

不同消毒剂作用于富里酸生成羰基类化合物情况

仲 鑫¹, 于水利², 崔崇威³

(1. 绍兴文理学院 生命科学院, 浙江 绍兴 312000; 2. 同济大学 环境科学与工程
学院, 上海 200092; 3. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 在自行建立的羰基类化合物检测方法基础之上,以富里酸为模型物,考察不同消毒剂(臭氧、氯胺、二氧化氯、紫外、臭氧/紫外、臭氧/过氧化氢)作用于富里酸生成羰基类化合物的情况。结果表明:不同消毒剂作用于富里酸均生成一定量的羰基类化合物,主要有甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、乙酸、富马酸、原儿茶酸、苯甲酸、3-羟基苯甲酸、*o*-硝基苯甲酸。芳香类有机酸可能是富里酸氧化的主要产物。具有选择性的强氧化剂臭氧可以进一步与化学性质活泼的芳香羧酸反应,生成小分子醛和酸。在水处理过程中,羰基类化合物将成为消毒副产物新的前体物质。

关键词: 消毒剂; 富里酸; 羰基类化合物; 醛; 羧酸

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0032-07

Formation of Carbonyl Compounds in Reaction of Fulvic Acid with Different Disinfectants

ZHONG Xin¹, YU Shui-li², CUI Chong-wei³

(1. School of Life Sciences, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Based on a newly developed detection method of carbonyl compounds, fulvic acid was used as a model compound to study the formation of carbonyl compounds with different disinfectants(O_3 , NH_2Cl , ClO_2 , UV, O_3/UV , and O_3/H_2O_2). The results showed that formaldehyde, acetaldehyde, propaldehyde, butyraldehyde, glyoxal, methylglyoxal, formic, acetic, fumaric, protocatechuic, benzoic, 3-hydroxybenzoic, and *o*-nitrobenzoic acids were predominant carbonyl compounds. Aromatic carboxylic acids were possibly the main oxidation by-products of fulvic acid. Ozone could further react with aromatic carboxylic acids to generate low molecular weight aldehydes and carboxylic acids. In the process of water treatment, carbonyl compounds will become new precursors of disinfection by-products.

Key words: disinfectant; fulvic acid; carbonyl compounds; aldehydes; carboxylic acids

在水处理过程中,腐殖质是一些天然大分子有机物自然降解生成的黄褐色物质。腐殖质一般分为3个部分:腐殖酸(HA)、富里酸(FA)和胡敏素^[1]。

大量研究表明,腐殖质是消毒副产物(DBPs)的主要前体物质^[2-5]。与腐殖酸相比,富里酸既溶于碱溶液又溶于酸溶液,且其分子质量小于腐殖酸,流动性

强。目前,常规的水处理工艺很难将 DBPs 前体物质完全去除。在对东太湖微污染水源水的研究中发现,砂滤出水中仍存在一定量的 FA^[6]。

由于氯消毒效果较好、成本低、方便使用、易于管理,所以我国大部分水厂仍采用氯消毒,但随着氯化消毒产生的致癌 DBPs 越来越被人们重视,氯胺(NH₂Cl)、二氧化氯(ClO₂)、臭氧(O₃)、紫外线(UV)、高级氧化(AOPs)等成为了主要的替代消毒方式,主要是降低氯的投加或提高消毒剂的氧化性,从而降低 DBPs 的生成。其中,O₃ 消毒研究较为成熟且实际应用效果好。但在大规模 O₃ 投入饮用水处理后,生成了大量可被生物利用的有机碳(AOC),从而导致分散系统中微生物再生,由此引发了对羰基类化合物的研究^[7]。Serrano^[8]和 Papageorgiou^[9]等分别对采用 O₃ 和 NH₂Cl 消毒的饮用水厂进行了为期 1 年的监测,在各工艺单元出水中均检测到一定量的羰基类化合物。Dabrowska^[10]、Ivancev-Tumbas^[11]等采用 ClO₂ 消毒,发现 ClO₂ 主要与 DOM 的芳香环发生反应生成羰基类化合物。在笔者以前的研究中发现,这些羰基类化合物将成为 DBPs 新的前体物质,且转化生成 DBPs 的活性较高^[6]。但由于缺乏标准的羰基类化合物检测方法,国内外对于羰基类化合物的生成种类研究并不全面,对其生成机制研究也并不深入。因此,全面了解不同消毒剂生成羰基类化合物的种类及浓度变得尤为重要。基于此,笔者在自行建立羰基类化合物的检测方法基础之上,从东太湖地区微污染水源水砂滤出水中检测到 FA 这一实际情况出发,全面了解常见替代消毒剂(O₃、NH₂Cl、ClO₂、UV、O₃/UV、O₃/H₂O₂)生成羰基类化合物的种类及浓度,这对于控制饮用水处理过程中 DBPs 的生成具有一定的参考价值。

