

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021033001

王志健, 胡霞林, 尹大强. 藻源有机质表征及消毒副产物生成潜能研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 2979-2991.

WANG Zhijian, HU Xialin, YIN Daqiang. Characterization and formation potential of disinfection by-products of algal organic matter: The critical review [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (10): 2979-2991.

《环境化学》创刊 40 周年纪念专题

藻源有机质表征及消毒副产物生成潜能研究进展*

王志健 胡霞林** 尹大强

(同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 随着当前水华和赤潮现象在世界范围自然水体中的广泛发生, 藻源有机质(algal organic matter, AOM)对饮用水安全的影响受到广泛关注. AOM作为有机前体物生成高毒性的消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)直接影响饮用水健康. 因此, 阐明 AOM 结构特征与 DBPs 的生成潜能具有十分重要的意义. 本文综述了 AOM 表征方法, 并结合其 DBPs 生成潜能和影响因素, 探讨了通过 AOM 结构表征来预测 DBPs 生成潜能的可行性; 提出未来需结合多种 AOM 表征方法和多因素分析来尝试预测其 DBPs 生成潜能. 本文对于 AOM 提取和表征方法的规范化以及水华时期饮用水安全的保障具有参考意义.

关键词 藻源有机质, 有机物表征, 饮用水安全, 消毒副产物, 生成潜能.

Characterization and formation potential of disinfection by-products of algal organic matter: The critical review

WANG Zhijian HU Xialin** YIN Daqiang

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract With the current occurrence of water blooms and red tides in natural water bodies around the world, the impact of algal organic matter (AOM) on drinking water safety has received widespread attention. As an organic precursor, AOM generates highly toxic disinfection by-products (DBPs), which directly affect the health risks of drinking water. Therefore, it is of great significance to clarify the structure characterization of AOM and the formation potential of DBPs. This study reviews the AOM characterization methods, combined with its DBPs formation potential and influencing factors, and explores the feasibility of predicting the formation potential of DBPs through AOM structure characterization. In the future, it is necessary to combine a variety of AOM characterization methods and multi-factor analysis to try to predict its DBPs formation potential. It is of reference significance for the standardization of AOM extraction and characterization methods and the guarantee of drinking water safety during the water bloom.

Keywords algal organic matter, organic matter characterization, drinking water safety, disinfection by-products, formation potential.

2021 年 3 月 30 日收稿(Received: March 30, 2021).

* 国家自然科学基金(22076141, 21777122)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22076141, 21777122).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 021-65981156, E-mail: xlhu@tongji.edu.cn

藻类暴发作为世界范围内备受关注的水环境问题,关系到居民观感、水环境安全以及饮用水安全。近年来频发的水华和赤潮现象引发了对于藻类暴发现象析因和治理方法的研究热潮,同时,对于藻华所造成的生态及健康风险的研究也广泛开展。藻源有机质(algal organic matter, AOM)是藻类在其生命周期内代谢渗出或细胞自溶裂解而产生的一类有机物,在水华暴发期间大量存在于水体中,并在天然有机质(natural organic matter, NOM)中占有相当高的比重。对于美国的湖泊采样调查显示,有近40%的湖泊中浮游植物的生物量超过水体总碳库的10%^[1],而通过¹³C标记追踪法发现在贫营养化的湖泊中藻类贡献的DOC可以占到水体总DOC的20%,在富营养化的湖泊中甚至占到40%^[2]。AOM的特征与水体中普遍存在的陆生来源NOM之间具有一定差异,比如其亲水组分往往更多、氮含量较高、芳香族含量则较低,这使得其对于水处理工艺的影响相比于NOM中其他组分也有所差异^[3-5]。此外,AOM中作为可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)的部分往往具有较NOM中陆源组分更强的亲水性,更难被自来水厂混凝沉淀措施除去^[6],从而会在预氧化以及消毒工艺下与氧化剂或氧化生成的活性卤物质反应生成消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)。

饮用水的氯化消毒作为公共卫生领域的重要突破,在世界范围内被广泛应用。然而水体中存在的有机质在氯化消毒条件下发生反应生成DBPs,并由于细胞和遗传毒性及致癌风险使得其自上世纪70年代以来受到广泛关注。以三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)为例,其中氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿四种物质浓度总和在美国环保署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)的限值为0.08 mg·L⁻¹;而在中国,氯仿和一溴二氯甲烷的限值为0.06 mg·L⁻¹,溴仿和二溴一氯甲烷的限值为0.1 mg·L⁻¹^[7]。当前,在水处理过程中又发现了碘代消毒副产物(iodinated disinfection by-products, I-DBPs)、溴代消毒副产物(brominated disinfection by-products, Br-DBPs)以及卤代乙酰胺乙腈为代表的氮质DBPs(nitrogenous disinfection by-products, N-DBPs),这些DBPs由于其更高的细胞和基因毒性应该得到重视^[8-11]。

当前已有大量关于AOM的表征和DBPs生成潜能的研究,揭示了AOM与腐殖质和黄腐质类陆源NOM的区别^[6, 12-13]。然而,由于AOM结构复杂并且系统的表征方法比较困难,当前对于其表征的研究仍不够全面,难以有效地在AOM的表征和其DBPs生成潜能间建立有效可预测的联系。

本文综述了当前对于AOM的表征及DBPs生成潜能的研究。介绍AOM的来源与表征,并在此基础上分析了以AOM为前体物质的DBPs生成潜能影响因素及机制,总结了基于AOM表征对DBPs生成潜能尝试进行预测的研究现状,最后探讨了当前研究中存在的不足与未来应着重发展的方向。

1 AOM的来源与表征(Source and characterization of AOM)

AOM作为在藻类暴发时期大量释放在水体中的一类有机物,其具有自身独特的周期性和分布性,因而与分布在水体中的NOM相比具有不同的性质。研究AOM的来源和表征,不仅有助于研究DBPs的生成潜能,同样对于指导预氧化、混凝、过滤等饮用水处理工艺优化具有重要意义。

1.1 AOM的来源

AOM根据其来源在过去往往被分为胞外有机质(extracellular organic matter, EOM)和胞内有机质(intracellular organic matter, IOM),其中EOM主要成分为藻类代谢产物,伴随藻类生长过程从藻类细胞中释放。而IOM则被认为是细胞代谢过程中不会自行向外界释放的一类有机质,其往往在细胞死亡裂解之后向外释放。在藻类大量暴发的水体中,随着暴发时期推移,藻类种群逐渐衰亡,IOM逐渐由细胞破裂释放,在水体AOM中占比逐渐升高^[14]。在研究中,通常直接通过离心手段提取EOM,再通过冻融、超声或研磨这类物理手段破碎细胞以提取其中的IOM组分,以便分别对其进行表征和组分研究^[13, 15-16]。在过去对AOM的研究中主要针对以上两类物质进行分级分离研究,而忽略了残留的细胞碎片的作用。在实际环境中,不能排除藻类碎片中多糖和多肽及其它与细胞碎片结合紧密的组分在溶出后对AOM产生贡献的可能,这些在藻类自身生长过程中不向外溶出,只在其生命周期外溶出并对水中溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)产生贡献的有机质被归类为细胞结合有机质(cellular bound organic matter, COM)。

