分比 HPI/TPI 组分具有更高的 TCMFP,与 Zhao 等^[73]的研究结果相似(HPO 具有更高的 HAAFP 和 THMFP). Goslan 等^[42]则发现 AOM 的 HPO 组分与 HAAs 的形成呈正相关($R^2 = 0.94$),未发现与其他 C-或 N-DBPs 有显著相关性.

因此,蓝藻 AOM 亲疏水性与 DBPFP 的关系尚不明确,还需要进行更全面的对照研究.但由于亲水性组分更难被常规混凝工艺去除^[73],此部分产生的氯化 DBPs 值得被更深入地研究.

2.3 光谱指标与 DBPs 生成的关系

SUVA 可以指示有机物的芳香度,对 NOM 氯化 C-DBPs 如 THMs 和 HAAs 的生成具有很好的指示作用^[74].然而据大量文献报道,蓝藻 AOM 的 SUVA 值和藻源 C-DBPs 之间并未发现明显相关性^[47,75-76].原因可能是 NOM 中含有超过 50%的腐殖质,腐殖质中富含芳香/酚类和羧基基团,是 THMs 和 HAAs 的前体物,而 AOM 中的腐殖质组分仅占总 DOC 的 14%~22%^[76].关于 AOM 的 SUVA 值与 N-DBPs 生成关系的研究还鲜见报道.

虽然 EEM 已经成为一种应用十分广泛的 AOM 表征手段,但将蓝藻 AOM 荧光用于预测 DBPs 形成的研究还处于起步阶段.由于蛋白质有机物占 AOM 的主要部分^[40],且富含氮,因此大量研究认为类蛋白有机质(包括蛋白质、肽、游离氨基酸)是 AOM 源 DBPs 的主要前驱体,尤其是 N-DBPs^[16,77]. Liao 等^[29]通过比较两种藻的 AOM 类蛋白荧光强度和 DBPs 生成量,提出氯化 DBPFP 与 AP 及 SMP 呈正相关.Ma 等^[72]首次报道了蓝藻 AOM 基于平行因子算法(PARAFAC)的 EEM 组分与几种典型 C-DBPs (THMs 和 HKs)和 N-DBPs(HANs 和 TCNM)之间的关系,结果表明相较于类腐殖质荧光组分,类蛋白组分与 THMs、HANs 和 TCNM 的形成具有更强的相关性($r \geq 0.915$).而 Park 等^[20]研究实际富藻水(Nakdong River,优势藻为铜绿微囊藻)有机质的

EEM 荧光组分与 DBPFP(THMs、HAAs 和 HANs) 之间的关系时发现,类蛋白荧光与类腐殖质荧光组分和几种 DBPFP 均有较强的相关性($R^2:0.76\sim 0.97$). 因此,荧光有望成为预测 DBPs 生成的替代性指标,但理论研究中也不能忽视河流本底 NOM 的影响.

2.4 分子量与 DBPs 生成的关系

分子量与 AOM 的处理效率密切相关,通过分子量追踪 AOM 源 DBPs 的生成受到了越来越多的关注.Hua 等^[52]研究发现,对于典型 C-DBPs(THMs 和 HAAs),铜绿微囊藻 IOM 中 MW>100kDa 的组分是最重要的前驱体,分子量越小,DBPFP 越小,且随着 MW 的降低,DBPs 的生成有从 HAAs 占优过渡到 THMs 占优的趋势.结合 EEM 荧光特征,经过典范对应分析 Hua 等^[52]还发现 IOM 中大分子类蛋白荧光有机物(MW>30kDa)与 HAAs 呈正相关,而小分子类腐殖质荧光有机物(MW<30kDa)与 THMs 的相关性更强.Zhou 等^[62]的实验结果则显示,铜绿微囊藻 AOM 的 MW 与典型 C-DBPs(THMs 和 HAAs)和 N-DBPs(HANs、TCNM 和 NDMA)形成的关系具有相似趋势,MW<1kDa 和 MW>100kDa 的组分都是主要前驱体.Li 等^[78]则发现卷曲鱼腥藻 AOM 中高分子量有机物(MW>1kDa)比低分子量有机物(MW<1kDa)具有更高的 HANs 生成潜力.