1 试验部分

1.1 试剂与水样

试剂:FA、醛类物质混标、五氟苯盐酸羟胺(PFBHA)、原儿茶酸、富马酸、苯甲酸、1,2-邻苯二甲酸、3-羟基苯甲酸、*o*-硝基苯甲酸、甲酸、乙酸均为标准品;H₃PO₄、KH₂PO₄(纯度大于 99.5%)、HCl、H₂SO₄、NaClO、NaOH、NaNO₂、Na₂S₂O₄、NH₄Cl 均为优级纯;正己烷、乙腈、甲醇为色谱纯;Lichrolut EN 填料(粒径为 40~120 μm),美国 Merck 公司;ENVi-18 填料(粒径为 45 μm),美国 Supelo 公司。

水样:称取一定量的商品 FA,溶于纯水定容,配成浓度为 1.0 g/L 的母液,搅拌 24 h,待用。模拟水样中 FA 浓度为 20 mg/L。

试验采用 Millipore Milli-Q 纯水系统制备纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器设备

COM-AD-01 型臭氧发生器;Waters H-class 型超高效液相色谱仪,ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(1.7 μm, 2.1 mm×50 mm);GC/ECD, DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);ICS-2100 型离子色谱仪,AS-19 分析柱(4 mm×250 mm),AS-19 保护柱(4 mm×50 mm);FE20 型 pH 计;AL104 型分析天平;CNW 固相萃取装置(SPE);UV-1800 型紫外分光光度计;HJ-6 型磁力搅拌器;SHJ-1 型恒温水浴锅。

1.3 试验过程

在试验前预先计算好消毒剂投加量,其中 O₃ 以臭氧水的形式加入,以便准确控制 O₃ 投加量。FA 消毒试验在一系列 500 mL 蓝盖瓶中进行,并不断进行搅拌。根据试验安排定时从瓶中取样,经 NH₂Cl、ClO₂ 消毒的样品加入一定量的 Na₂S₂O₃ 进行淬灭,而经 O₃、AOPs 消毒的样品加入 NaNO₂(7 g/L)进行淬灭,随后进行羰基类化合物检测。

1.4 检测方法

① 纯水中 O₃ 浓度

采用分光光度法测定纯水中 O₃ 浓度,试验中直接用紫外吸收法测定在 258 nm 处的吸光度,计算公式如下:

$$C_{O_3} = (A_0 - A_1) \times 48 \times 10^3 / (\varepsilon \times L) \quad (1)$$

式中: C_{O_3} 为臭氧浓度,mg/L; A_0 、 A_1 分别为加入臭氧前后溶液的吸光度值; 48×10^3 为 O₃ 的摩尔质量,mg/mol; ε 为 O₃ 摩尔吸光度值,L/(mol·cm); L 为光程(比色皿厚度),cm。

② 醛酮类物质

主要根据 EPA 556 方法检测,在试验过程中对反应条件进行了适当调整,能够同时检测 15 种醛酮(甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、环己酮、丁烯醛、苯甲醛、乙二醛和甲基乙二醛)。

水样前处理:取 20 mL 水样,用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 pH 值约为 4,加入 1 mL 的 PFBHA(1 mg/L)摇匀,在(35±2)℃下加热 2 h 后,