在AOM的基本形态上,提取出的EOM由于碳水化合物、氨基酸、酶这类代谢产物的存在,呈现

出淡黄色;而由于藻蓝蛋白和叶绿素的存在,IOM呈现出蓝绿色^[15]。在AOM各组分浓度上,EOM组分DOC浓度范围在9.28—79.12 mg·L⁻¹之间,而IOM则为5.52—100.5 mg·L⁻¹^[15, 17-18]。在当前,由于藻种类、生长时期以及分离手段的不同,对于AOM不同来源的组分性质和浓度并不能作统一的概括,而需要继续根据这些因素所带来的影响做更具体的表征。

在当前,围绕EOM和IOM进行的研究比较丰富,但关于COM的研究还很欠缺。Liao等对于铜绿微囊藻和梅尼小环藻的AOM研究中,在超声破坏藻细胞提取出IOM后将剩余滤渣洗涤3次,并收集为细胞碎片组分重悬,以此将AOM分离为EOM、IOM以及细胞碎片三部分^[19]。而Hua等在提取出IOM之后将小球藻细胞碎片在70℃下加热30 min,使得COM溶出后,在2700 g相对离心力下离心提取^[20]。在藻类大量暴发时期的水体中,存在着大量藻细胞的繁殖和破裂,其细胞碎片可能带来的COM溶出对于DOM的贡献不可被忽视;同时,由于除藻剂在含藻水体中的加入以及预氧化过程可能对藻的破坏,COM在这些过程中的溶出在过去也未被充分考虑。因而在当前研究分离EOM和IOM的基础上,应当规范IOM的提取,并对于剩余细胞碎片的溶出因素进行系统的考察,并对于溶出的COM进行全面的表征以及DBPs生成潜能分析,以了解其对于水质安全的影响。

1.2 AOM的表征

溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)和溶解性有机氮(dissolved organic nitrogen, DON)作为有机质表征的基本参数指标,直接关系到DBPs生成潜能。通常在藻类生长和稳定期,EOM作为代谢产物被释放到水体中,对水环境中DOC造成贡献;处于胞内的IOM虽然理论上(根据其高占比的生物量)可以贡献出更多的DOC,但这些物质往往要在衰亡期细胞裂解后才会释放到水体。而对于溶解性有机氮而言,IOM的DOC/DON比值则相对EOM较低^[13, 15, 18],这可能是由于IOM组分中有更多的肽和蛋白质组分。

波长254 nm处的紫外吸收UV₂₅₄与DOC的比值被称为SUVA,常用来衡量有机质中芳香族物质的含量。就SUVA值而言,通常认为其值在4 L·(mg·m)⁻¹以上则代表其组分总体是疏水的,而其值在2 L·(mg·m)⁻¹以下则认为其组分以亲水组分为主^[21-23]。对于AOM而言,其SUVA值往往在1.5 L·(mg·m)⁻¹以下^[24-25],以铜绿微囊藻为例,其IOM往往具有比EOM更低的SUVA值,并且随着生长时期的推移,稳定生长期藻EOM的SUVA值比指数增长期时更低^[25-26]。已有的研究将SUVA值与混凝效率建立了联系,结果表明SUVA更高的成分混凝处理效果更好,而AOM则由于其低SUVA值混凝效果较差,使得SUVA值可以成为评价AOM混凝处理效率的有效指标^[18, 27]。

三维荧光光谱是由激发波长和发射波长及荧光强度作为三维的激发发射矩阵(excitation-emission matrix spectra, EEM),可以通过光谱图鉴别有机质的组分类别,是当前最直观了解有机质组分及差异的手段之一,但对于组分的定性和定量则要依托于更多分析技术^[28-31]。在当前,主成分分析(principal component analysis, PCA)和平行因子分析法(parallel factor analysis, PARAFAC)是相对主流和可靠的定性方法,可运用于成分识别和分类^[31-33]。而结合荧光区域积分法(fluorescence regional integration, FRI)则可以对EEM表征的组分进行半定量的分析,尽管各组分浓度与荧光强度之间的关系并非线性,但这有助于在一定程度上了解并建立其与DBPs生成潜能之间的联系^[34]。对于AOM而言,其EOM组分中类腐殖酸和黄腐酸的组分往往占比较高,而IOM中则以氨基酸和芳香蛋白组分为主,这也正与两者的DOC/DON比例差异相契合^[35-36]。基于当前的研究,有理由认为EEM是对于AOM进行表征的有力手段,但仍需要结合更多手段对分析方法进行系统化和规范化。

在分子量方面,在早期使用超滤膜将AOM分为多个分子量等级,而随着技术的发展和表征细节的需要,高效尺寸排阻色谱法(high-performance size exclusion chromatography, HPSEC)成为了对有机质进行分子量表征的重要手段^[5, 13, 37-39]。对于AOM而言,Li等^[15]在早期的研究表明其各有分布特征,但IOM平均分子量略大于EOM。在不同分子量组分分布方面,EOM和IOM组分呈现双峰分布,小分子量组分(<1 kDa)和大分子量组分(>100 kDa)都在其组分中占比较高,而中间级别的分子量组分反而占比较低^[6, 40]。Pivokonsky等^[16]则通过对分子量进行分级表征发现IOM要比EOM含有更多高分子量的肽和蛋白质,同时随着藻类生长高分子量的有机质占比逐渐上升。Hua等^[20]利用尺寸排阻色谱法研究得到的结果则表示IOM、EOM、COM之间并不存在明显差异性。AOM分子量表征对于了解其对滤膜

的影响显然最为直观,小分子量的 AOM 组分在过滤过程中可能难以被除去,而大分子量的 AOM 组分则会引起膜结垢在膜上形成滤饼影响过滤效率^[41-43]。

AOM 的亲疏水性同样也是其重要表征元素之一。影响 IOM 和 EOM 亲水性的组分被认为是碳水化合物、亲水氨基酸、低分子量的羧酸、烷基醇、醛和酮等成分,而疏水性则主要由烃、高分子量的烷基胺、高分子量的烷基羧酸(脂肪酸)和芳香族酸、酚和腐殖质等组分贡献^[6, 16, 22]。起先研究人员将肽/蛋白质组分归类为疏水性组分的贡献组分^[22],然而随着研究的发展,在亲水性组分中也发现了肽/蛋白质组分^[44],并且在蓝藻的肽/蛋白质组分表面上发现了一定数量的极性带电荷官能团^[45],说明肽/蛋白质组分对 AOM 的亲水性也有所贡献。IOM 通常具有和 EOM 相近或更高的亲水性,而较高的亲水性也会导致传统混凝沉淀手段对其处理效率较低^[18, 24]。例如对于铜绿微囊藻和小球藻而言,其作为藻细胞在凝结和过滤之后的去除效率分别为 94.8% 和 97.3%;但是其对应的 AOM 在同样工艺中的去除率分别只有 71% 和 55%^[46]。

傅里叶变换红外吸收光谱(fourier transform infrared, FTIR)是有机物官能团表征的重要手段。Chu 等^[47]通过 FTIR 对 AOM 的表征发现,细胞表面存在着可以被溶出提取的蛋白质和多糖组分,这可以为 COM 的溶出提供理论依据,而在 1720 cm⁻¹ 处与腐殖酸样联系紧密的羧酸 C=O 吸收带不明显,说明 EOM 中的腐殖质类组分并不是从细胞表面溶出释放的。在对于中肋骨条藻的高分子量 EOM 进行的 FTIR 分析中则发现了象征脂肪族基团、羧酸、类蛋白样、多糖、以及肽聚糖降解产物的官能团吸收峰带的存在^[48]。而 Zhou 等^[24]则对造成膜结垢的 AOM 组分进行了 FTIR 分析,分析发现了其中的酰胺基团峰和 O—H、C—H 拉伸峰以及醇的 C—O 拉伸峰,表明 AOM 造成膜结垢的主要组分是蛋白质和多糖。由此可见 FTIR 技术作为一种先进的官能团表征手段,在 AOM 成分的具体溯源和表征方面具有良好前景。