总之,蓝藻 AOM 源 DBPs 的生成具有分子量依赖性,大分子有机物是 DBPs 的主要前体物,但由于低分子量有机物更难通过混凝去除,其与高分子量有机物在实际处理含藻水时对 DBPs 的贡献需要进行进一步地比较.

2.5 化学结构与 DBPs 生成的关系

目前,将 AOM 中各类化学结构与 DBPs 生成建立关系的研究十分有限.一方面,FTIR、NMR 和 XPS 等高级表征技术对样品预处理的要求高,操作复杂,成本高^[25],实际应用受到限制;另一方面,这些官能团表征技术难以提供对 AOM 的定量信息,且容易受到无机盐的干扰^[25],因此难以将这些技术用于追踪预测 DBPs 的生成. Gonsior 等^[79]通过傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)对铜绿微囊藻 AOM 前体及其氯化后 DBPs 进行了非靶向筛查,发现 AOM 中不饱和脂肪酸能够与游离氯反应生成含高达 5 个氯原子的卤代脂肪酸,大大增加了 DBPs 的多样性.这表明通过高分辨质谱深入研究蓝藻 AOM 化学结

构与 DBPs 生成关系有助于对非常规潜在致病 DBPs 的鉴别.但同样由于高分辨质谱对样品预处理要求高,成本高,其在 DBPs 前体物化学结构溯源上的应用也受到了限制.

3 蓝藻 AOM 表征技术在追踪 AOM 变化和 DBPs 预测中的应用前景

鉴于蓝藻 AOM 具有巨大的 C-和 N-DBPs 生成潜力,合适的前体物表征技术和有效的 DBPs 预测手段将极大地方便供水部门掌握水华期间 DBPs 的生成情况,也有利于对含藻水处理工艺的及时优化和效果反馈.因此基于前两节的综述内容,本节将从以下几个方面探讨蓝藻 AOM 主要表征技术在饮用水处理过程中追踪 AOM 变化和预测氯化 DBPs 生成的应用前景.

3.1 由于蓝藻 AOM 对于紫外吸收的响应较差(SUVA 值低且范围窄),且 SUVA 与 AOM 源 DBPs 之间并未发现有明显相关性(见 2.3),因此相关指标可能不适合用于长期追踪饮用水处理过程中蓝藻 AOM 的归趋和 DBPs 生成势的预测.

3.2 由于有机物亲疏水组分需要通过不同树脂(XAD-4、XAD-8)来分离,步骤较为繁琐且洗脱过程中可能存在有机物的损耗,而 FTIR、NMR、XPS 和高分辨质谱对样品预处理要求高,操作复杂,且测试成本高,因此这些技术不太适合用于长期追踪 AOM 变化和 DBPs 生成.而对于 DOC、DON、分子量 HPSEC 和荧光 EEM 测试,样品预处理较简单.其中 EEM 测试最快速,且在线荧光传感器的发展使得 EEM 在水质的原位实时监测方面具有巨大的应用前景^[80],从而对 AOM 的实时监控和 DBPs 的实时预测具有重要意义.

