

黄浦江水中卤乙酸前体物的荧光光谱分析

黄 鑫¹, 梅 红¹, 高乃云², 丁国际¹

(1. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 使用三维荧光光谱(3D-EEMs)分析黄浦江水中的有机物特性. 结果表明, 黄浦江水 3D-EEMs 包含 2 个类蛋白峰(T 峰)和 1 个类腐植酸峰(A 峰), 其中类蛋白质峰较高, 说明污染较为严重. 类腐植酸峰沿着水厂工艺流程的变化与传统指标高锰酸钾指数 $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ 、紫外吸收 $A_{\text{UV}254}$ 和溶解性有机碳 ρ_{DOC} 的变化一致. 卤乙酸生成潜能实验表明, 随着氯化反应程度的增加(增加反应时间、从氯胺转到自由氯消毒以及增大自由氯的投加量), 三维荧光光谱特征值减少, 相对应的卤乙酸(HAAs)生成量增加. 投加溴离子后, 氧化能力随自由氯含量降低而降低, 而取代能力随次溴酸增加而增加, 所以反应后水体中残余有机物的三维荧光光谱特征值增加, 而 HAAs 先升后降. 三维荧光光谱可作为水中溶解性有机物的补充指标, 更全面反映水中有机物的变化.

关键词: 三维荧光光谱; 卤乙酸; 荧光特征值; 黄浦江水

中图分类号: TU 991

文献标识码: A

Fluorescence Excitation-emission Matrix Analysis of HAAs Precursor in Huangpu River Water

HUANG Xin¹, MEI Hong¹, GAO Naiyun^{2*}, DING Guoji¹

(1 School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Three dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEMs) was used to analyze natural organic matters in raw water from Huangpu River. The 3D-EEMs of raw water contain two protein-like peaks (T) and one humic-like peak (A). The relative high intensity of peak T indicates a heavy pollution. The variation of peak A along with the treatment processes is similar with traditional indexes, such as COD_{Mn} , UV_{254} and total organic carbon (TOC).

All measures, which enhanced chlorination such as increasing chlorination reaction time, replacing monochloramine with free chlorine and increasing chlorine dosage, decreased fluorescence characteristic values and consequently increased HAAs amount. By adding bromide ions, oxidation capacity lowered as free chlorine concentration decreased, but halogenation capacity increased because free bromine concentration increased, which led to a buildup of fluorescence characteristic values, as well as a first going up followed by a decline of HAAs amount. 3D-EEMs is a promising supplement index to better characterize the variation of dissolved organic matters in water.

Key words: 3 dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEMs) excitation-emission matrix; haloacetic acids; fluorescence characteristic values; Huangpu river water

尽管新的消毒副产物不断出现, 三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)仍是氯化消毒中最主要的消毒副产物(DBPs), 被列入常规检测指标^[1-2]. 由于大型分析方法的繁琐和高成本, 对 DBPs 生成量预测的光谱学研究从未间断^[3-5], 而预测准确的前提则是对有机物特性的有效表征.

三维荧光光谱(3D-EEMs)将荧光强度表示为激发波长(λ_{ex})和发射波长(λ_{em})两个变量的函数, 它信息丰富, 测量简便, 不破坏样品结构, 而且灵敏度比紫外-可见光吸光度法高 2~3 个数量级, 可作为一种分析溶解有机物组成, 研究其在水环境中转化过程的有效手段^[6].

本文以黄浦江水为研究对象, 通过水厂工艺流程中有机物指标的变化, 考查 3D-EEMs 与其他常规有

收稿日期: 2010-10-27

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07421-004); 国家自然科学基金(50908138; 50878163); 国家“八六三”高技术研究发展计划(2008AA06A412); 上海市重点学科建设项目(S30109)

第一作者: 黄 鑫(1980—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail: huangxin_china@163.com

通讯作者: 高乃云(1950—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail: gaonaiyun@sina.com

机物指标(ρ_{DOC} , $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$, $A_{\text{UV}_{254}}$ 和凝胶色谱)的相关性. 同时,结合氯化实验建立荧光光谱特征值与 HAAs 生成量之间的关联,并作初步理论探讨.