核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)在当前也开始被用于 AOM 的表征。对于 AOM 的 NMR 波谱显示其中有明显的碳水化合物峰以及 NCH 峰,同时也具有解析度良好的芳香蛋白信号^[25, 49]。对比不同藻种则发现了绿藻 AOM 组分相比于蓝藻具有更高的脂质含量^[50]。对于中肋骨条藻的高分子量 EOM 进行的 ¹H 和 ¹³C NMR 分析则发现其在碳水化合物区域具有较脂质和蛋白质更显著的特征峰^[48]。对于小球藻 EOM 和 IOM 的 ¹³C NMR 光谱分析显示,EOM 谱中除了一些低强度的碳水化合物信号峰以外,还存在一个羧基的特征峰;而 IOM 谱图则显示其为混合了脂肪族、芳香族化合物、氨基酸、碳水化合物和羰基组分的复杂物质,与 EOM 相比,IOM 中脂肪族和芳香族的峰强要高得多^[51]。同 FTIR 技术一样,NMR 技术作为有机物组分定性分析的强力手段在未来 AOM 的表征研究中非常重要。

2 AOM 的 DBPs 生成潜能研究 (Research on the DBPs formation potential from AOM)

AOM 作为水华暴发时期 DBPs 生成的重要前体物,其复杂的组分特征使得对于其在不同氧化条件下生成不同 DBPs 的研究被广泛开展,力图建立起组分特征与 DBPs 生成特征之间的联系。

表 1 汇总了先前部分以 AOM 为前体物的 DBPs 生成潜能研究。在 DBPs 角度上,最初的大多数研究聚焦于 THMs 与卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs)这两类碳质 DBPs(carbonaceous disinfection by-products, C-DBPs)上,而后的研究则开始渐渐关注起毒性更高的 N-DBPs 如卤代乙腈(haloacetonitriles, HANs)、卤代硝基甲烷(halonitromethanes, HNMs)、卤代乙酰胺(haloacetamides, HAMS)等。同样也出于毒性和水体中其他卤素贡献的考虑,对于 Br-DBPs 和 I-DBPs 的研究也逐渐展开。对 AOM 进行氯化时,由于过量的氯源输入,生成的 THMs 中三氯甲烷(trichloromethane, TCM)占主要成分,在所有生成的 THMs 中占比甚至超过 90%,而当原水中溴源和碘源比例上升时,Br-和 I-THMs 的比例也会相应上升^[52],而二氯乙酸(dichloroacetic acid, DCAA)和三氯乙酸(trichloroacetic acid, TCAA)在生成的卤乙酸中占主要组分,二氯乙腈(dichloroacetonitrile, DCAN)则占 HAN 主要成分^[15, 25, 51, 53]。这可能是由于 AOM 的氯化实验中少有溴化物和碘化物的加入从而导致其他卤素元素的匮乏,生成物主要以氯代产物为主。

此外,将 AOM 表征及氧化条件与 DBPs 生成潜能建立了联系,发现了不同特征的 AOM 在不同氧化条件下具有不同的 DBPs 生成潜能。

表 1 先前研究中 AOM 各组分不同氧化条件下生成 DBPs 潜能

Table 1 The potential of AOM components to generate disinfection by-products under different oxidation conditions in previous studies

藻种类 Algae species	氧化条件 Oxidation conditions	附注 Note	DBPs生成潜能/($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$) Disinfection by-product formation potential	参考文献 References
实际水体 太湖	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=7 d; 反应温度=(22 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 59.32 (THM+HAA)	[12]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.0; 反应时间=3 d; 反应温度=(22 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 16 (TCM); 11 (DCAA)	[13]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.0; 反应时间=3 d; 反应温度=(22 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		IOM: 28 (TCM); 15 (DCAA)	[13]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		EOM: 32.44 (THM); 54.58 (HAA) IOM: 21.46 (THM); 68.29 (HAA)	[15]
<i>Chlorella vulgaris</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 12.66 (THM); 14.83 (HAA) IOM: 17.68 (THM); 22.20 (HAA)	[18]
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 14.17 (THM); 23.36 (HAA) IOM: 22.67 (THM); 25.77 (HAA)	[18]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 124.01 (THM); 146.26 (HAA) IOM: 75.91 (THM); 91.80 (HAA)	[18]
<i>Aulacoseira granulata f. curvata</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 72.91 (THM); 56.80 (HAA) IOM: 56.92 (THM); 66.30 (HAA)	[18]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 21.34 (THM); 28.46 (HAA) IOM: 24.44 (THM); 30.52 (HAA)	[18]
<i>Merismopedia</i> sp.	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=1.8 : 1; pH=8.0 $\pm$ 0.2; 反应时间=24 h; 反应温度=(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 54.66 (THM); 62.98 (HAA) IOM: 62.61 (THM); 65.30 (HAA) AOM: 30.5 ^a (TCM); 1.2 ^a (TCNM)	[18]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=1.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=12.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=3 d; 反应温度=24 $^{\circ}\text{C}$	AOM为藻悬浮液COM为细胞碎片	EOM: 14.0 ^a (TCM); 1.5 ^a (TCNM) IOM: 30.9 ^a (TCM); 1.0 ^a (TCNM) COM: 8.3 ^a (TCM); 0.5 ^a (TCNM) AOM: 31.8 ^a (TCM); 1.0 ^a (TCNM)	[19]
<i>Cyclotella meneghiniana</i>	[DOC]=1.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=12.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=3 d; 反应温度=24 $^{\circ}\text{C}$	AOM为藻悬浮液COM为细胞碎片	EOM: 11.0 ^a (TCM); 0.4 ^a (TCNM) IOM: 12.8 ^a (TCM); 0.5 ^a (TCNM) COM: 13.1 ^a (TCM); 0.5 ^a (TCNM)	[19]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=(7 $\pm$ 0.1); 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$	指数生长后期	EOM: 5.8 (THM); 15.9 (HAA) IOM: 9.0 (THM); 40.9 (HAA) COM: 5.9 (THM); 15.4 (HAA)	[20]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=(7 $\pm$ 0.1); 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$	衰亡期	EOM: 6.7 (THM); 17.9 (HAA) IOM: 5.1 (THM); 33.3 (HAA) COM: 5.7 (THM); 11.4 (HAA)	[20]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=(7 $\pm$ 0.1); 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$	指数生长后期&低硝酸盐培养基	EOM: 7.0 (THM); 16.8 (HAA) IOM: 29.4 (THM); 45.1 (HAA) COM: 12.7 (THM); 13.4 (HAA)	[20]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=(7 $\pm$ 0.1); 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$	衰亡期&低硝酸盐培养基	EOM: 1.7 (THM); 11.3 (HAA) IOM: 10.8 (THM); 49.7 (HAA) COM: 11.9 (THM); 22.9 (HAA)	[20]
<i>Chaetoceros muelleri</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		EOM: 29 (TCM)	[25]
<i>Oscillatoria prolifera</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		EOM: 30 (TCM)	[25]
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	$[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		EOM: 48 (TCM)	[25]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7 $\pm$ 0.1; 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 6.4 (THM); 17.7 (HAA) IOM: 7.5 (THM); 31.7 (HAA)	[36]
<i>Chlorella</i> sp.	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}]_0=\text{Cl}_2$: DOC=5 : 1; pH=7.0 $\pm$ 0.1; 反应时间=7 d; 反应温度=(25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		EOM: 10.0 (THM); 20.5 (HAA) IOM: 12.1 (THM); 25.7 (HAA)	[51]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[游离氯] ₀ = Cl_2 : DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		AOM: 42.6 (TCM); 28.7 (HAA); 1.32 (DCAN)	[53]
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	[游离氯] ₀ = Cl_2 : DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		AOM: 56.6 (TCM); 24 (HAA); 0.12 (DCAN)	[53]
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	[游离氯] ₀ = Cl_2 : DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		AOM: 19.9 (TCM); 35.8 (HAA); 1.10 (DCAN)	[53]
<i>Asterionella formosa</i>	[游离氯] ₀ = Cl_2 : DOC=5 : 1; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$		AOM: 18.7 (TCM); 25 (HAA); 0.53 (DCAN)	[53]