3.3 虽然 DOC 和 DON 是表征 AOM 有机物含量的综合性指标,但如 2.1 所述,DOC 与典型 DBPs 生成之间的相关系数并不高,尤其是 N-DBPs,而 DON 与 DBPs 之间的关系有待进一步研究.虽然目前研究表明,荧光 EEM 技术在预测 DBPs 方面具有很大的潜力,但除了荧光有机物,蓝藻 AOM 中还含有一些非荧光有机物,因此单用荧光指标预测 DBPs 有可能低估非荧光有机质对 DBPs 生成的影响.近年来,带有紫外(UVD 或 DAD)或荧光检测器(FLD)的体积排阻色谱与有机碳检测器、有机氮检测器联用

技术(HPSEC-OCD/HPSEC-OND)在天然水和污水的 DOM 表征中应用越来越广泛,该技术可将 DOM 分成具有不同分子量的紫外/荧光/无光学特征的组分,并对其进行 DOC 或 DON 的定量^[81-82],该技术能够更综合、有效地追踪有机物在水处理流程中的转化/去除规律,但其在 AOM 的监控和相关 DBPs 预测中的应用还很有限,在未来的研究中相关应用值得探索。

4 结语

4.1 蓝藻水华期间,AOM 将大大增加饮用水处理的有机物负荷,尤其是有机氮负荷,导致更多 C-和 N-DBPs 的生成,增加饮用水安全风险.因此有效去除藻细胞又不破坏细胞完整性的水处理工艺开发与优化仍是研究的热点。

4.2 蓝藻 AOM 与 NOM 特征存在较大差异,如 AOM 富含氮,亲水性组分占比较高,分子量分布范围广,EEM 组分除了类腐殖质荧光外还包含很强的类蛋白荧光等.但是目前研究中关于蓝藻 AOM 的表征也存在不足之处,如缺乏对 AOM 特殊荧光组分(类腐殖质荧光团)的进一步表征.此外,藻华期间水处理工艺有必要依据实际 DOM 的特性进行调整和优化,从而更有效地控制 DBPs 前体物。

4.3 藻源 DBPs 的生成与 AOM 的特性有着密不可分的关系,建立 AOM 特征指标与 DBPs 生成关系的预测模型对于 AOM 前体的有效去除和 DBPs 的控制有着重要意义,然而相关研究还比较有限,尤其是关于 N-DBPs 及一些无机消毒副产物(溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐等)预测的研究.EEM 荧光技术和 HPSEC-OCD/HPSEC-OND 检测技术因其独特的优势,在 AOM 监控和 DBPs 预测方面具有很大的应用前景,这也将成为未来研究的重点之一。

4.4 由于富藻水的处理流程是一系列工艺(如预氧化、混凝/絮凝和过滤)的组合,因此未来应更关注对蓝藻 AOM 在整个水处理流程中转化和去除规律的研究,更贴合实际地反映蓝藻 AOM 对 DBPs 生成的影响。

4.5 由于藻源 DBPs 中除了管控 DBPs,还有大量非管控 DBPs,尤其是毒性更高的 N-DBPs.因此,对于蓝藻暴发期间的饮用水消毒出水,常规的 DBPs 检测或预测无法反映饮用水的真实安全情况.而毒性指标

(如细胞毒性、遗传毒性)更能综合地反映消毒出水的安全程度,但目前关于蓝藻 AOM 源 DBPs 对出水毒性的影响研究匮乏,未来应当增加对这方面研究的关注。

4.6 鉴于蓝藻水华优势藻不仅有微囊藻属,还有水华束丝藻、鱼腥藻、颤藻等,而目前关于 AOM 及相关 DBPs 的研究还集中在微囊藻上,未来需要更全面地比较不同种水华蓝藻 AOM 特征及其对 DBPs 生成的影响。

4.7 了解蓝藻 AOM 氯化生成 DBPs 的机理,如中间产物的生成与转化,对于消毒副产物的防控至关重要,未来研究也应当给予相关内容更多的关注。

参考文献:

- [1] Huisman J, Codd G A, Paerl H W, et al. Cyanobacterial blooms [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018,16(8):471-483.
- [2] Lapointe B E, Herren L W, Debortoli D D, et al. Evidence of sewage-driven eutrophication and harmful algal blooms in Florida's Indian River Lagoon [J]. *Harmful Algae*, 2015,43:82-102.
- [3] Chen J J, Yeh H H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal [J]. *Water Research*, 2005,39(18):4420-4428.
- [4] Teixeira M R, Rosa M J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006,52(1):84-94.
- [5] Wert E C, Dong M M, Rosario-Ortiz F L. Using digital flow cytometry to assess the degradation of three cyanobacteria species after oxidation processes [J]. *Water Research*, 2013,47(11):3752-3761.
- [6] Zhang Y, Li X, Xu R, et al. Algal fouling control in a hollow fiber module during ultrafiltration by angular vibrations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019,569:200-208.
- [7] Liu B, Qu F, Chen W, et al. *Microcystis aeruginosa*-laden water treatment using enhanced coagulation by persulfate/Fe(II), ozone and permanganate: Comparison of the simultaneous and successive oxidant dosing strategy [J]. *Water Research*, 2017,125:72-80.
- [8] Plummer J D, Edzwald J K. Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation [J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2002,51(6):307-318.
- [9] Wang M, Yoshimura C, Allam A, et al. Causality analysis and prediction of 2-methylisoborneol production in a reservoir using empirical dynamic modeling [J]. *Water Research*, 2019,163:114864.
- [10] Villacorte L O, Ekowati Y, Neu T R, et al. Characterisation of algal organic matter produced by bloom-forming marine and freshwater algae [J]. *Water Research*, 2015,73:216-230.
- [11] Zhang Y, Wang X, Jia H, et al. Algal fouling and extracellular organic matter removal in powdered activated carbon-submerged hollow fiber ultrafiltration membrane systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,671:351-361.
- [12] Naceradska J, Pivokonsky M, Pivokonska L, et al. The impact of