1 实验与方法

1.1 实验步骤

某黄浦江水源水厂使用常规 + 臭氧生物活性炭深度处理工艺. 在该水厂原水、石英砂滤池、后臭氧和生物活性炭(BAC) 4 个取水点采集水样,分析各类有机物指标.

实验用水取自黄浦江原水厂石英砂滤池出水. 改变初始条件(溴离子、HOCl 或 NH_2Cl 质量分数、反应时间)在安培瓶中进行氯化培养 48 h. 预实验表明,48 h 后原水中仍含有足量余氯. 溴离子质量分数使用 KBr 溶液调节, pH 用 $10\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液,并辅以适量 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 稀溶液调节至 pH 为 7.00 左右. 反应结束后,加入适量 NH_4Cl ($100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 消氯. 取部分水样萃取、酯化,留待 HAAs 测定. 另一部分水样用作三维荧光光谱分析.

1.2 试剂与分析方法

实验使用高纯度次氯酸钠溶液(Alfa Aesar Co. Ltd., USA),有效氯质量分数为 12%~15%. 将 $50\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 与 $40\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOCl(以氯计)按等体积混合配制氯胺,每次实验现配现用. 其他试剂均为分析纯. 实验用水为 Milli-Q 超纯水.

N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)分光光度法测定自由氯和氯胺. 溶解性有机碳 DOC 测定在 TOC_{VPH} 型岛津 TOC 测定仪上进行. 使用 UNICO-UV4802 紫外可见分光光度计测定 UV_{254} . 日本岛津公司 Lc-10ADVP 凝胶色谱仪(TSK3D-GEL G2500PW/G2500PWXL)测定水中有机物相对分子质量分布. EEMs 测定使用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(瓦里安公司,美国)测量;1 cm 比色皿; λ_{ex} 为 200~550 nm,扫描间隔 10 nm; λ_{em} 为 205~550 nm,间隔 2 nm. 每扫描 10 个样品,Milli-Q 超纯水校零一次,通过纯水拉曼峰监控荧光仪稳定性. HAAs 检测参照美国环保署标准方法(USEPA method552.3)在 Aglient6890 N 上进行,使用 DB-5($30.0\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$) 分离柱.

1.3 EEMs 数据处理

参考 Lawetz A.J 等人方法计算纯水 3D-EEMs 原始矩阵拉曼峰,将原始数据的荧光强度单位从 A. U. (arbitrary units) 换算成拉曼单位 R. U. (Raman units)^[7]. 扣除空白,一、二级瑞丽散射峰置零,再计算

特征值.

3D-EEMs 特征值包括 3 类:① $\lambda_{\text{em}0.5}$ 为 $\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$ 时,发射光谱强度(均一化处理)为 0.5 时对应的发射光波长;②荧光指数 F_1 为 $\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$ 时,500 nm 和 450 nm 发射强度的比值;③参考文献[8]将 3D-EEMs 划分为 5 个区域,用数值积分方法计算各区域体积(单位为 $\text{R. U.} \cdot \text{nm}^2$). I~V 区域对应的体积分别是 $V_1 \sim V_5$. 区域划分如图 1 所示.

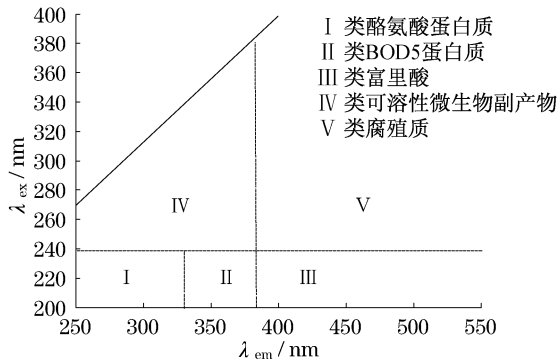


图 1 三维荧光光谱图区域划分示意

Fig.1 Schematic diagram of regionalism for 3D-EEMs

所有矩阵计算使用 Matlab 6.5 自编程序完成.