加入 50 μL 浓 H_2SO_4 使反应停止,用 4 mL 正己烷进行萃取,用 3 mL 的 Na_2SO_4 (0.2 mol/L) 洗有机相,随后吸取 1 mL 有机相进行 GC/ECD 检测。

GC/ECD 检测条件:安捷伦 6890, DB-5 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 采用 split 模式, 进样量为 2 μL , 高纯氮气作载气和尾吹气。初始柱温为 90 $^{\circ}\text{C}$, 先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ 。进样口温度和检测器温度分别为 230 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

③ 小分子有机酸

水样经 0.22 μm 滤膜过滤后,采用 ICS-2100 离子色谱检测甲酸、乙酸,检测条件为 AS19 分析柱、AG19 保护柱,进样量为 500 μL , 温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 采用 KOH 洗脱,洗脱条件:0 ~ 10 min 采用 10 mmol/L 的 KOH 淋洗,10 ~ 40 min 采用 58 mmol/L 的 KOH 淋洗,流速为 1.0 mL/L。

④ 芳香类有机酸 (ACAs) [12]

水样前处理:水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,用 1 mL 的 HCl (0.5 mol/L) 调节 100 mL 样品的 pH 值 < 1.3,使样品溶液中的 ACAs 保持分子状态。自行填装固相萃取柱,装入 80 mg 的 Lichrolut EN/ENVI-18 填料(二者配比为 1 : 1),用 1 mL 甲醇-乙腈 (1 : 1) 和 1 mL 超纯水进行活化,以 1.3 mL/min 的流速进行固相萃取,随后用 1 mL 甲醇洗脱富集的填料,供 UPLC 检测。

UPLC 检测条件:色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18,柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$,检测波长为 210 nm,流速为 0.2 mL/min,进样量为 10 μL ,采用 20 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液 (H_3PO_4 调节 pH 值为 2.10) : 纯水 : 乙腈 = 5 : 75 : 20 等梯度淋洗。

2 结果与讨论

2.1 O_3 消毒

FA 与 O_3 (1 mg/L) 接触不同时间 (1、2、5、10、20、30 min) 后羰基类化合物的生成情况如图 1 所示。可知, O_3 氧化 FA 生成的羰基类化合物主要有甲醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸、原儿茶酸、苯甲酸、3-羟基苯甲酸等,浓度变化区间分别在 35.47 ~ 170.2、20.4 ~ 55.1、15.6 ~ 38.7、116.2 ~ 285.95 ~ 226.8、15 ~ 63.73、24.09 ~ 97.8、4.78 ~ 9.41 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。 O_3 氧化 FA 生成的羰基类化合物的种类与东太湖地区饮用水源深度处理工艺中检测到的羰基类化合物的种类一致 [6]。此外,在自行建立