- pre-oxidation with potassium permanganate on cyanobacterial organic matter removal by coagulation [J]. *Water Research*, 2017,114:42–49.
- [13] 古 励,郭显强,丁昌龙,等.藻源型溶解性有机氮的产生及不同时期藻类有机物的特性 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(9):2745–2753.
Gu L, Guo X Q, Ding C L, et al. Formation of algae-derived DON and characterization of algae organic matter (AOM) from different stages [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(9):2745–2753.
- [14] Remucal C K, Manley D. Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment [J]. *Environmental Science–Water Research & Technology*, 2016,2(4):565–579.
- [15] Mian H R, Hu G, Hewage K, et al. Prioritization of unregulated disinfection by-products in drinking water distribution systems for human health risk mitigation: A critical review [J]. *Water Research*, 2018,147:112–131.
- [16] Liao X, Liu J, Yang M, et al. Evaluation of disinfection by-product formation potential (DBPPF) during chlorination of two algae species—blue-green *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella meneghiniana* [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,532:540–547.
- [17] Lee D, Kwon M, Ahn Y, et al. Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals [J]. *Water Research*, 2018,144:13–25.
- [18] Tomlinson A, Drikas M, Brookes J D. The role of phytoplankton as pre-cursors for disinfection by-product formation upon chlorination [J]. *Water Research*, 2016,102:229–240.
- [19] Pestana C J, Capelo-Neto J, Lawton L, et al. The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,659:1403–1414.
- [20] Park K Y, Yu Y J, Yun S J, et al. Natural organic matter removal from algal-rich water and disinfection by-products formation potential reduction by powdered activated carbon adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,235:310–318.
- [21] Xing J, Liang H, Xu S, et al. Organic matter removal and membrane fouling mitigation during algae-rich surface water treatment by powdered activated carbon adsorption pretreatment: Enhanced by UV and UV/chlorine oxidation [J]. *Water Research*, 2019,159:283–293.
- [22] Li L, Gao N, Deng Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds [J]. *Water Research*, 2012,46(4):1233–1240.
- [23] Pivokonsky M, Kloucek O, Pivokonska L. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter [J]. *Water Research*, 2006,40(16):3045–3052.
- [24] Zhang D, Yang Y, Hu J, et al. Occurrence of aliphatic biopolymer in chlorophyceae algae and cyanobacteria-rich phytoplankton [J]. *Organic Geochemistry*, 2019,135:1–10.
- [25] Hua L C, Lai C H, Wang G S, et al. Algogenic organic matter derived DBPs: Precursor characterization, formation, and future perspectives – a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019,49(19):1803–1834.
- [26] Fang J Y, Yang X, Ma J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination [J]. *Water Research*, 2010,44(20):5897–5906.
- [27] Tang X, Zheng H, Gao B, et al. Interactions of specific extracellular organic matter and polyaluminum chloride and their roles in the algae-polluted water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,332:1–9.
- [28] Hua L C, Lin J L, Chen P C, et al. Chemical structures of extra- and intra-cellular algogenic organic matters as precursors to the formation of carbonaceous disinfection byproducts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,328:1022–1030.
- [29] Mao J, Cory R M, McKnight D M, et al. Characterization of a nitrogen-rich fulvic acid and its precursor algae from solid state NMR [J]. *Organic Geochemistry*, 2007,38(8):1277–1292.
- [30] 周业凯,陈 卫,陶 辉,等.太湖水源水中溶解性有机物特性分析 [J]. *中国给水排水*, 2017,33(5):46–49.
Zhou Y K, Chen W, Tao H, et al. Characteristics of dissolved organic matter in source water of Taihu Lake [J]. *China Water & Wastewater*, 2017,33(5):46–49.
- [31] 李 伟,徐 斌,夏圣骥,等.DON 的水处理特性及生成 NDMA 潜能的分析 [J]. *中国给水排水*, 2009,25(17):35–38.
Li W, Xu B, Xia S J, et al. Characteristics of DON and NDMA formation potential in water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2009,25(17):35–38.
- [32] 林 琳,徐 斌,覃 操,等.黄浦江原水 NDMA 前体物的组成规律及其在常规净水工艺中的削减特性 [J]. *给水排水*, 2013,39(2):61–65.
Lin L, Xu B, Qin C, et al. Composition of NDMA precursors in Huangpu River and its removal characteristics in conventional water treatment processes [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013,39(2):61–65.
- [33] 董倩倩,张 艾,李咏梅,等.黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系 [J]. *环境科学*, 2014,35(3):958–963.
Dong Q Q, Zhang A, Li Y M, et al. Linking optical properties of dissolved organic matter with NDMA formation potential in the Huangpu River [J]. *Environmental Science*, 2014,35(3):958–963.
- [34] 朱文倩,徐 斌,林 琳,等.微污染源中溶解性有机氮组成规律及其水处理特性 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(1):130–135.
Zhu W Q, Xu B, Lin L, et al. Studies on dissolved organic nitrogen compositions and water-treatment behavior in micro-polluted water [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(1):130–135.
- [35] 石晓勇,张桂成,梁生康,等.长江大通站溶解有机氮生物可利用性潜力及输入通量 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(12):3698–3706.
Shi X Y, Zhang G C, Liang S K, et al. Potential bioavailability and flux of dissolved organic nitrogen at the Datong station of the Yangtze River [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(12):3698–3706.
- [36] 黄 河,徐 斌,朱文倩,等.长江沿线城市水源氯(胺)化消毒副产物生成潜能研究 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(10):2497–2504.
Huang H, Xu B, Zhu W Q, et al. Distribution of disinfection by-product formation potential by chlor(am)ination in three megalopolis along Yangtze river [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(10):2497–2504.
- [37] Liu C, Wang J, Chen W, et al. Characterization of DON in IOM derived from *M. aeruginosa* and its removal by sunlight/immobilized TiO₂ system [J]. *RSC Advances*, 2015,5(51):41203–41209.
- [38] Li X, Rao N R H, Linge K L, et al. An evaluation of measurement