2 结果与讨论

2.1 净水厂工艺出水中有机物的表征

溶解性有机物常用指标 ρ_{DOC} , $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ 和 $A_{\text{UV}_{254}}$ 随净水工艺的变化见表 1. ρ_{DOC} , $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ 和 $A_{\text{UV}_{254}}$ 均随工艺流程逐渐减少,说明混凝和臭氧-活性炭工艺可以去除部分水中溶解性有机物. 同砂滤水水质相比,后臭氧的 ρ_{DOC} 和 $\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}}$ 变化较小,而 $A_{\text{UV}_{254}}$ 下降程度较明显. 表明臭氧氧化了有机物中的强紫外吸收部分(如双键、苯环),而矿化程度却并不高.

表 1 某净水厂工艺出水的有机物指标和 pH

Tab.1 Organic matter indicators and pH of water treatment plant effluent

水样	$\rho_{\text{DOC}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{COD}_{\text{Mn}}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$A_{\text{UV}_{254}} / \text{cm}^{-1}$	pH
原水	4.466	5.494	0.184	7.06
砂滤出水	2.785	2.908	0.101	6.84
后臭氧出水	2.495	2.827	0.069	6.67
BAC 出水	2.367	2.666	0.051	6.75

取相对分子质量 M_r 的对数值为横坐标,图 2 为水中有机物的相对分子质量分布图. 图 2 清晰显现出黄浦江上游原水中的天然有机物的相对分子质量分

布为 3 段,其峰值分别 M_r 为 300,2 500 和 12 000 处. 所得结果与文献基本一致^[9]. 从信号强度看,原水>砂滤出水>后臭氧出水>BAC 出水,反映了水中有机物得到部分去除,这与表 1 的数据规律一致.

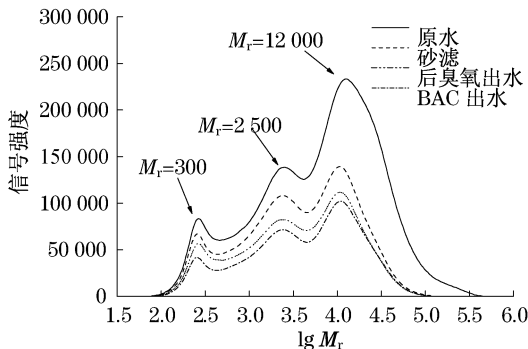


图 2 原水和净水工艺出水中有机物的相对分子质量分布
Fig.2 Molecular weight distribution of dissolved organics in raw water and effluent of purification processes

将每个图谱的最高峰值定位为 100%,作均一化处理,发现原水 $M_r = 12\ 000$ 分布段的峰比其他工艺出水的更宽,最大峰值对应的相对分子质量更大,而原水 $M_r = 300$ 和 $M_r = 2\ 500$ 两个分布段的相对峰值较其他工艺出水低,表明经过了混凝、高效澄清和臭氧生物活性炭处理,相对分子质量大的有机物得到了一定程度的去除,而相对分子质量中、小的有机物的去除效果不如相对分子质量大的.

图 3 为黄浦江水的 3D-EEMs 图. 图中有 3 个明显的荧光峰:两个位置($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)分别为 230 nm/350 nm 和 280 nm/320 nm 的 T 峰(类蛋白区和类微生物代谢产物区)和一个 240 nm/450 nm 的 A 峰(紫外腐殖质区),图中数字为峰高值. 表明黄浦江水中含有大量的类蛋白及类腐植酸溶解性有机物. 在地表水的荧

光光谱分析中,一般认为其中的类蛋白质荧光峰应低于腐殖质类物质的荧光峰,因此出现较高的 T 峰也表明受测水源存在较高的污染^[10].

