

臭氧/氯消毒中藻类有机物生成消毒副产物的特征

闫雨薇, 翟洪艳, 王雪娇

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 饮用水源地藻华会释放大量藻类有机物(AOM), AOM 与氯消毒剂反应生成的消毒副产物(DBPs)会给饮用水用户带来不容忽视的健康风险。为此, 探究了臭氧/氯消毒对 AOM 结构和 DBPs 生成的影响。结果表明, 臭氧氧化能有效去除 AOM 中芳香蛋白和酚类、叶绿素 a、藻蓝蛋白结构物质, 但是对腐殖酸类结构的去除效果相对较差。DBPs 生成总量随臭氧投加浓度的升高而增加, 其中主要是三氯甲烷(TCM); 卤代乙腈和卤代酮的生成总量随臭氧投加浓度的变化趋势不明显。延长臭氧接触时间会明显增加 1 h 氯化中 TCM 的生成量, 氯化 24 h 时 DBPs 生成总量与臭氧接触时间无关。在臭氧/氯消毒过程中, AOM 的 DBPs 生成潜能低于天然有机物(NOM)。AOM 有利于一溴一氯乙腈的生成, 而 NOM 会生成更多的二氯乙腈。

关键词: 藻类有机物; 臭氧氧化; 氯消毒; 消毒副产物; 天然有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0007-07

Formation Characteristics of Disinfection By-products from Algal Organic Matter in Ozonation/Chlorine Disinfection

YAN Yu-wei, ZHAI Hong-yan, WANG Xue-jiao

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Algae blooms in drinking water sources will release a large amount of algal organic matter (AOM), and disinfection by-products (DBPs) generated by the reaction of AOM and chlorine will bring significant health risks to drinking water users. Therefore, the effects of ozonation/chlorine disinfection on AOM structure and DBPs formation were explored. Ozonation could effectively remove aromatic proteins, phenols, chlorophyll a and phycocyanin in AOM, but the removal efficiency of humic acid-like structure was relatively lower than the other structures. The total DBPs production increased with the increase of ozone concentration, among which was mainly trichloromethane (TCM). The total production of haloacetonitriles and halocatonones did not change significantly with the ozone concentration. Increasing the contact time of ozone would obviously enhance the TCM formation in the subsequent 1 h chlorination, but it had no effect on the formation of DBPs in the subsequent 24 h chlorination. During ozonation/chlorine disinfection, the DBPs formation potential of AOM was lower than that of natural organic matter (NOM). AOM facilitated the formation of bromochloroacetonitrile, while NOM favored the formation of dichloroacetonitrile.

Key words: algal organic matter; ozonation; chlorine disinfection; disinfection by-products;

基金项目: 天津市环保局天津市引滦沿线水质特征分析与藻华预测技术研究项目(TJBD-2018-C-1826); 国家自然科学基金资助项目(21207096)

通信作者: 翟洪艳 E-mail: zhaihy@tju.edu.cn

natural organic matter

臭氧是饮用水处理中常用的强氧化剂,其在水中可以形成臭氧分子和羟基自由基,常作为氯消毒之前的预消毒剂^[1]。臭氧氧化能够将大分子有机物降解为羧酸、醛和酮等小分子有机物^[2-3],从而影响到后续氯消毒中消毒副产物(DBPs)的生成情况。有些研究表明,臭氧氧化可以控制后续氯消毒中常见DBPs的生成^[1,4]。de Vera等人^[5]研究发现臭氧可以有效降低三卤甲烷(THMs)和卤代乙腈(HANs)的生成潜能;张赛等人^[6]研究发现臭氧能够将含氮有机物转化为含碳有机物,从而降低含氮DBPs的生成风险。但是也有研究报道臭氧氧化会促进THMs、二氯乙酸、三氯硝基甲烷(TCNM)、水合氯醛和卤代酮(HKs)等的生成^[7-8]。