ACAs 检测方法的基础之上,除小分子醛、酸外,还可以了解 ACAs 的生成情况,从而进一步了解 NOM 的降解机制 [6]。

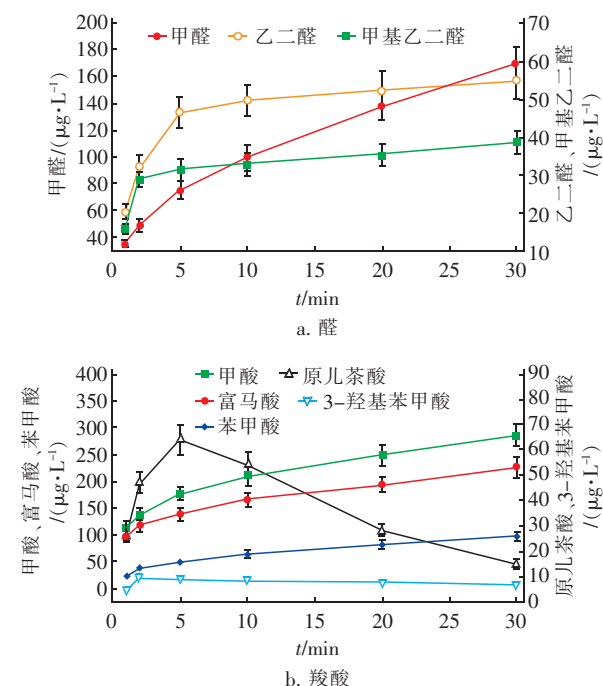


图1 O_3 与 FA 反应不同时间后羰基类化合物的生成情况

Fig.1 Generation of carbonyl compounds during FA ozonation for different times

除原儿茶酸和 3-羟基苯甲酸外,其他醛类和羧酸类副产物生成量均随着与 O_3 接触时间的延长而逐渐增加,尤其是甲醛。研究表明,天然有机物 (NOM) 的种类与分子结构影响甲醛的生成量,如单烯烃上 α -C 连接的基团对甲醛的生成影响很大 [13]。羰基类物质浓度提高究其原因主要有以下几点:①醛类物质易被 O_3 或 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成对应的羧酸;②通过 O_3 氧化作用断裂不饱和键、使芳香类物质开环,同时氧化或去除烷基官能团使其转化生成醛或酸;③醛类物质被氧化的速率通常低于其生成速率。此外,一般短链脂肪酸类物质对于 O_3 是惰性的,因此醛类和羧酸类副产物在溶液中得到积累。

值得一提的是,在 O_3 与 FA 刚开始反应时,生成的原儿茶酸和 3-羟基苯甲酸浓度分别约为 65 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{L}$,随后浓度迅速下降。究其原因主要是: O_3 是一种具有选择性的强氧化剂,含有活性官能团 (如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、不饱和双键等) 的物质能够被 O_3 直接氧化降解 [14-15]。Vincenti 等 [16] 在亚特兰大某水厂也观察到这一现象,在 O_3 与 NOM 刚接

触反应时,一些 ACAs 生成,但是随着反应时间的延长,ACAs 浓度逐渐降低。有研究表明,这些中间产物可能与 O_3 直接反应生成 H_2O_2 ,造成 $\cdot OH$ 浓度升高,从而使得这些中间产物进一步被矿化^[17]。

O_3 与 FA 短间接接触,ACAs 浓度显著升高,从这一现象可以看出,FA 的分子结构被 O_3 较大幅度地破坏,含有苯环结构的羧酸——原儿茶酸、苯甲酸、3-羟基苯甲酸等从 FA 分子结构上脱落下来,由此推断,ACAs 可能是 FA 臭氧氧化的主要副产物^[6]。同时,由于 O_3 的选择氧化性,ACAs 性质活泼、含有多个活性位点,可以进一步与 O_3 发生开环反应,生成了含双键结构的富马酸、甲酸等小分子有机酸。

2.2 NH_2Cl 消毒

NH_2Cl 消毒法指的是氯和氨反应生成 NH_2Cl 、 $NHCl_2$ 、 NCl_3 ,以完成氧化和消毒的方法,起主要作用的是 NH_2Cl 和 $NHCl_2$,较之氯消毒可减少 DBPs 的生成。试验中 NH_2Cl 按 $NaClO$ 和 NH_4Cl 浓度比(以氯和氨氮的浓度计)为 3:1,在 pH 值=8.13 的磷酸盐缓冲液中配制,混合 30 min 后使用,现用现配^[18]。 NH_2Cl (1 mg/L)与 FA 反应不同时间(1、2、4、8、12 h)后,用 $Na_2S_2O_3$ 进行淬灭,考察羰基类化合物的生成情况。试验结果表明, NH_2Cl 氧化 FA 生成的羰基类化合物有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、乙酸、富马酸和 *o*-硝基苯甲酸。随着反应时间的延长,羰基类化合物的生成量不断提高。但与 O_3 氧化 FA 相比, NH_2Cl 氧化 FA 生成的羰基类化合物种类显著减少,当反应 12 h 时,上述物质生成量分别为 3.72、3.44、17.9、32.01、57.3、80、191、65.98 $\mu g/L$ 。与 O_3 氧化 FA 不同的是, NH_2Cl 氧化 FA 并没有检测到含羟基官能团的芳香酸,但检测到含氮的 *o*-硝基苯甲酸生成,说明 NH_2Cl 氧化开环的反应路径与 O_3 不同。