续表 1

藻种类 Algae species	氧化条件 Oxidation conditions	附注 Note	DBPs生成潜能/($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$) Disinfection by-product formation potential	参考文献 References
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=45.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NaClO] ₀ =20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 残留氯浓度=3—4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=24 h; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$	指数生长期	AOM: 25.5 (THM); 38.8 (HAA); 7.1 (HAN)	[54]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=44.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NaClO] ₀ =20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 残留氯浓度=3—4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=24 h; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$	衰亡期	AOM: 55.5 (THM); 97.2 (HAA); 25.5 (HAN)	[54]
<i>Oscillatoria</i> sp.	[NaClO] ₀ =Cl ₂ :DOC=10:1; 反应时间=4 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$	藻细胞(AOM)=藻悬浮液-EOM	AOM: 26.1 (TCM); 33.5 (DCAA); 38.5 (TCAA)	[55]
<i>Chlamydomonas</i> sp.	[NaClO] ₀ =Cl ₂ :DOC=10:1; 反应时间=4 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$	藻细胞(AOM)=藻悬浮液-EOM	AOM: 33.9 (TCM); 28.9 (DCAA); 32.9 (TCAA)	[55]
<i>Nitzschia</i> sp.	[NaClO] ₀ =Cl ₂ :DOC=10:1; 反应时间=4 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$	藻细胞(AOM)=藻悬浮液-EOM	AOM: 47.8 (TCM); 24.5 (DCAA); 18.5 (TCAA)	[55]
<i>Cyclotella</i> sp.	细胞浓度=20000 cells·mL ⁻¹ ; [NaClO] ₀ =Cl ₂ :DOC=14:1=15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.0; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$	AOM由藻细胞反应	AOM: 43 ^a (THM); 85 ^a (HAA) EOM: 16 ^a (THM); 29 ^a (HAA)	[86]
<i>Cyclotella</i> sp.	细胞浓度=20000 cells·mL ⁻¹ ; [NaClO] ₀ =Cl ₂ :DOC=14:1=15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.0; 反应时间=7 d; 反应温度=20 $^{\circ}\text{C}$	藻细胞经过1 mg/L预臭氧氧化处理AOM由藻细胞反应	AOM: 51 ^a (TCM); 104 ^a (HAA) EOM: 24 ^a (TCM); 29 ^a (HAA)	[86]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=1.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [游离氯] ₀ =5.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=8; 反应时间: 24 h	AOM由藻细胞反应	AOM: 12.87 (THM)	[87]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	残留[游离氯]=4.1—13.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.5; 反应时间=7 d; 反应温度=22—24 $^{\circ}\text{C}$		IOM: 64 (TCM); 117 (HAA); 64 (TCNM); 1.2 (DCAN)	[100]
<i>Oscillatoria</i> sp.	残留[游离氯] = 4.1—13.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.5; 反应时间=7 d; 反应温度=22—24 $^{\circ}\text{C}$		IOM: 47 (TCM); 121 (HAA); 41 (TCNM); 0.7 (DCAN)	[100]
<i>Lyngbya</i> sp.	残留[游离氯] = 4.1—13.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7.5; 反应时间=7 d; 反应温度=22—24 $^{\circ}\text{C}$		IOM: 38 (TCM); 101 (HAA); 40 (TCNM); 1.0 (DCAN)	[100]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=72 h; [I ⁻] ₀ =10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 19.9 (I-THM)	[101]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=72 h; [碘帕醇] ₀ =10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 36.4 (I-THM)	[101]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=72 h; [I ⁻] ₀ =10 $\mu\text{mol/L}$; [Br ⁻]=5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 33.4 (I-THM)	[101]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=72 h; [碘帕醇] ₀ =10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [Br ⁻] ₀ =5 $\mu\text{mol/L}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 107.6 (I-THM)	[101]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=6; 反应时间=72 h; [碘帕醇] ₀ =10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [Br ⁻] ₀ =5 $\mu\text{mol/L}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 125.9 (I-THM)	[101]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	[DOC]=5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [NH ₂ Cl] ₀ =200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应时间=72 h; [碘帕醇] ₀ =10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [Br ⁻] ₀ =5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应温度=(25±1) $^{\circ}\text{C}$		AOM: 8.7 (I-THM)	[101]
<i>Anabaena flos-aquae</i>	残留[游离氯]>0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=21 $^{\circ}\text{C}$	AOM由藻细胞反应	AOM: 50 (THM); 78 (HAA) EOM: 26 (THM); 48 (HAA)	[102]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	残留[游离氯]>0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; 反应时间=7 d; 反应温度=21 $^{\circ}\text{C}$	AOM由藻细胞反应	AOM: 61 (THM); 164 (HAA) EOM: 28 (THM); 66 (HAA)	[102]

a:单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

2.1 AOM 不同组成生成 DBPs 的潜能研究

对于 AOM 的不同来源而言,当前研究普遍发现 IOM 具有比 EOM 更强的 DBPs 生成潜能,这与 IOM 与 EOM 的组分构成有重要关联,IOM 中含有更多的蛋白质样相比于 EOM 中占主要组分的腐殖质和黄腐质样具有更高的 DBPs 生成潜能^[13, 15-16].当前对于 COM 的 DBPs 生成潜能研究尚少,研究表明,对于铜绿微囊藻而言,其 EOM、IOM 和细胞碎片的 THMs 生成量分别为 30.9、14.0、8.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而对于梅尼小环藻而言,则分别为 12.8、11.0、13.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这意味着细胞碎片相比于 EOM 和 IOM 具有相近的 DBPs 生成潜能^[19].此外,指数生长后期小球藻的 EOM、IOM 和 COM 的 C-DBPs 生成量分别为 21.7、49.9、21.3 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$,而对于衰亡阶段的小球藻则分别为 24.6、38.4、17.1 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$ ^[20],充分表明

了 COM 具有与 EOM 和 IOM 相近的 DBPs 生成潜能。

对于藻类的生长期而言,部分研究认为不同生长期的藻所贡献 AOM 的 DBPs 生成潜在在归一化后并无显著差异^[53],尤其是对于 EOM 而言,其在藻类不同生长阶段的 DBPs 生成潜能变化很小,利用 EEM 观察荧光组分则发现 EOM 和 IOM 的各种荧光组分构成在不同生长期内都相当稳定^[36]。然而在另一些研究中则发现 AOM 在衰亡期中具有比指数生长期更高的 DBPs 生成潜能^[54],使得该问题仍然有待研究。然而,需要注意的是衰亡期的细胞破裂会导致原本处于细胞内的 IOM 释放从而引起 AOM 对水体 DOM 的贡献增加,因此无论如何仍需要注意衰亡期藻华构成的威胁。