目前全世界的湖泊、水库等饮用水水源地富营养化和藻类泛滥问题日益严重。藻类除了增加浊度、色度和嗅味外,在处理富藻水过程中,预处理会破坏藻细胞,导致藻类有机物(AOM)、藻毒素类物质、嗅味物质等的释放,AOM在传统饮用水处理过程中很难被全部去除^[9-10],会在消毒过程中生成DBPs^[11]。目前有关臭氧对后续氯消毒中AOM生成DBPs影响的研究报道还比较少。有研究发现,臭氧氧化可以将AOM中的大分子有机物(>100 ku)转化成小分子有机物(<1 ku),对于碳基DBPs和含氮DBPs的生成都有不同程度的促进作用^[12]。Zhang等人^[13]研究发现臭氧可以提高多种蓝绿藻有机物的氯代乙酰胺生成潜能。臭氧氧化对于AOM的结构及其生成DBPs的潜能虽然存在一定影响,但目前没有较为明确的结果,随着臭氧/氯消毒应用的广泛开展,非常有必要综合深入地研究臭氧/氯消毒过程中AOM生成DBPs的特征。鉴于此,笔者以铜绿微囊藻为藻类代表,研究了臭氧氧化对AOM结构的影响,不同臭氧投加浓度及接触时间条件下后续氯消毒中DBPs的生成情况,以及不同AOM/NOM比例水样经臭氧/氯消毒后DBPs的生成情况。测定的DBPs包括:4种THMs,即三氯甲烷(TCM)、一溴二氯甲烷(BDCM)、二溴一氯甲烷(DBCM)、三溴甲烷(TBM);3种HANs,即三氯乙腈(TCAN)、二氯乙腈(DCAN)、一溴一氯乙腈(BCAN);2种HKs,即1,1-二氯丙酮(1,1-DCP)、1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP);还有TCNM。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

EPA510 三卤甲烷混标、内标物1,2-二溴丙烷标准品购自美国o2si公司,EPA551B标准品购自美国Supelco公司。SNOM(Suwannee River NOM)购自国际腐殖酸协会(IHSS),SNOM储备液浓度为20 mg/L。萃取剂甲基叔丁基醚(MTBE)为色谱纯,购自德国CNW公司。本研究中所采用的其他所有试剂均为分析纯。试验中所有用水均为超纯水。磷酸靛蓝三磺酸购自美国Acros公司,次氯酸钠(阿拉丁,NaOCl>4%)溶液稀释至850 mg/L(以Cl₂计)并在4℃贮存。按一定体积混合0.2 mol/L的Na₂HPO₄和NaH₂PO₄溶液,得到pH值为7.0的缓冲溶液储备液。配制1 g/L抗坏血酸溶液用于终止氯消毒反应。

1.2 藻类培养和AOM的制备

铜绿微囊藻种购自中国科学院武汉水生生物研究所国家淡水藻种库(编号:FACHB-905),采用BG-11培养基培养,温度为(27±1)℃,光暗比为12 h:12 h。采集处于对数生长期的铜绿微囊藻溶液,以5 000 r/min离心8 min,将离心所得的藻细胞用超纯水清洗、重复离心3遍,去除藻细胞表面吸附的胞外有机物和培养基,将最终离心获得的藻细胞重新溶于超纯水中,将藻细胞溶液于-20℃冰箱/常温反复冻融3次后用0.45 μm醋酸纤维膜过滤,得到AOM储备液。

1.3 臭氧/氯消毒试验方法

本研究使用北京同林科技3S-A系列臭氧发生器,采用微孔曝气头^[14],设置氧气输出压力为0.1 MPa,流量为0.5 L/min,在7℃水浴中制备平衡溶解浓度为(26.84±0.60) mg/L的臭氧溶液,用磷酸靛蓝三磺酸显色法定期进行标定。

臭氧/氯消毒试验在500 mL棕色带压盖密封反应瓶中进行,将制备的臭氧溶液和模拟水样按照一定比例混合,得到设计臭氧投加浓度的反应溶液500 mL。臭氧溶液和模拟水样混合后的溶液中AOM初始浓度为3.0 mg/L(以TOC计)。研究了不同臭氧投加浓度(0、0.5、2.0和4.0 mg/L)以及不同臭氧接触时间(0、10、30 min)条件下DBPs的生成情况。试验中每次改变参数(臭氧投加浓度或臭