2.3 ClO_2 消毒

ClO_2 易溶于水,溶解度约为氯的 5 倍,在室温及 4 kPa 分压下溶解度为 2.9 g/L。与氯不同, ClO_2 在水中几乎完全以单体游离基形式存在,不易发生水解反应^[10]。 ClO_2 与水中有机物的反应比较复杂,主要发生氧化反应,不会发生取代与加成反应。试验中 ClO_2 由溶解一定质量的二氧化氯泡腾片制得。 ClO_2 (1 mg/L)与 FA 反应不同时间(1、2、4、8、12 h)后用 $Na_2S_2O_3$ 进行淬灭,考察羰基类化合物的生成

情况。结果表明, ClO_2 氧化 FA 生成的羰基类化合物有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、乙酸、富马酸、3-羟基苯甲酸和 1,2-邻苯二甲酸。随着反应时间的延长,羰基类化合物的生成量不断提高。与 NH_2Cl (1.13 eV)相比, ClO_2 (1.73 eV)氧化能力较强,生成的羰基类化合物浓度较高。此外, ClO_2 氧化还生成少量的原儿茶酸和 3-羟基苯甲酸。但是与 O_3 氧化 FA 相比, ClO_2 氧化 FA 生成的羰基类化合物种类显著减少,当反应 12 h 时,上述物质生成量分别为 11.2、9.7、28.5、40.02、82.62、101、222.59、8.4、7.32 $\mu g/L$,这一结果与其他研究结果相一致。Ivancev-Tumbas 等^[11]研究表明,甲醛、乙醛、乙二醛和甲基乙二醛是 ClO_2 氧化 NOM 的主要副产物。Dabrowska 等^[10]对不同水源进行 ClO_2 消毒,发现甲醛、乙醛、乙二醛和甲基乙二醛是 ClO_2 消毒的主要副产物,且其浓度随 ClO_2 量的增加而升高。 ClO_2 与 HA 反应主要生成苯多羧酸、二元脂肪酸、羧苯基二羟乙酸、一元脂肪酸 4 类氧化产物,它们的致突变性比较低^[19-20]。由此说明,羧酸和醛类物质是 ClO_2 与 NOM 反应的主要副产物。

2.4 UV 消毒

UV 消毒的优点是可杀灭多数囊性、细菌性和病毒性微生物污染物,且消毒后水中不增加任何化学物质,也不产生任何新的化学合成物,更不会去除有益的矿物质^[21]。试验采用 10 W 紫外灯(18 cm × 1 cm)照射 FA 溶液不同时间(10、20、30、60、90、120、180 min),并不断搅拌,羰基类化合物的生成情况如图 2 所示。可以看出,UV 照射 FA 生成的羰基类化合物有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、丙醛、丁醛、甲酸、富马酸和苯甲酸。随着照射时间的延长,羰基类化合物的生成量不断提高。丙醛和丁醛在 UV 照射 90 min 后生成。FA 组成复杂,在水中既可以作为 $\cdot OH$ 反应的促发物质,也可以作为 $\cdot OH$ 反应的终结物质。除受照射时间、强度的影响外,羰基类化合物生成量还与溶液温度有关,随 UV 照射时间的延长,溶液温度逐渐升高,加快了 FA 氧化分解速率,从而提高了羰基类化合物的生成速率。当 UV 照射 60 min 后,甲醛、乙醛生成量开始显著提高,此时溶液温度升高。但在实际水处理中,UV 作用时间较短,通常在 30 min 内,且水处理量较大,由照射所产生的热量可以忽略。在考虑照射产生热量的情况下,UV(10 W)照射 30 min 时,甲醛、乙醛、乙

二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸和苯甲酸浓度分别为 58.94、16.97、18.76、7.47、228.91、129.04、84.41 $\mu\text{g/L}$ 。与 O_3 氧化富里酸 30 min 相比,羰基类化合物生成浓度相对较低。