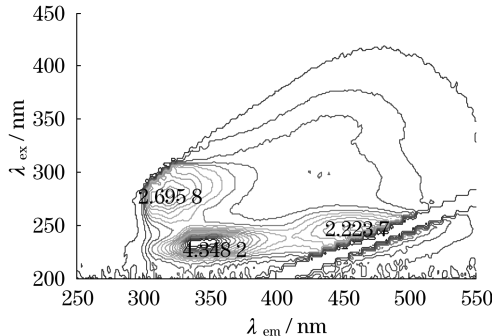


图 3 原水三维荧光光谱
Fig.3 3D-EEMs of raw water

以各水质指标的原水数值为 100%,计算砂滤、后臭氧和 BAC 3 个流程出水水质指标的下降程度. 由表 2 可知,和原水相比,所有指标在不同工艺阶段都有不同程度的去除. ρ_{DOC} , $\rho_{COD_{Mn}}$ 和 $A_{UV_{254}}$ 是目前最为常用的宏观指标,3 者变化规律一致,即常规工艺(混凝、高效澄清和过滤)的去除效果(37.6%~47.1%)明显优于臭氧-生物活性炭工艺(2.9%~17.4%). 凝胶色谱谱图分析的结果与前 3 者的规律仍然一致,3 个相对分子质量对应峰值的去除率表明,常规工艺的去除率(19.7%~40.2%)高于臭氧-生物活性炭(4.1%~18.8%). 三维荧光光谱的规律与其他指标不完全相同,其中反映类腐殖质的 A 峰与 $A_{UV_{254}}$ 的规律类似. 而反映类蛋白质和微生物代谢产物的 T 峰在常规处理中去除率并不高. T 峰有机物来自微生物的生命活动,多属相对分子质量小的有机物且较 A 峰有机物具有更强的亲水性,不易通过混凝去除^[11]. 因此三维荧光光谱可作为水中溶解性有机物的补充指标,更全面反映水中有机物的变化.

表 2 不同工艺各水质指标的去除率
Tab.2 Removal of water quality indicators by different processes

水样	去除率/%								
	ρ_{DOC}	$\rho_{COD_{Mn}}$	$A_{UV_{254}}$	$M_r = 12\ 000$	$M_r = 2\ 500$	$M_r = 300$	T ₁ 峰	T ₂ 峰	A 峰
砂滤出水	37.6	47.1	45.1	40.2	21.8	19.7	14.1	6.3	50.0
后臭氧出水	6.5	1.5	17.4	11.8	18.8	12.2	38.7	35.3	33.4
BAC 出水	2.9	2.9	9.8	4.1	7.7	18.0	26.8	43.6	9.8

2.2 黄浦江原水中卤乙酸前体物的三维荧光光谱分析
2.2.1 单一激发波长下发射光谱随氯化条件的变化
提取激发波长 $\lambda_{ex} = 320\text{ nm}$ 下的发射光谱数据,

归一化及平滑处理后可见:随着反应时间 t 的增加,以及从氯胺消毒改变为自由氯消毒,或者提高自由氯消毒的质量浓度,均使发射光谱(>400 nm 部分)蓝移(波长减小). 这与相关文献结论相似^[12]. 而随着溴离

子质量浓度增加,却使发射光谱(>400 nm 部分)发生红移(波长增大). 绘制不同氯化培养条件下水样在 320 nm 激发波长下的发射光谱如图 4 所示. $\lambda_{\text{ex}} =$

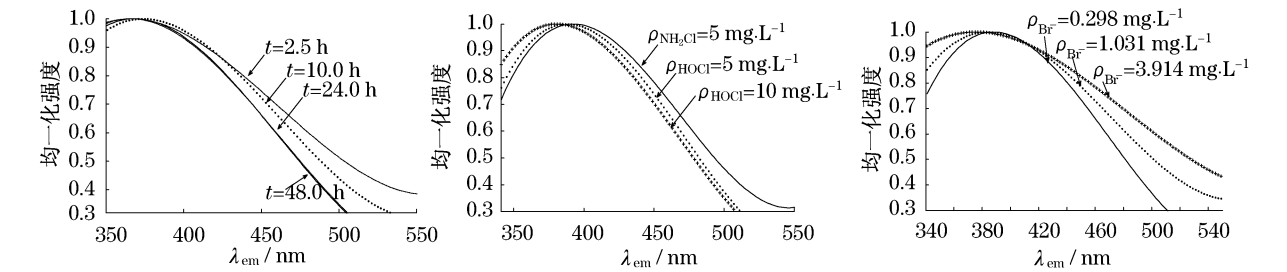
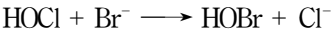


图 4 不同氯化条件均一化发射光谱的影响($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$)