氧接触时间),其他参数保持不变:臭氧投加浓度为 2.0 mg/L 或臭氧接触时间为 30 min, pH 值为 7.0, 氯投加量为 5.0 mg/L (以 Cl_2 计);反应溶液中没有投加溴离子,但是检测发现溴离子浓度在仪器检测限附近(0.05 mg/L)。在 NOM 和 AOM 比较试验中, NOM 和 AOM 按不同比例分为 4 组,即 A:5.0 mg/L 的 AOM, B:4.0 mg/L 的 AOM + 1.0 mg/L 的 NOM, C:2.5 mg/L 的 AOM + 2.5 mg/L 的 NOM, D:5.0 mg/L 的 NOM (均以 TOC 计);溴离子浓度为 0.1 mg/L, pH 值为 7.0, 臭氧投加浓度为 4.0 mg/L, 臭氧接触时间为 30 min, 氯投加量为 10.0 mg/L (以 Cl_2 计)。试验中,反应温度为 $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$, 在氯化反应 1 h 和 24 h 时取样并测定余氯浓度,然后加入抗坏血酸终止反应,进行 DBPs 的萃取与检测分析。

1.4 分析项目与方法

AOM 结构通过三维荧光光谱(EEM)表征,在荧光分光光度计上检测,水样温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。对胞内有机物扫描时,激发波长以 5 nm 间隔从 200 nm 扫描到 770 nm,同时检测波长以 5 nm 间隔从 220 nm 扫描到 700 nm。根据 USEPA Methods 551 方法,采用 MTBE 进行液液萃取,采用安捷伦 7890B 气相色谱电子捕获检测器(GC/ECD)测定 DBPs,采用 DB-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)色谱柱,进样口温度为 200 $^\circ\text{C}$,柱温为 310 $^\circ\text{C}$,升温程序:36 $^\circ\text{C}$ 保持 5 min,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 70 $^\circ\text{C}$ 保持 3.5 min,再以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 200 $^\circ\text{C}$ 后保持 3 min。采用 HACH 总氯试剂测定总氯和自由余氯。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化对 AOM 结构的影响

AOM 的结构特征影响 DBPs 生成特点。采用三维荧光光谱分析发现, AOM 水样中主要含有芳香族蛋白和酚类($\text{Ex}/\text{Em} = 280 \text{ nm}/350 \text{ nm}$)、叶绿素 a ($\text{Ex}/\text{Em} = 380 \text{ nm}/650 \text{ nm}$)、藻蓝蛋白($\text{Ex}/\text{Em} = 630 \text{ nm}/650 \text{ nm}$)、腐殖酸类($\text{Ex}/\text{Em} = 350 \text{ nm}/450 \text{ nm}$)物质,这些物质的荧光强度随着臭氧投加浓度的增加而减少(见图 1)。臭氧氧化过程中芳香族蛋白和酚类降幅最为明显,而且在臭氧投加浓度为 2.0 mg/L 时迅速减少直至低于检出限($1 \times 10^6 \text{ CPS}$)。已有研究证明,臭氧能作用于苯环和碳碳双键等不饱和结构,使不饱和键断裂、苯环发生开环反应生成羧酸、醛、酮等^[2,5,15-16]。AOM 的三维荧光光谱中表征芳香族蛋白和酚类的荧光峰明显降低,说明 AOM

中大量芳香族物质被臭氧降解。

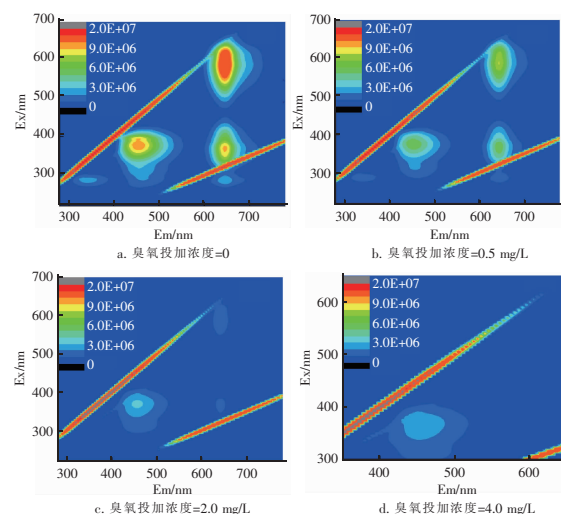


图 1 不同臭氧投加浓度下 AOM 的三维荧光光谱 (TOC = 20.0 mg/L)