对于不同藻种类而言,由于不同藻 AOM 组分构成的不同而呈现不同的 DBPs 生成潜能。碳水化合物、脂质以及蛋白质在藻细胞中的相对含量随藻种类的变化而产生变化。相比于脂质,同等 DOC 浓度下碳水化合物和蛋白质生成的 THMs 明显较低^[55],说明脂质对于 THMs 的生成而言是更有利的有机前体物^[56-57]。同时对于不同藻种亲疏水性组分的探究也表明硅藻相比绿藻和蓝藻具有更高比例的疏水组分,同时拥有着更高的 DBPs 生成潜能^[18]。同时相比于蓝藻和绿藻,硅藻在常见藻种中的脂质占比较高^[55]。联系这些因素可以推断,主要构成细胞内疏水性组分的脂质对于 DBPs 的产生具有更高的潜能,硅藻暴发相对于其他藻种暴发可能具有更高的 DBPs 生成威胁,需要更加重视^[58]。

2.2 消毒过程中 DBPs 生成潜能及影响因素研究

对于不同氧化剂而言,当前对于 DBP 生成潜能的研究多围绕氯消毒展开,因而传统的氯化消毒和新兴的氯胺消毒被作为重点研究。由于氯化消毒对于受管制的 DBPs (THMs 和 HAAs 等)的生成较高,而氯胺消毒则由于有效减少了这类 DBPs 的生成而受到青睐^[59]。对于以 AOM 为前体物的消毒过程,该规律依然适用^[13, 60]。然而,传统 DBPs 多为氯代产物,当溴和碘这类卤素加入后,DBPs 的生成规律会变得不同。以 I-DBPs 的产生为例,在氯化消毒中,碘源很容易被次氯酸氧化成次碘酸,之后由次氯酸和次碘酸反应生成碘酸根离子,从而最小化其生成 I-DBPs 的可能,然而对于氯胺消毒而言,氯胺仅能将水体中的碘源氧化成短暂存在但可以与前体物反应的次碘酸,而不能够将其充分氧化成碘酸根离子,使得氯胺消毒具有着比氯化消毒更高的 I-DBPs 生成潜能^[61-62]。在 AOM 的消毒方面,氯胺消毒对比氯化消毒所产生的 Cl-和 Br-THMs、HANs 和卤代乙醛的生成都要更低,却在 I-THMs 和一些 N-DBPs 的控制上不如人意^[13, 63]。由于 I-DBPs 相对于氯代和溴代产物具有更高的细胞和遗传毒性,而 N-DBPs 则相对于 C-DBPs 具有更高的细胞和遗传毒性^[9, 64],因而面对存在着较高碘源浓度的水体,在进行 AOM 的消毒处理时尤其需要注意 I-DBPs 的产生以控制消毒后水体的整体毒性。

对于卤素来源而言,由于常见的氯消毒工艺和自然水体中的氯离子使得 Cl-DBPs 成为 DBPs 中最主要的一类,溴源和碘源在天然水体中 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别的存在,也使得 Br-DBPs 和 I-DBPs 在饮用水处理的过程中产生^[65-67]。尤其在海滨城市,海水的入侵可能使得水体中溴化物和碘化物的含量更高^[9],使得饮用水处理及海水淡化受到影响。除了以无机物形式存在以外,随着以碘帕醇为代表的碘代 X 射线造影剂在医疗上的使用和排放,使得碘源还具有人为有机来源^[62, 68],并且在自然水体中也有 I-DBPs 被检出^[69-70]。对于溴离子,增加反应时初始溴离子的投放量则会同步引起氧化剂需求量的增加^[71]。在保证残留氯充足的情况下,增加初始投放溴离子的量,会发现三氯甲烷的生成量降低,取而代之的是 Br-THMs 的增加,并且发现在初始投放氯浓度是溴的 20 倍时,生成的二溴一氯甲烷和二氯一溴甲烷量相近,而总卤乙酸的生成量基本稳定,总卤乙腈的生成量上升,而随着溴离子浓度的增加加速了溴代卤乙醛的分解^[72]。氯化法和氯胺化消毒的原理是次氯酸的强氧化性,而溴源和碘源的存在则会使得次溴酸和次碘酸生成并与 AOM 反应,显然次氯酸和次溴酸拥有比次碘酸更强的氧化竞争地位^[73]。正如上文对于氯和氯胺消毒的差异叙述,在氯消毒中碘源多被氧化为碘酸盐^[61],而在氯胺消毒过程中, I-THMs 是决定了处理后总 DBP 细胞毒性的主要因素^[63]。Br-DBPs 和 I-DBPs 由于其更强的毒性受到更多的关注^[10, 74-75],而已有研究表明藻细胞具有能够将水体中的溴浓缩在自身囊泡中的能力^[76],使得对于 AOM 的研究需要格外注意其他卤素的介入。

对于氧化过程中水体的 pH 而言,在常见的 pH6—9 下,无论是对于氯化还是氯胺化消毒,目前普遍观察到 pH 的上升引起 THMs 生成的增加^[72, 77-78]。因为在碱性条件下,碱催化水解更容易形成 THMs, THMs 结构简单,往往是最后的水解产物^[63, 79-80]。而结构稍复杂的卤代乙腈、卤代乙酰胺、卤代

乙醛等物质在 pH 较高时由于水解, 其生成潜能会降低^[80]. 卤乙酸受 pH 影响的机制与 THMs 相反, 其往往随着 pH 的升高而降低^[81]. 随着 pH 的升高, 一卤代乙酸和二卤代乙酸的生成量并没有明显改变, 而三卤代乙酸的生成量则会下降, 当前机制研究认为, HAAs 的生成前体物结构是 R-CO-CX₃ 的形式, 在酸性环境下, R 基团如果是容易被氧化的基团, 则容易被氧化生成三卤代乙酸, 否则在碱性条件下则容易水解产生 THMs, 而当 R 基团为甲基时, 则不容易生成三卤代乙酸^[79]. 虽然在紫外光联合氯消毒下观察到较高 pH 下实验组的 DBPs 生成潜能较对照组低, 但这同时可能伴随着紫外光照下游离氯/氯胺的分解^[82].