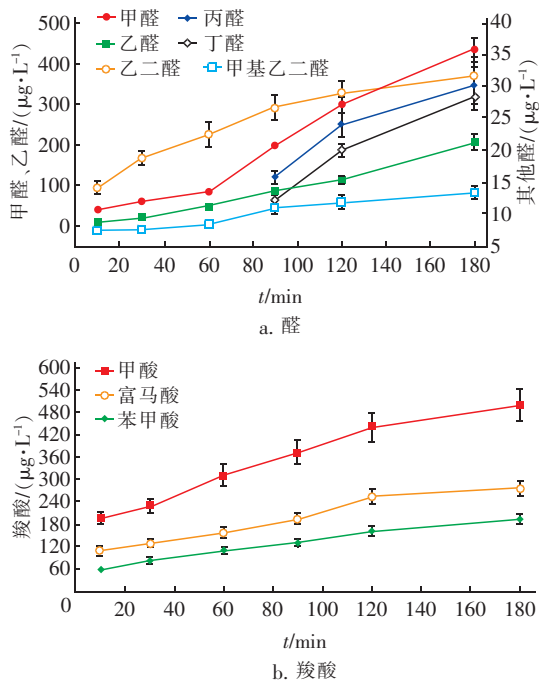


图2 UV照射FA不同时间后羰基类化合物的生成情况
Fig.2 Generation of carbonyl compounds after UV irradiation of FA for different times

2.5 O_3/UV 消毒

在 10 W 紫外灯 ($18\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 照射下, O_3 (1 mg/L) 与 FA 溶液反应不同时间 (1、2、5、10、20、30 min) 后, 羰基类化合物的生成情况如图 3 所示。可以看出, O_3/UV 联合作用于 FA 生成的羰基类化合物有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸和苯甲酸。随着反应时间的延长, 甲醛生成量不断提高, 羧酸类物质增长缓慢, 乙二醛、甲基乙二醛的生成量几乎保持稳定。

有研究表明, 在 O_3/UV 工艺降解有机物的过程中, 可能会产生 H_2O_2 副产物, 形成 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解体系, 促进有机物的降解^[22]。羰基类化合物浓度在氧化生成与矿化分解之间达到平衡。与上述 O_3 、UV 单独作用于 FA 相比, O_3/UV 联合作用生成羰基类化合物的种类及生成量均较少。在 O_3/UV (10 W) 反应 30 min 时, 甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸和苯甲酸浓度分别为 127.3、5.23、22.8、9.38、304.22、290.24、161 $\mu\text{g/L}$ 。

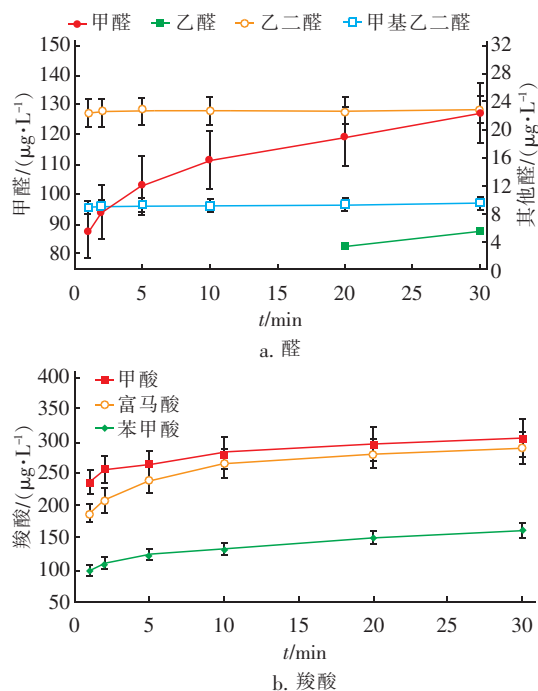


图3 O_3/UV 与FA反应不同时间后羰基类化合物的生成情况
Fig.3 Generation of carbonyl compounds during reaction of O_3/UV and FA for different times