Fig. 1 EEM of AOM at different ozone dosages (TOC = 20.0 mg/L)

叶绿素 a 是表征浮游植物生物量的最常用指标之一^[17]。当臭氧投加浓度分别为 0.5 和 2.0 mg/L 时,叶绿素 a 的荧光峰体积分别下降了 45.3% 和 98.4%,当臭氧投加浓度达到 4.0 mg/L 时观察不到叶绿素 a 的荧光峰。有研究表明,在铜绿微囊藻 AOM 中发现了约 185 种蛋白质和 13 种氨基酸,其中藻蓝蛋白为主要的蛋白质,浓度约为 0.673 mg/L^[18]。当臭氧投加浓度分别为 0.5、2.0 mg/L 时,藻蓝蛋白的荧光峰体积分别降低了 50.1% 和 96.5%。上述结果表明,臭氧能有效去除叶绿素 a 和藻蓝蛋白,降低富藻水的色度^[19]。

腐殖酸类物质的基本结构是芳香环和脂环化合物,环上连有羧基、羟基、羰基、酮基、甲氧基等官能团,这些官能团都具有较高的反应活性,是臭氧或自由基反应的活性点位。当臭氧投加浓度分别为 0.5、2.0 和 4.0 mg/L 时,腐殖酸类的荧光峰体积分别降低了 49.2%、71.4% 和 76.2%。在臭氧投加浓度为 2.0 和 4.0 mg/L 时腐殖酸类物质的去除效果没有明显上升,去除率始终维持在 70% ~ 80%,这表明腐殖酸类结构比叶绿素 a 和藻蓝蛋白等结构稳定,受臭氧氧化的影响相对较小。

2.2 臭氧氧化条件对氯消毒生成 DBPs 的影响

2.2.1 臭氧投加浓度的影响

臭氧投加浓度对氯消毒生成 DBPs 的影响如图 2 所示。

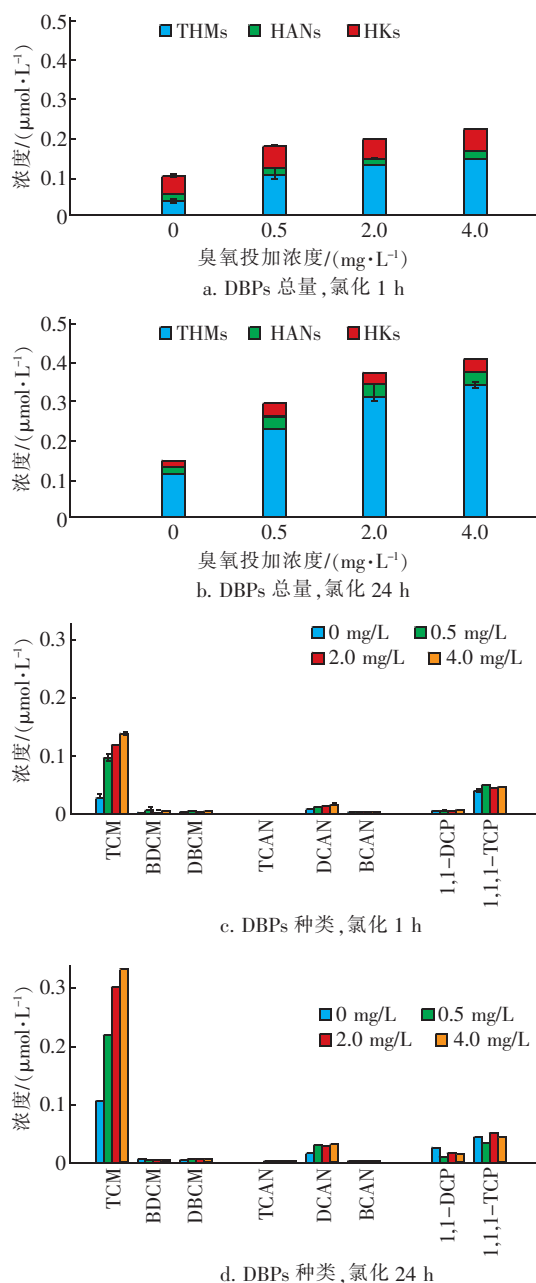


图2 臭氧投加浓度对臭氧/氯消毒1 h和24 h生成DBPs总量和种类的影响

Fig. 2 Effect of ozone dosage on total amount and species of DBPs formation from AOM during 1 h and 24 h chlorination