对于氧化工艺而言, 预氧化是当前水处理中常见的一项工艺, 该过程一方面会对藻细胞造成破坏, 释放其中较难被混凝工艺去除的 IOM 组分, 使其进入消毒流程并作为前体物生成 DBPs; 另一方面由于氧化剂、原水中卤素以及有机前体物的存在, 此过程在消毒之前就可以生成 DBPs^[83]. 因而当前出现了两种不同的研究方向, 一种致力于在保证本身预氧化效率的情况下不破坏藻细胞, 不让 IOM 释放; 另一种则致力于在已经破坏了藻细胞使得内容物释放的情况下将 IOM 彻底氧化处理, 从而防止其对混凝效率造成影响. 高锰酸盐预氧化凭借其对藻细胞完整性破坏小, 释放的 IOM 少, 成为相比于预臭氧氧化、预氯化更优的工艺, 然而其缺点在于对于水色造成的影响较大^[84-87]. UV/H₂O₂ 联合的高级氧化工艺在引起藻细胞破裂后, 对于释放出的有机质的降解则高度依赖于光催化下羟基自由基产生的量^[88-89]. 基于紫外光照直接对 AOM 照射的研究发现, 紫外光照降低了 AOM 的 SUVA 值, EOM 中的腐殖酸和黄腐酸样有机质和 IOM 中的蛋白样有机质最容易受紫外光照影响减少, 然而在后续的氯化 and 氯胺化实验中 DBPs 生成的变化随着 DBPs 种类而异^[90-91]. 将紫外光照射联合氯化/氯胺化的预氧化过程拥有着强氧化作用, 其不仅可以有效破坏藻类细胞, 还能够继续氧化 AOM 中的蛋白质和氨基酸, 被认为具有发展前景^[65, 83, 92], 但需注意其生成的 Br-DBPs 毒性, 在紫外/氯化条件下含 AOM 和溴化物的原水中生成的 Br-HANs 是 DBPs 毒性的主要贡献因素^[65]. 对于含藻水的预氧化工艺在当前逐渐向高级氧化方向发展, 然而在当前并不存在完美的处理工艺, 对于富藻水的处理仍需要混凝、过滤以及消毒工艺的联合优化从而达到最佳处理效果.

3 AOM 的 DBPs 生成潜能预测 (Prediction of DBPs formation potential from AOM)

在当前, 对于 AOM 的 DBPs 生成潜能主要基于表征展开, 力图通过对 AOM 的表征揭示其 DBPs 生成潜能.

在光学表征方面, AOM 各级组分的 DOC/DON 值可以最直观地反映其组分中碳质有机前体物和氮质有机前体物的含量, 从而与 C-和 N-DBPs 生成潜能相关联. 而 IOM 相较 EOM 更低的 DOC/DON 比意味着相对于 EOM 其更容易生成 N-DBPs, 而相比于 C-DBPs, N-DBPs 往往具有更高的细胞毒性^[8]. SUVA 值作为芳香族化合物的有效指标在当前并没有与 DBPs 生成潜能建立稳定有效的联系^[53, 72], 例如其与 THMs 形成的联系在不同的研究中呈现出不同的结果^[35, 93], 然而其与混凝效率建立的有效联系直接影响到后续进入消毒流程中的 AOM 多少, 因而虽然并不能够直接将 SUVA 用于 DBPs 生成潜能的预测, 但仍可以将其作为参考指标.

在亲疏水性方面, AOM 总体都具有着比 NOM 更高的亲水性, 对于 EOM 和 IOM 而言, EOM 的疏水组分>亲水组分, 而 IOM 的亲水组分>疏水组分^[6, 94]. EOM 和 IOM 中的疏水性组分体现出了比亲水组分和中性组分更高的 DBPs 生成潜能^[24, 37]. 疏水组分较容易被混凝去除, 而占比较高的亲水性组分虽然单位生成潜能不如疏水组分, 却更难被混凝去除从而进入消毒环节, 因而依据亲疏水性预测 AOM 的 DBPs 生成潜能需要结合混凝效率综合判断.

在分子量大小方面, AOM 的中间级别分子量组分(1—100 kDa)的 DBPs 生成潜能最低, 而小分子量(<1 kDa)和大分子量(>100 kDa)的 DBPs 生成潜能则较高^[37, 40, 95]. 显然, 大分子量的组分更容易被混凝过滤去除, 因而小分子量的 AOM 组分更值得注意.

当前利用模型预测 DBPs 生成潜能的研究已有开展^[81, 96], 尤其是利用常规的水质参数(pH、DOC、卤素离子浓度等)来进行模型预测. Chowdhury 等^[81]针对各项依据水质以及反应参数建立的 DBPs 生成预测模型进行了综述, 其中大多数研究基于原水中前体物条件(如 DOC)、水质参数(如 pH、温度)、

反应条件(如消毒剂剂量、反应时间)作为变量构建模型,并指出尽量考虑更多影响因子的实验对于模型建立具有重要意义,未来需要用数十年时间建立起 DBPs 生成的系统数据库。Sohn 等^[97]以 DOC、紫外吸光度、Br⁻浓度、温度、pH、Cl₂ 投加量、反应时间建立起对原水和混凝水的 DBPs 生成预测模型,多个模型的 R^2 值在 0.70—0.94 之间。Beauchamp 等^[98]利用 UV₂₇₂ 在反应前后的变化与 DBPs 生成量建立模型,得到了良好的线性关系, R^2 值从 0.62—0.99,并且受季节水文特征影响有所不同。然而,这些研究建立模型时所参考的有机物表征参数多为 DOC 浓度和紫外吸光度等,重条件而轻表征,受制于有机物组分的复杂性,考虑 MW、亲疏水性、EEM 等有机物细化表征建立的模型仍较为少见。Hua 等^[36]利用 HPSEC 联合有机碳检测器(organic carbon detector, OCD)结合峰拟合技术选取分子量特征成分为因子构建 DBPs 生成潜能预测模型^[20],并利用 EEM 各组分的平均荧光强度(average fluorescent intensity, AFI)将 AOM 各成分与 DBPs 生成潜能进行联系,其结果表明各区域 AFI 值与 THMs 的生成量相关性较差,与卤乙酸和 C-DBPs 之间则有一定的相关性,其中芳香蛋白组分相关性最高,然而 R^2 值最高仍未超过 0.9,其余如可溶性微生物、类腐殖酸、类黄腐酸成分的 R^2 值甚至未超过 0.6。包含 COM 的小球藻 AOM 的研究则表明,其 EOM 主要组成为类腐殖酸(43%)和类黄腐酸(35%)的成分;IOM 主要组成为芳香蛋白样(52%)和类可溶性微生物物质成分(23%),而 COM 以芳香蛋白样(45%)和黄腐酸类成分(25%)为主,将芳香蛋白组分和可溶性微生物物质组分作为因子,并搭配尺寸排阻色谱的峰进行拟合,则对于 C-DBPs 的预测 R^2 值提高到了 0.916,对于卤乙酸的预测 R^2 值提高到了 0.891,展现出了两种方法搭配对于 DBPs 生成潜能进行预测的前景^[20]。通过 EEM 的平行因子法,Ma 等^[99]发现 AOM 中的色氨酸样物质 C1 与 THMs 和 HANs 的生成潜能具有强相关性,而氨基酸组分 C2 则与 TCNM 的生成相关,这些研究可能对于 DBPs 的生成潜能预测具有参考意义。基于当前的研究,有理由认为多表征结合建立模型是对于 AOM 的 DBPs 生成潜能进行预测的有力手段,但限于 AOM 表征以及 DBPs 生成条件的多样性,目前仍未有相对标准的规范方法,模型建立的数据样本量难以得到保证。未来仍需要结合更多信息进行模型拟合才能确认其对于 DBPs 生成潜能的预测效果。

4 结论与展望 (Conclusion and prospects)

AOM 作为藻类暴发时期水体中的重要有机质,其对于饮用水安全的影响及重要性在当前已经得到了充分重视。本文通过对于 AOM 基本表征的描述,并综合当前已有对于 AOM 的 DBPs 生成潜能的研究总结了影响其 DBPs 生成潜能的相关机制,最后探讨了利用 AOM 表征对其 DBPs 生成潜能进行预测的现状和发展方向。对于 AOM 的 DBPs 生成潜能研究,未来需要着重于:

(1) 当前已有大量针对 AOM 的表征研究,然而由于 AOM 的复杂性,仍然需要利用更多手段以完善不同藻种类和状态下的 AOM 表征。需要注意的是,COM 对于饮用水安全的影响在过去并没有得到充分考虑。应当将 COM 放在和 EOM 及 IOM 同等地位考虑其对于饮用水处理的影响,全面地对 COM 进行表征以及 DBPs 生成潜能研究。

(2) 以 AOM 作为有机前体物研究 DBPs 生成潜能的研究已经初步展开,然而难以统一的 AOM 提取条件和氧化条件使得数据难以进行横向对比,需要规范和细化各项操作,如藻种类的选取标准和培养条件、AOM 的提取步骤和氧化条件等以增加数据可对比性。

(3) 基于 AOM 表征及其 DBPs 生成潜能建立模型,并依据模型开展的 DBPs 生成潜能预测研究仍处于起步阶段,应当结合多方面表征因素(如光学表征、分子量分级、亲疏水性等)尝试对 DBPs 生成潜能进行拟合,从而由 AOM 表征预测其对于饮用水消毒可能造成的威胁,为藻类暴发时期饮用水厂消毒对策提供有效参考。

参考文献 (References)

- [1] 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.
- [2] BADE D L, CARPENTER S R, COLE J J, et al. Sources and fates of dissolved organic carbon in lakes as determined by whole-lake carbon isotope additions [J]. Biogeochemistry, 2007, 84(2): 115-129.

- [3] 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.
- [4] ZHOU S, SHAO Y, GAO N, et al. Removal of *microcystis aeruginosa* by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular organic matter release and disinfection by-products formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251: 304-309.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] MAZHAR M A, KHAN N A, AHMED S, et al. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water - A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 123159.
- [8] PLEWA M J, WAGNER E D, MUELLNER M G, et al. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs [J]. *ACS Symposium Series*, 2008, 995: 36-50.
- [9] 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.
- [10] PLEWA M J, SIMMONS J E, RICHARDSON S D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2010, 51(8 - 9): 871-878.
- [11] DONG H Y, QIANG Z M, RICHARDSON S D. Formation of iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) in drinking water: Emerging concerns and current issues [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4): 896-905.
- [12] WANG X X, LIU B M, LU M F, et al. Characterization of algal organic matter as precursors for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts formation: Comparison with natural organic matter [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282: 111951.
- [13] FANG J, 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.
- [14] 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.
- [15] LI L, GAO N Y, 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.
- [16] 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.
- [17] LI G, REN Y, GU L, et al. Migration and transformation of nitrogen in algae organic matter (AOM) during the growth of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 111(APRa): 79-87.
- [18] ZHAO Z M, SUN W J, 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.
- [19] LIAO X, LIU J, YANG M, et al. Evaluation of disinfection by-product formation potential (DBPFP) during chlorination of two algae species — Blue-green *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella meneghiniana* [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 540-547.
- [20] HUA L C, LIN J L, CHAO S J, et al. Probing algogenic organic matter (AOM) by size-exclusion chromatography to predict AOM-derived disinfection by-product formation [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 645: 71-78.
- [21] MATILAINEN A, GJESSING E T, LAHTINEN T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(11): 1431-1442.
- [22] EDZWALD J K. Coagulation in drinking-water treatment - particles, organics and coagulants [J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(11): 21-35.
- [23] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(9): 63-70.
- [24] ZHOU S Q, SHAO Y S, GAO N Y, et al. Characterization of algal organic matters of *Microcystis aeruginosa*: Biodegradability, DBP formation and membrane fouling potential [J]. *Water Research*, 2014, 52: 199-207.
- [25] NGUYEN M L, WESTERHOFF P, BAKER L, et al. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(11): 1574-1582.
- [26] HUANG W W, CHU H Q, DONG B Z. Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling [J]. *Desalination*, 2012, 293: 104-111.
- [27] BOSE P, RECKHOW D A. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation [J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1516-1524.
- [28] WANG Z, WU Z, TANG S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2504-2512.

- [29] WANG Z W, WU Z C, TANG S J. Characterization of dissolved organic matter in a submerged membrane bioreactor by using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1533-1540.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] PERSSON T, WEDBORG M. Multivariate evaluation of the fluorescence of aquatic organic matter [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434(2): 179-192.
- [33] MURPHY K R, STEDMON C A, GRAEBER D, et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC [J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(23): 6557-6566.
- [34] ZHOU J, WANG J J, BAUDON A, et al. Improved fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for fluorescent dissolved organic matter [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(3): 925-930.
- [35] PIVOKONSKY M, NACERADSKA J, KOPECKA I, et al. The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(4): 291-335.
- [36] HUA L C, LIN J L, SYUE M Y, et al. Optical properties of algogenic organic matter within the growth period of *Chlorella* sp and predicting their disinfection by-product formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1467-1474.
- [37] HUA G H, RECKHOW D A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3309-3315.
- [38] CHOW C W K, FABRIS R, LEEUWEN J V, et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6683-6689.
- [39] LAI C H, CHOU Y C, YEH H H. Assessing the interaction effects of coagulation pretreatment and membrane material on UF fouling control using HPSEC combined with peak-fitting [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 207-214.
- [40] ZHOU S Q, ZHU S M, SHAO Y S, 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.
- [41] LI L, WANG Z M, 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.
- [42] BIN L, QU F, LIANG H, et al. Algae-laden water treatment using ultrafiltration: Individual and combined fouling effects of cells, debris, extracellular and intracellular organic matter [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 178-186.
- [43] PIVOKONSKY M, SAFARIKOVA J, BUBAKOVA P, et al. Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation [J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5583-5590.
- [44] QU F S, LIANG H, ZHOU J, et al. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 449: 58-66.
- [45] SAFARIKOVA J, BARESOVA M, PIVOKONSKY M, et al. Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 49-57.
- [46] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae [J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3617-3624.
- [47] CHU H, YU H, TAN X, et al. Extraction procedure optimization and the characteristics of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) from *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2015, 125: 238-246.
- [48] ZAOURI N, GUTIERREZ L, DRAMAS L, et al. Interfacial interactions between *Skeletonema costatum* extracellular organic matter and metal oxides: Implications for ceramic membrane filtration [J]. *Water Research*, 2017, 116: 194-202.
- [49] MAO J D, 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.
- [50] AKHTER M, DUTTA MAJUMDAR R, FORTIER-MCGILL B, et al. Identification of aquatically available carbon from algae through solution-state NMR of whole ^{13}C -labelled cells [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(16): 4357-4370.
- [51] 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.
- [52] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 2007, 636(1-3): 178-242.
- [53] 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.
- [54] PARK K Y, CHOI S Y, AHN S K, et al. Disinfection by-product formation potential of algogenic organic matter from *Microcystis*