2.6 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 消毒

O_3 (1 mg/L) 与 H_2O_2 投加量为 1 : 1, 与溶液接触 1、2、5、10、20、30 min 后, 考察羰基类化合物的生成情况。结果表明, FA 经 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化生成的羰基类化合物主要有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、乙酸、富马酸、苯甲酸、原儿茶酸和 3-羟基苯甲酸。随反应时间的延长, 甲醛生成量不断提高, 其他羰基类物质在 5 ~ 10 min 达到最大值, 随后又不同程度下降。与 O_3 单独氧化 FA 相比, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 消毒时小分子羰基类化合物浓度显著减少。分析可能是由于 H_2O_2 提前加入, 提高了溶液中初始 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 使得反应系统选择性降低、矿化能力提高, 造成小分子羰基类化合物浓度降低。此外, 这些羰基类中间产物也可能与 O_3 直接反应生成 H_2O_2 , 进一步增加了 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 使得羰基类化合物矿化, 这一现象在 O_3 单独氧化 FA 研究中也曾观察到。

3 结论

① O_3 氧化 FA 生成一定浓度的羰基类化合物, 主要有甲醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸、原儿茶酸、苯甲酸、3-羟基苯甲酸。 O_3 与 FA 短间接接触, ACAs 浓度显著升高, 由此推断, ACAs 可能是 FA 臭氧氧化的主要副产物。

② 与 O_3 氧化 FA 相比, NH_2Cl 、 ClO_2 氧化 FA 生成的羰基类化合物种类较少、浓度相对较低。 NH_2Cl 氧化 FA 并没有检测到含羟基官能团的 ACAs 生成,但检测到含氮的 *o*-硝基苯甲酸生成。

③ O_3 /UV 联合作用 FA 生成的羰基类化合物主要有甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛、甲酸、富马酸和苯甲酸。随着反应时间的延长,甲醛生成量不断提高,羧酸类物质缓慢增长,乙二醛、甲基乙二醛的生成量几乎保持稳定,羰基类化合物浓度在氧化生成与矿化分解之间达到平衡,与 O_3 单独作用于 FA 生成的羰基类化合物变化趋势相一致。

④ O_3/H_2O_2 氧化 FA 生成的羰基类化合物种类与 O_3 单独作用于 FA 相一致。随着反应时间的延长,甲醛和甲酸生成量不断提高,其他羰基类化合物在反应 5 ~ 10 min 时达到最大值,随后又不同程度地降低。

⑤ 与 O_3 、UV 单独作用于 FA 相比, O_3 /UV、 O_3/H_2O_2 联合作用生成羰基类化合物的种类及生成量均较少;与弱氧化性的 NH_2Cl 和 ClO_2 相比, O_3 /UV、 O_3/H_2O_2 提高了溶液中 $\cdot OH$ 的浓度,使得反应系统选择性降低、矿化能力提高,加快了反应速率,羰基类化合物进一步被矿化去除。

参考文献:

- [1] 傅剑锋,季民,金洛楠,等. TiO_2 光催化降解水中天然有机物富里酸的动力学模型[J]. 化工学报,2005,56(6):1009-1014.
Fu Jianfeng, Ji Min, Jin Luonan, *et al.* Kinetic model for fulvic acid degradation by TiO_2 -photocatalysis in water [J]. CIESC Journal, 2005, 56(6): 1009-1014 (in Chinese).
- [2] Yang X, Peng J F, Chen B Y, *et al.* Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection byproduct formation during subsequent chlorination and chloramination [J]. J Hazard Mater, 2012, 239/240: 348-354.
- [3] Tubic A, Agbaba J, Dalmacija B, *et al.* Removal of natural organic matter from groundwater using advanced oxidation processes at a pilot scale drinking water treatment plant in the Central Banat Region (Serbia) [J]. Ozone: Science & Engineering, 2011, 33: 267-278.
- [4] 张永吉,武道吉,周玲玲,等. 腐殖酸特性及其对三卤甲烷形成的影响[J]. 中国给水排水,2005,21(1): 14-17.
- [5] Zhang Yongji, Wu Daoji, Zhou Lingling, *et al.* Characteristics of humic acid and its influence on trihalomethane formation [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(1): 14-17 (in Chinese).
肖洁雯. 三种消毒剂对消毒副产物的影响研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
Xiao Jiewen. Disinfection By-products Formation from Three Kinds of Disinfectants [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [6] Zhong X, Cui C W, Yu S L. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation-chlorination of fulvic acid [J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24(7): 6472-6480.
- [7] Price M L, Bailey R W, Enos A K, *et al.* Evaluation of ozone/biological treatment for disinfection byproducts control and biologically stable water [J]. Ozone: Science & Engineering, 1993, 15: 95-130.
- [8] Serrano M, Montesinos I, Cardador M J, *et al.* Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant [J]. Sci Total Environ, 2015, 517: 246-258.
- [9] Papageorgiou A, Voutsas D, Papadakis N. Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant [J]. Sci Total Environ, 2014, 481: 392-400.
- [10] Dabrowska A, Swietlik J, Nawrocki J. Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection [J]. Water Res, 2003, 37(5): 1161-1169.
- [11] Ivancev-Tumbas I, Dalmacija B. Effects of coagulation progresses on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents [J]. Water Res, 2001, 35(16): 3950-3958.
- [12] 仲鑫,于水利,崔崇威. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中9种苯环类有机酸[J]. 中国给水排水, 2016, 32(18): 107-112.
Zhong Xin, Yu Shuili, Cui Chongwei. Determination of benzenoid acids in water by solid-phase extraction/ultra-high performance liquid chromatography [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(18): 107-112 (in Chinese).
- [13] 胡翔,李进,皮运正,等. 臭氧氧化产物甲醛的产生机理研究[J]. 环境科学学报,2007,27(4): 643-647.
Hu Xiang, Li Jin, Pi Yunzheng, *et al.* Mechanism of the formation of formaldehyde during ozonation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4): 643-647 (in Chinese).

- Chinese).
- [14] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Res*, 2003, 37(7): 1443–1467.
- [15] Hu R K, Zhang L F, Hu J Y. Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 394–404.
- [16] Vincenti M, Fasano F, Valsania M C, *et al.* Application of the novel 5-chloro-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluoro-1-pentyl chloroformate derivatizing agent for the direct determination of highly polar water disinfection byproducts [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(1): 43–54.
- [17] Pi Y Z, Schumacher J, Jekel M. Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes [J]. *Water Res*, 2005, 39(1): 83–88.
- [18] 焦中志, 陈忠林, 刘丽君, 等. 氯胺消毒对卤乙酸类消毒副产物的控制研究 [J]. *给水排水*, 2005, 31(6): 35–37.
- Jiao Zhongzhi, Chen Zhonglin, Liu Lijun, *et al.* Research on control of disinfection by-products haloacetic acids in monochloramine disinfection [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2005, 31(6): 35–37 (in Chinese).
- [19] Lindgren B O, Nilsson T, Husebye S, *et al.* Preparation of carboxylic acids from aldehydes (including hydroxylated benzaldehydes) by oxidation with chlorite [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1973, 27: 888–890.
- [20] Glaze W H, McGuire M J. Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply [J]. *J AWWA*, 1990, 82(5): 79–84.
- [21] 韩琦. 二氧化钛光催化抑制 UV-氯消毒工艺中 THMs 生成的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2015.
- Han Qi. The Research of Controlling Disinfection By-products by Adding TiO₂ in UV-chlorination Integrated Process [D]. Jinan: Shandong University, 2015 (in Chinese).
- [22] 王梓. 催化臭氧化水中有机物机理研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- Wang Zi. Study on the Mechanism of General Catalytic Ozonation of Organic Compounds [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2008 (in Chinese).



作者简介: 仲鑫(1986–), 女, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 讲师, 主要研究方向为臭氧高级氧化、纳米材料制备、重金属吸附。

E-mail: zhongxinmagic@163.com

收稿日期: 2019-07-12

全面推进水生态环境保护和修复
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园