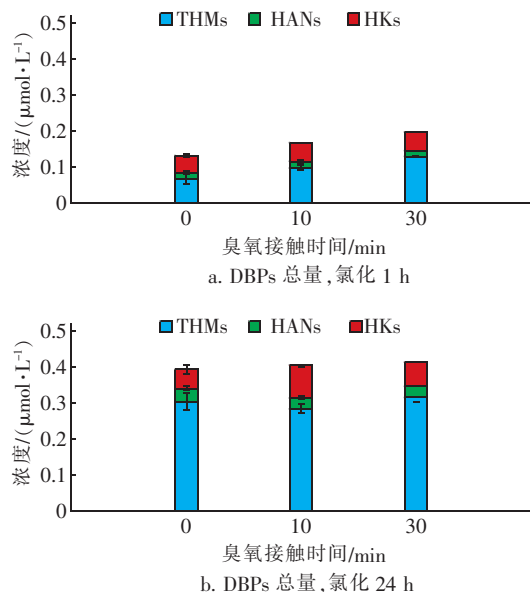
与无臭氧预处理相比,臭氧投加浓度分别为0.5、2.0、4.0 mg/L时,氯消毒1 h后 THMs 总量分别增加了1.88、2.48和2.96倍,消毒24 h后 THMs 总量分别增加了1.02、1.73和1.98倍。生成的 THMs 中主要是 TCM。由此可见,随着臭氧投加浓度的增加,AOM 氯化生成的 THMs 总量也增加,但

是氯化24 h时 THMs 的增加幅度不如氯化1 h时的明显。

HANs 和 HKs 生成总量随臭氧投加浓度的变化趋势不明显。当臭氧投加浓度分别为0.5、2.0和4.0 mg/L时,氯化24 h后 HANs 生成总量分别增加了88%、89%和95%,生成的 HANs 主要是 DCAN。三维荧光光谱分析表明,芳香族蛋白、叶绿素 a 等含氮有机物在臭氧氧化中明显降低,可能生成了小分子有机胺和氨。本课题组前期研究发现,在蓝藻 AOM 溶液中有机胺占有机氮的比例约为36%,能生成接近1.0 mg/L(以 Cl₂ 计)的有机氯胺^[20]。有文献报道称,醛类物质可以与氯胺反应生成 HANs(如 DCAN、TCAN)^[21]。氯化1 h时, HKs 生成总量随着臭氧投加浓度的升高而没有明显变化;氯化24 h时,1,1-DCP 在无臭氧条件下的氯化生成量明显高于有臭氧氧化时的。

2.2.2 臭氧接触时间的影响

臭氧接触时间对氯消毒生成 DBPs 的影响如图3所示。氯化1 h时 DBPs 总量随臭氧接触时间的延长而增加,当臭氧接触时间从零增至30 min时, DBPs 总量增加了近50%。与接触时间为零相比, THMs 在臭氧接触时间为10和30 min时,氯化1 h后分别增加了43.0%和85.0%,主要生成的是 TCM。但是氯化时间为24 h时,臭氧接触时间对于 DBPs 的生成总量影响不大。HANs 和1,1-DCP 的生成量不受臭氧接触时间的影响。1,1,1-TCP 生成量在臭氧接触时间为10 min、氯化24 h时最大。