- aeruginosa: Effects of growth phases and powdered activated carbon adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124864.
- [55] HONG H C, MAZUMDER A, WONG M H, et al. Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition [J]. *Water Research*, 2008, 42(20): 4941-4948.
- [56] NORWOOD D L, JOHNSON J D, CHRISTMAN R F, et al. Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(2): 187-190.
- [57] SCULLY F E, HOWELL G D, KRAVITZ R, et al. Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(5): 537-542.
- [58] 朱广伟, 金颖薇, 任杰, 等. 太湖流域水库型水源地硅藻水华发生特征及对策分析 [J]. *湖泊科学*, 2016, 28(1): 9-21.
ZHU G W, JIN Y W, REN J, et al. Characteristics of diatom blooms in a reservoir-water supply area and the countermeasures in Taihu Basin, China [J]. *Journal of Lake Science*, 2016, 28(1): 9-21 (in Chinese).
- [59] DIEHL A C, SPEITEL G E, SYMONS J M, et al. DBP formation during chloramination [J]. *Journal American Water Works Association*, 2000, 92(6): 76-90.
- [60] GU X, ZHAI H Y, ZHOU Y N. Formation of disinfection byproducts from algal organic matter exposed to monochloramine: Effects of monochloramine dosages, pH, and bromide concentrations [J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 2020, 231(5): 207.
- [61] BICHSEL Y, von GUNTEN U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(13): 2784-2791.
- [62] DUIRK S E, LINDELL C, CORNELISON C C, et al. Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6845-6854.
- [63] 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.
- [64] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, 58: 64-76.
- [65] GAO Z C, LIN Y L, XU B, et al. Effect of bromide and iodide on halogenated by-product formation from different organic precursors during UV/chlorine processes [J]. *Water Research*, 2020, 182: 116035.
- [66] MORAN J E, OKTAY S D, SANTACHI P H. Sources of iodine and iodine 129 in rivers [J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(8): 24-1-24-10.
- [67] 徐志法, 赵卫佳, 张睿, 等. 饮用水厂消毒副产物有机前驱物及碘代三卤甲烷分布调查 [J]. *广东化工*, 2017, 44(4): 7-9, 11.
XU Z F, ZHAO W J, ZHANG R, et al. The distribution of disinfection by-products organic precursors and iodinated trihalomethanes in drinking water treatment plant [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(4): 7-9, 11 (in Chinese).
- [68] ZEMANN M, WOLF L, PÖSCHKO A, et al. Sources and processes affecting the spatio-temporal distribution of pharmaceuticals and X-ray contrast media in the water resources of the Lower Jordan Valley, Jordan [J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 488/489: 100-114.
- [69] 徐志法, 赵卫佳, 张睿, 等. 太湖部分地区碘代三卤甲烷分布特征及其与藻类有机物的关系初探 [J]. *环境化学*, 2017, 36(12): 2541-2549.
XU Z F, ZHAO W J, ZHANG R, et al. Distribution of iodinated trihalomethanes in part of Taihu Lake and correlation analysis between iodinated trihalomethanes and algal organic matter [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(12): 2541-2549 (in Chinese).
- [70] XU Z, LI X, HU X, et al. Distribution and relevance of iodinated X-ray contrast media and iodinated trihalomethanes in an aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 253-260.
- [71] WESTERHOFF P, CHAO P, MASH H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine [J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1502-1513.
- [72] 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.
- [73] BICHSEL Y, von GUNTEN U. Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(22): 4040-4045.
- [74] 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.
- [75] ERSAN M S, LIU C, AMY G, et al. Chloramination of iodide-containing waters: Formation of iodinated disinfection byproducts and toxicity correlation with total organic halides of treated waters [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134142.
- [76] MCLACHLAN J, CRAIGIE J S. Bromide, a substitute for chloride in a marine algal medium [J]. *Nature*, 1967, 214(5088): 604-605.
- [77] QIAN Y, CHEN Y, HU Y, et al. Formation and control of C- and N-DBPs during disinfection of filter backwash and sedimentation sludge water in drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2021, 194: 116964.
- [78] FANG C, HU J L, CHU W H, et al. Formation of CX3R-type disinfection by-products during the chlorination of protein: The effect of enzymolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 309-317.
- [79] LIANG L, SINGER P C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(13): 2920-2928.

- [80] DONG F, LIN Q, DENG J, et al. Impact of UV irradiation on *Chlorella* sp. damage and disinfection byproducts formation during subsequent chlorination of algal organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671(JUNa25): 519-527.
- [81] CHOWDHURY S, CHAMPAGNE P, MCLELLAN P J. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(14): 4189-4206.
- [82] LIU Z, XU B, ZHANG T Y, et al. Formation of disinfection by-products in a UV-activated mixed chlorine/chloramine system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124373.
- [83] DONG F L, LIN Q F, LI C, et al. Impacts of pre-oxidation on the formation of disinfection byproducts from algal organic matter in subsequent chlor(am)ination: A review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141955.
- [84] XIE P C, MA J, FANG J Y, et al. Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14051-14061.
- [85] 高乃云, 沈嘉钰, 黎雷, 等. 高锰酸钾灭活铜绿微囊藻及胞内毒素释放机制 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(5): 721-729.
- GAO N Y, SHEN J Y, LI L, et al. Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by permanganate and release kinetics of intracellular microcystin [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2014, 42(5): 721-729(in Chinese).
- [86] PLUMMER J D, EDZWALD J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3661-3668.
- [87] ZAMYADI A, FAN Y, DALY R I, et al. Chlorination of *Microcystis aeruginosa*: Toxin release and oxidation, cellular chlorine demand and disinfection by-products formation [J]. *Water Research*, 2013, 47(3): 1080-1090.
- [88] HUO X C, CHANG D W, TSENG J H, et al. Exposure of *Microcystis aeruginosa* to hydrogen peroxide under light: Kinetic modeling of cell rupture and simultaneous microcystin degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5502-5510.
- [89] QIAO R P, LI N, QI X H, et al. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Toxicon*, 2005, 45(6): 745-752.
- [90] CHEN S, DENG J, LI L, et al. Evaluation of disinfection by-product formation during chlor(am)ination from algal organic matter after UV irradiation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(6): 5994-6002.
- [91] RECKHOW D A, LINDEN K G, KIM J, et al. Effect of UV treatment on DBP formation [J]. *American Water Works Association*, 2010, 102(6): 100-113.
- [92] CHEN Y Q, BAI F, LI Z Y, et al. UV-assisted chlorination of algae-laden water: Cell lysis and disinfection byproducts formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123165.
- [93] JUNG C W, SON H J. The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25(4): 714-720.
- [94] 高乃云, 朱明秋, 周石庆, 等. 藻源型有机物氯化消毒副产物的生成特性 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(5): 48-53.
- GAO N Y, ZHU M Q, ZHOU S Q, et al. Characteristics of disinfection by-products formation from algae organic matters in the process of chlorination [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2014, 42(5): 48-53(in Chinese).
- [95] LUI Y S, HONG H C, ZHENG G J S, et al. Fractionated algal organic materials as precursors of disinfection by-products and mutagens upon chlorination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210: 278-284.
- [96] SADIQ R, RODRIGUEZ M J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 321(1/2/3): 21-46.
- [97] SOHN J, AMY G, CHO J, et al. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: Chlorination and ozonation by-products [J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2461-2478.
- [98] BEAUCHAMP N, LAFLAMME O, SIMARD S, et al. Relationships between DBP concentrations and differential UV absorbance in full-scale conditions [J]. *Water Research*, 2018, 131: 110-121.
- [99] 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]. *the Science of the Total Environment*, 2018, 640/641(NOVa1): 609-618.
- [100] WERT E C, ROSARIO-ORTIZ F L. Intracellular organic matter from cyanobacteria as a precursor for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6332-6340.
- [101] WANG Z, XU B, LIN Y L, et al. A comparison of iodinated trihalomethane formation from iodide and iopamidol in the presence of organic precursors during monochloramination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 292-298.
- [102] HUANG J, GRAHAM N, TEMPLETON M R, et al. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation [J]. *Water Research*, 2009, 43(12): 3009-3018.