- techniques for algal-derived organic nitrogen [J]. *Water Research*, 2019,165:114998.
- [39] Henderson R K, Baker A, Parsons S A, et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms [J]. *Water Research*, 2008,42(13):3435-3445.
- [40] Pivokonsky M, Safarikova J, Baresova M, et al. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga [J]. *Water Research*, 2014, 51:37-46.
- [41] Leenheer J A, Croué J-P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(1):18A-26A.
- [42] Liu C, Ersan M S, Plewa M J, et al. Formation of iodinated trihalomethanes and noniodinated disinfection byproducts during chloramination of algal organic matter extracted from *Microcystis aeruginosa* [J]. *Water Research*, 2019,162:115-126.
- [43] Takaara T, Sano D, Masago Y, et al. Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2010,44(13): 3781-3786.
- [44] Korotta-Gamage S M, Sathasivan A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process [J]. *Chemosphere*, 2017, 167:120-138.
- [45] Leloup M, Nicolau R, Pallier V, et al. Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013,25(6):1089-1097.
- [46] Her N, Amy G, Park H R, et al. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling [J]. *Water Research*, 2004,38(6):1427-1438.
- [47] Goslan E H, Seigle C, Purcell D, et al. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter [J]. *Chemosphere*, 2017,170:1-9.
- [48] Zhou S, Shao Y, Gao N, et al. Characterization of algal organic matters of *Microcystis aeruginosa*: Biodegradability, DBP formation and membrane fouling potential [J]. *Water Research*, 2014,52:199-207.
- [49] Qu F, Liang H, He J, et al. Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling [J]. *Water Research*, 2012,46(9):2881-2890.
- [50] Cardozo K H M, Guaratini T, Barros M P, et al. Metabolites from algae with economical impact [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 2007,146(1/2):60-78.
- [51] Li L, Wang Y, Zhang W, et al. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,381:122676.
- [52] Hua L C, Chao S J, Huang C. Fluorescent and molecular weight dependence of THM and HAA formation from intracellular algogenic organic matter (IOM) [J]. *Water Research*, 2019,148:231-238.
- [53] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation - emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(24): 5701-5710.
- [54] Hong H C, Huang F Q, Wang F Y, et al. Properties of sediment NOM collected from a drinking water reservoir in South China, and its association with THMs and HAAs formation [J]. *Journal of Hydrology*, 2013,476:274-279.
- [55] Li W T, Xu Z X, Li A M, et al. HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis [J]. *Water Research*, 2013,47(3):1246-1256.
- [56] Ma C X, Pei H Y, Hu W R, et al. The enhanced reduction of C- and N-DBP formation in treatment of source water containing *Microcystis aeruginosa* using a novel CTSAC composite coagulant [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,579:1170-1178.
- [57] Zhao Z, Gonsior M, Luek J, et al. Pico-cyanobacteria and deep-ocean fluorescent dissolved organic matter share similar optical properties [J]. *Nature Communications*, 2017,8:15284.
- [58] Li L, Jeon Y, Lee S H, et al. Dynamics of the physiochemical and community structures of biofilms under the influence of algal organic matter and humic substances [J]. *Water Research*, 2019,158:136-145.
- [59] Matilainen A, Lindqvist N, Korhonen S, et al. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process [J]. *Environment International*, 2002,28(6):457-465.
- [60] Li L, Wang Z, Rietveld L C, et al. Comparison of the effects of extracellular and intracellular organic matter extracted from *Microcystis aeruginosa* on ultrafiltration membrane fouling: Dynamics and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24):14549-14557.
- [61] Wen G, Zhu H, Wei Y, et al. Formation of assimilable organic carbon during the oxidation of water containing *Microcystis aeruginosa* by ozone and an advanced oxidation process using ozone/hydrogen peroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,307:364-371.
- [62] Zhou S, Zhu S, Shao Y, et al. Characteristics of C-, N-DBPs formation from algal organic matter: Role of molecular weight fractions and impacts of pre-ozonation [J]. *Water Research*, 2015,72: 381-390.
- [63] Li W T, Cao M J, Young T, et al. Application of UV absorbance and fluorescence indicators to assess the formation of biodegradable dissolved organic carbon and bromate during ozonation [J]. *Water Research*, 2017,111:154-162.
- [64] Qi J, Lan H C, Liu R P, et al. Efficient *Microcystis aeruginosa* removal by moderate photocatalysis-enhanced coagulation with magnetic Zn-doped Fe₃O₄ particles [J]. *Water Research*, 2020,171:115448.
- [65] Guo T T, Yang Y L, Liu R P, et al. Enhanced removal of intracellular organic matters (IOM) from *Microcystis aeruginosa* by aluminum coagulation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017,189: 279-287.
- [66] Wei D, Tao Y, Zhang Z, et al. Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,294:157-166.
- [67] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. *Water Treatment Examination*, 1974,23:234-243.
- [68] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition [EB/OL]. https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4, 2017-04-24/2020-05-15.