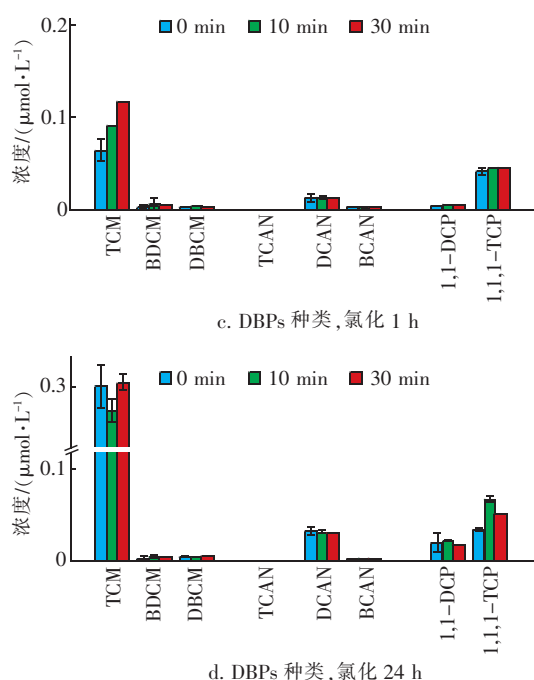


图 3 臭氧接触时间对臭氧/氯消毒 1 h 和 24 h 生成 DBPs 总量和种类的影响

Fig. 3 Effect of ozone contact time on total amount and species of DBPs formation from AOM during 1 h and 24 h chlorination

2.3 AOM 和 NOM 生成 DBPs 的情况

富藻水有机物包括 AOM 和 NOM, 为还原自然水体情况, 设计 4 组不同 AOM/NOM 比例的水样进行臭氧/氯消毒试验, 同时加入 0.1 mg/L 溴离子模拟含溴水体, DBPs 生成情况见图 4。当氯化 1 h 时, A、B、C 这 3 组的 DBPs 总量相近, 但 D 组 (只含 NOM) 的 DBPs 总量明显比其他 3 组要高; 当氯化 24 h 时, DBPs 总量随着 AOM 比例的下降而逐渐升高, 这说明 AOM 的 DBPs 生成潜能要比 NOM 低, 可能是由于 AOM 中有较高浓度的有机胺, 与自由氯很快生成了有机氯胺, 从而降低了 DBPs 的生成速率。有研究表明, 将自由氯加入到 AOM 模拟水样中, 24% ~ 40% 的自由氯会转变为结合氯^[20]。

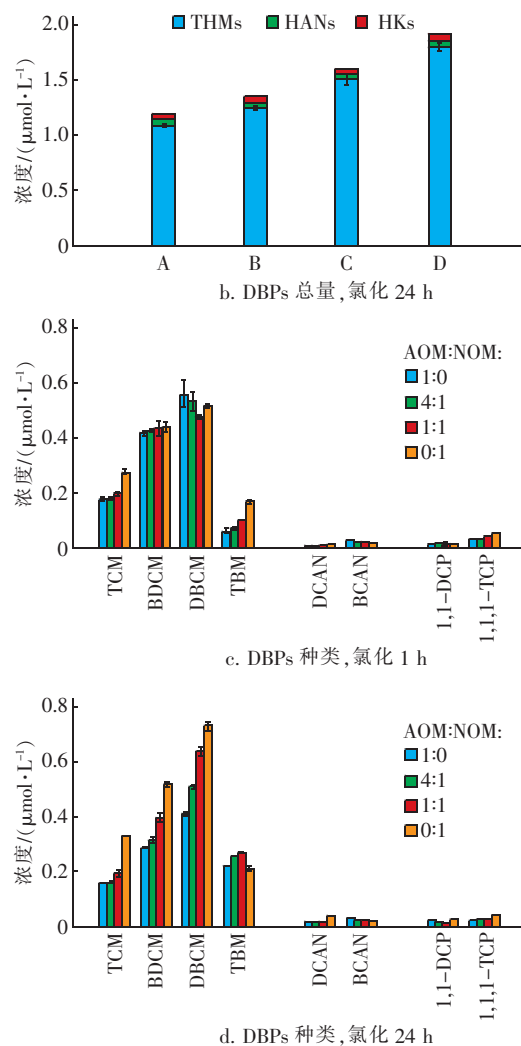
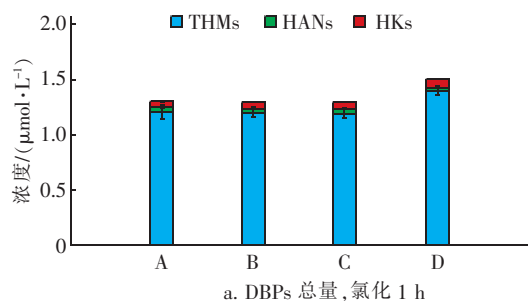