Fig.4 Effects of chlorination conditions on normalized emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$)

在 320 nm 激发波长下,水中>380 nm 的荧光生色基团为可见区类腐殖质,因此蓝移和红移间接反映了水中可见区类腐殖质的相对变化量. 荧光峰的蓝移由 π 电子系统的变化如芳香环的减少等引起^[11]. 由于氯比氯胺具有更高的活性,因此氯化反应时间 t 增加、消毒剂从氯胺到自由氯或自由氯质量浓度的增加,均表示消毒程度增加,可使水中双键或芳香环类物质产生更进一步的破坏,表现为荧光发射光谱发生蓝移. 而加入溴离子以后,溴离子同有机物竞争自由氯,形成自由溴.



$$k = 141 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \tag{1}$$

式中: k 为二级反应速率常数. 一般认为次溴酸的取

320~370 nm 之间的激发光谱均有相似规律,在此不再一一列举.

代活性远高于次氯酸,但氧化性则低于次氯酸. 因此,推测溴离子的加入降低了水中消毒剂的总氧化能力,使得芳香环类物质得以保留. 所以加入溴离子的水样,反应后保留的荧光生色团多于加入低质量浓度溴离子的水样. 因而随加入溴离子质量浓度的增大,荧光光谱发生红移.

2. 2. 2 三维荧光光谱特征值与 HAAs 的相关性

提取 3D-EEMs 矩阵中的特征值,并与 HAAs 进行对比. 由表3可知,随着消毒程度的增加(NH_2Cl 消毒转到 HOCl 消毒、 HOCl 投加量增加和氯化反应时间 t 增加),3 类荧光特征值 $\lambda_{\text{em}0.5}$, F_1 和 $V(V_1 \sim V_5)$ 均逐渐减少,HAAs 的量也逐渐增加. 而溴离子的影响略有不同,3 类荧光特征值均一致表明反应消毒程度降低,

表 3 不同氯化培养水样的三维荧光光谱特征值及 HAAs 生成量

Tab.3 Fluorescence characteristic values of 3D-EEMs and HAAs formation of water samples after chlorination under different conditions

氯化条件	三维荧光光谱的常用特征值							$\rho_{\text{HAAs}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
	$\lambda_{\text{em}0.5}$	F_1	区域面积/(R.U.·nm ²)					
			V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	
$\rho_{\text{Br}^-}=0.298\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	474	0.4585	1210.2	2529.0	1110.7	5051.6	2176.7	136.20
$\rho_{\text{Br}^-}=1.031\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	481	0.5022	1283.2	2561.6	1161.0	5297.1	2491.3	184.30
$\rho_{\text{Br}^-}=3.914\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	492	0.6149	1398.9	2858.8	1482.4	5737.2	3327.0	81.83
$\rho_{\text{Br}^-}=1.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \rho_{\text{NH}_2\text{Cl}}=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	487	0.5563	1505.5	3433.1	2056.0	6481.5	4819.0	29.57
$\rho_{\text{Br}^-}=1.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \rho_{\text{HOCl}}=5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	482	0.5106	1494.0	2932.0	1646.1	6017.8	4007.0	132.74
$\rho_{\text{Br}^-}=1.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \rho_{\text{HOCl}}=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	480	0.5091	1344.9	2784.4	1368.8	5596.2	3006.1	153.55
$\rho_{\text{Br}^-}=1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, t=2.5\text{ h}$	501	0.6304	1646.4	3138.5	2108.8	6520.4	5622.5	124.50
$\rho_{\text{Br}^-}=1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, t=10.0\text{ h}$	471	0.5335	1320.3	2641.9	1209.3	5478.9	2573.2	164.89
$\rho_{\text{Br}^-}=1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, t=24.0\text{ h}$	468	0.5042	1241.5	2515.6	1004.2	5202.0	1928.1	167.98
$\rho_{\text{Br}^-}=1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, t=48.0\text{ h}$	467	0.4537	1131.7	2377.2	862.6	5018.1	1392.8	193.98

注: 基准反应条件为 $\text{pH} = 7.00, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}, t = 48.0 \text{ h}, \rho_{\text{HOCl}} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

HAAs 却先增高后降低. 笔者认为, HAAs 属于相对分子质量小的卤代有机物, 其形成涉及水中复杂有机物的开环、双键断裂和最终卤素的取代反应. 溴离子增加, 水中 HOBr 增加, 有利于取代反应的进行, 但 HOCl 降低使得有机物更不易被破坏, 因此 HAAs 呈现先升后降.