- [69] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S].
GB5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [70] Plewa M J, Muellner M G, Richardson S D, et al. Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: An emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(3):955-961.
- [71] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机理与控制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Fang J Y. Formation and control of disinfection by-products in chlorination of B-G algae and algal organic matter (AOM) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [72] Ma C X, Xu H Z, Zhang L, et al. Use of fluorescence excitation-emission matrices coupled with parallel factor analysis to monitor C- and N-DBPs formation in drinking water recovered from cyanobacteria-laden sludge dewatering [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,640-641:609-618.
- [73] Zhao Z, Sun W, Ray A K, et al. Coagulation and disinfection by-products formation potential of extracellular and intracellular matter of algae and cyanobacteria [J]. *Chemosphere*, 2020,245:125669.
- [74] Wang Y, Couet M, Gutierrez L, et al. Impact of DOM source and character on the degradation of primidone by UV/chlorine: Reaction kinetics and disinfection by-product formation [J]. *Water Research*, 2020,172:115463.
- [75] Zhu M Q, Gao N Y, Chu W H, et al. Impact of pre-ozonation on disinfection by-product formation and speciation from chlor(am)ination of algal organic matter of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015,120:256-262.
- [76] Liu C, Ersan M S, Plewa M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination of algal organic matter extracted from freshwater and marine algae [J]. *Water Research*, 2018,142:313-324.
- [77] Qi J, Lan H, Liu R, et al. Prechlorination of algae-laden water: The effects of transportation time on cell integrity, algal organic matter release, and chlorinated disinfection byproduct formation [J]. *Water Research*, 2016,102:221-228.
- [78] Li X, Joll C, Linge K, et al. Characterisation of organic nitrogen in algal organic matter and formation of N-DBPs after chlorination [C]// *Disinfection by-products in drinking water*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015:29-37.
- [79] Gonsior M, Powers L C, Williams E, et al. The chemodiversity of algal dissolved organic matter from lysed *Microcystis aeruginosa* cells and its ability to form disinfection by-products during chlorination [J]. *Water Research*, 2019,155:300-309.
- [80] Sorensen J P R, Vivanco A, Ascott M J, et al. Online fluorescence spectroscopy for the real-time evaluation of the microbial quality of drinking water [J]. *Water Research*, 2018,137:301-309.
- [81] Huber S A, Balz A, Abert M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011,45(2):879-885.
- [82] Cai M H, Wu Y P, Ji W X, et al. Characterizing property and treatability of dissolved effluent organic matter using size exclusion chromatography with an array of absorbance, fluorescence, organic nitrogen and organic carbon detectors [J]. *Chemosphere*, 2020,243:125321.

作者简介: 左延婷(1995-),女,安徽铜陵人,南京大学博士研究生,主要从事天然有机质分析表征及其消毒副产物控制研究.发表论文 2 篇.