图 4 AOM/NOM 比例对臭氧/氯消毒 1 h 和 24 h 生成 DBPs 总量和种类的影响

Fig. 4 Effect of AOM/NOM ratio on total amount and species of DBPs formation during 1 h and 24 h chlorination

氯化 1 h 后 THMs 在 A、B、C 组的生成总量接近, 约为 D 组的 86.3%。与 A 组相比, B 组至 D 组 TCM 生成量依次增加了 0.1%、10.7%、54.6%, TBM 生成量依次增加了 14.7%、54.8%、171.4%, BDCM 生成量基本不变, 而 DBCM 生成量先减后增。氯化 24 h 时, TCM、BDCM、DBCM 的生成量随着 NOM 比例的增加而显著提高, TBM 的生成量变化规律不明显。由此表明, 与 NOM 相比, AOM 不是 THMs 的优先前体物, AOM 和 NOM 生成的 THMs 种类不同^[22], AOM 溶液 (A 组) 中生成的 TCM、BDCM、DBCM、TBM 比例分别为 15%、34%、46%、5%, NOM 溶液 (D 组) 中生成的 TCM、BDCM、DBCM、TBM 比例分别为 20%、31%、37%、12%。氯

化1 h时,随着NOM比例的升高,TBM的占比增加明显,说明与AOM相比,NOM更容易与被氯氧化得到的次溴酸反应。

氯化1 h时,随着NOM比例的上升,HKs总量略有升高,其中以1,1,1-TCP生成量的升高为主;AOM生成的HKs总量(A组)仅为NOM生成(D组)的67.2%。氯化24 h时,1,1,1-TCP生成量出现下降,HKs总量不随AOM比例的变化而变化。

在氯化1 h时A组的HANs生成总量略高于B、C、D这3组,在氯化24 h时4组的HANs生成总量均接近0.05 $\mu\text{mol/L}$ 。HANs生成种类主要是DCAN和BCAN。在氯化1 h和24 h时,DCAN生成量随AOM比例的下降而逐渐上升,而BCAN生成量则呈相反的变化趋势。NOM(D组)的DCAN生成量明显高于AOM(A组),在氯化1 h和24 h时D组分别比A组高34.0%和97.4%。AOM(A组)的BCAN生成量比NOM(D组)要高,在氯化1 h和24 h时A组比D组分别高了48.3%和92.9%。这表明AOM比NOM更容易生成溴代DBPs。

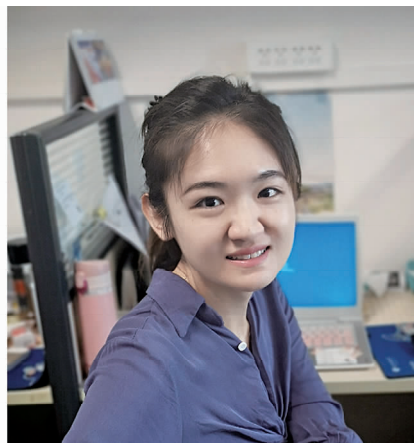
3 结论

臭氧氧化能有效去除AOM中芳香族蛋白和酚类、叶绿素a、藻蓝蛋白结构物质,但是对腐殖酸类结构物质的去除效果相对较低。增大臭氧投加浓度会增加AOM的DBPs生成总量,其中主要是提高了TCM的生成量,HANs和HKs的生成总量随着臭氧投加浓度的变化趋势不明显。延长臭氧接触时间会明显增加1 h氯化中TCM的生成量。氯化24 h时DBPs生成总量与臭氧接触时间无关。在臭氧/氯消毒过程中,AOM的DBPs生成潜能低于NOM。AOM有利于BCAN的生成,而NOM会生成更多的DCAN。

参考文献:

- [1] Hua G, Reckhow D A. Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs[J]. *Water Res*, 2013, 47(13): 4322–4330.
- [2] Qi W, Zhang H, Hu C, *et al.* Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 610/611: 1057–1064.
- [3] Phungsai P, Kurisu F, Kasuga I, *et al.* Molecular characteristics of dissolved organic matter transformed by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ treatments and the effects on formation of unknown disinfection by-products [J]. *Water Res*, 2019, 159: 214–222.
- [4] Chang C, Ma Y, Zing F. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(1): 21–30.
- [5] de Vera G A, Keller J, Gernjak W, *et al.* Biodegradability of DBP precursors after drinking water ozonation[J]. *Water Res*, 2016, 106: 550–561.
- [6] 张赛, 胡学斌, 古励, 等. 高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 1038–1045.
Zhang Sai, Hu Xuebin, Gu Li, *et al.* Peroxidation of high algae-laden water by ozone: Algae organic matter transformation and disinfection by-products formation [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 1038–1045 (in Chinese).
- [7] 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 Res*, 2015, 87: 49–58.
- [8] Mao Y, Wang X, Yang H, *et al.* Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 515–520.
- [9] 张婧, 翟洪艳, 季民. 混凝对藻源有机物的去除及其消毒副产物的控制[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(3): 56–60.
Zhang Jing, Zhai Hongyan, Ji Min. Removal of algal organic matter and control of disinfection by-products by coagulation [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(3): 56–60 (in Chinese).
- [10] 苗雨, 翟洪艳, 于珊珊, 等. 活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制[J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3738–3746.
- [11] Miao Yu, Zhai Hongyan, Yu Shanshan, *et al.* Removal of algal organic matter and control of disinfection by-products by powder activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9): 3738–3746 (in Chinese).
- [12] Lui Y S, Qiu J W, Zhang Y L, *et al.* Algal-derived organic matter as precursors of disinfection by-products and mutagens upon chlorination [J]. *Water Res*, 2011, 45(3): 1454–1462.
- [12] 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 Res, 2015, 72: 381 – 390.
- [13] Zhang N, Liu C, Qi F, *et al.* The formation of haloacetamides, as an emerging class of N-DBPs, from chlor(am)ination of algal organic matter extracted from *Microcystis aeruginosa*, *Scenedesmus quadricauda* and *Nitzschia palea* [J]. RSC Adv, 2017, 7 (13): 7679 – 7687.
- [14] 王雪娇,高翔,翟洪艳. 影响臭氧溶解浓度的关键控制参数分析[J]. 现代化工, 2016, 36(4): 133 – 136. Wang Xuejiao, Gao Xiang, Zhai Hongyan. Analysis of the key controlling parameters of dissolved ozone concentration [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36 (4): 133 – 136 (in Chinese).
- [15] Hammes F, Salhi E, Köster O, *et al.* Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water [J]. Water Res, 2006, 40 (12): 2275 – 2286.
- [16] Ramseier M K, von Gunten U. Mechanisms of phenol ozonation-kinetics of formation of primary and secondary reaction products [J]. Ozone Sci Eng, 2009, 31 (3): 201 – 215.
- [17] Shi K, Li Y, Li L, *et al.* Remote chlorophyll-a estimates for inland waters based on a cluster-based classification [J]. Sci Total Environ, 2013, 444: 1 – 15.
- [18] Liu C, He S, Sun Z, *et al.* Removal efficiency of MIEX® pretreatment on typical proteins and amino acids derived from *Microcystis aeruginosa* [J]. RSC Adv, 2016, 6: 60869 – 60876.
- [19] Mousavi S M S, Dehghanzadeh R, Ebrahimi S M. Comparative analysis of ozonation (O_3) and activated carbon catalyzed ozonation (ACCO) for destroying chlorophyll a and reducing dissolved organic carbon from a eutrophic water reservoir [J]. Chem Eng J, 2017, 314: 396 – 405.
- [20] Miao Y, Zhou Y, Zhai H, *et al.* Evaluation of bromide incorporation into THMs and DHANs from chlorination of algal organic matter [J]. Desalin Water Treat, 2017, 80: 306 – 316.
- [21] 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 Jingyun. 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 (in Chinese).
- [22] Deedomwongsa P, Phattarapattamawong S, Lin K A. Control of disinfection byproducts (DBPs) by ozonation and peroxone process: Role of chloride on removal of DBP precursors [J]. Chemosphere, 2017, 184: 1215 – 1222.



作者简介: 闫雨薇 (1993 –), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为饮用水消毒副产物控制。

E – mail: yyw2018dot@163.com

收稿日期: 2019 – 08 – 27

弘扬宪法精神, 树立宪法权威