3 类荧光特征值的降低反映了氯与有机物反应的持续进行. $\lambda_{em\ 0.5}$ 和 F_1 主要反映腐殖质类有机物的变化($\lambda_{ex} = 320\text{ nm}$). $V_1 \sim V_5$ 则表示水中所有荧光有机物(CDOM)的变化, 不同指标的变化速率则体现了氯与不同有机物之间的反应速率. 表 3 中 $V_1 \sim V_5$ 均随消毒程度增加而降低, 说明氯与水中的不同有机物都发生了反应. V_5 的变化幅度最大, V_3 次之, V_1, V_2, V_4 的较小, 这表明氯更易与水中类腐殖质类/类富里酸有机物发生反应, 而与类蛋白质、微生物代谢产物的反应活性相对较低. 上述结论是与 3 个主峰峰高的变化一致的.

3 结论

(1) 三维荧光光谱(3D-EEMs)中类腐殖质的 A 峰变化与 ρ_{DOC} , $\rho_{COD_{Mn}}$ 和 $A_{UV_{254}}$ 传统指标相似, 而反映类蛋白质和微生物代谢产物的 T 峰的变化则有所不同.

(2) 黄浦江水中卤乙酸前体物和多个 3D-EEMs 特征指标存在相关性. 氯化过程中 $\lambda_{em\ 0.5}$, F_1 和区域荧光体积($V_1 \sim V_5$)三类特征值的变化速率可反映有机物不同组分与消毒剂的反应活性. 本文结果为卤乙酸前体物研究提供一种新思路.

(3) 三维荧光光谱测定简便、快速, 易实现在线监测, 是表征地表水中有机物特性的一种新方法.

参考文献:

- [1] 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]. *Mutat Research*, 2007, 636(1/3): 178.
- [2] Roccaro P, Mancini G, Vagliasindi F G A. Water intended for human consumption—part I: compliance with European water quality standards[J]. *Desalination*, 2005, 176(1/3): 1.
- [3] Kitist M, Karanfil T, Kilduff J M, et al. The reactivity of natural organic matter to disinfection byproducts formation and its relation to specific ultraviolet absorbance[J]. *Water Sci Technol*, 2001, 43(2): 9.
- [4] Roccaro P, Chang H S, Vagliasindi F G A, et al. Differential absorbance study of effects of temperature on chlorine consumption and formation of disinfection by-products in chlorinated water[J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1879.
- [5] Paolo R, Federico G V A. Differential vs absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: comparison and applicability[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 744.
- [6] Baker A. Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter[J]. *Hydrological Processes*, 2002, 16(16): 3203.
- [7] Lawetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the raman scatter peak of water [J]. *Society for Applied Spectroscopy*, 2009, 63(8): 936.
- [8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5701.
- [9] 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 上海源水中 DOM 的分子质量及去除特性[J]. *中国给水排水*, 2001, 17(12): 13.
GAO Naiyun, LI Fusheng, TANG Qianjin, et al. Molecular weight distribution and removal of DOM in Shanghai city's drinking water sources[J]. *China Water and Wastewater*, 2001, 17(12): 13.
- [10] 欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 城市水体有机污染类型的三维荧光光谱分析法[J]. *水资源保护*, 2007, 23(3): 56.
OUYANG Erming, ZHANG Xihui, WANG Wei. Three dimensional fluorescence spectroscopy in the analysis of organic pollution type of urban waters[J]. *Water Resources Protection*, 2007, 23(3): 56.
- [11] Gone D L, Seidel J L, Batiot C, et al. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 693.
- [12] Roccaro P, Vagliasindi F G A, Korshin G V. Changes in NOM fluorescence caused by chlorination and their associations with disinfection by-products formation[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(3): 724.
- [1] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging