

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.006

水中腐殖酸氯化生成卤代苯醌类消毒副产物的特性

潘章斌^{1,2}, 张英芹^{3,4}, 孙韶华², 张克峰⁴, 贾瑞宝², 侯立安¹,
蔺爱国¹

(1. 中国石油大学<华东> 化学化工学院, 山东 青岛 266580; 2. 山东省城市供排水水质
监测中心, 山东 济南 250101; 3. 山东省建筑设计研究院有限公司, 山东 济南 250001;
4. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250100)

摘要: 采用腐殖酸配水,研究了氯化消毒过程中二氯对苯醌(DCBQ)、二溴对苯醌(DBBQ)、2,3-二溴-5,6-二甲基对苯醌(DBDMBQ)、四溴对苯醌(TBBQ)等卤代苯醌(HBQs)类消毒副产物的生成特性和影响因素。结果表明,腐殖酸氯化生成DCBQ和DBBQ的产率高于DBDMBQ和TBBQ。随着反应时间的增加,4种HBQs的生成量均呈现先快速升高之后保持稳定并稍有下降的趋势;随着温度的升高,HBQs的生成量呈增加趋势;弱酸性条件有利于HBQs的生成;在有效氯投加量为3~30 mg/L范围内,DCBQ与DBBQ的生成量随加氯量的增加而增加,TBBQ与DBDMBQ的生成量随加氯量的增加先增加后减少;随着DOC浓度的增加,HBQs的生成量逐渐增加,其中分子质量<1 ku组分的单位质量有机物HBQs生成势最高。

关键词: 氯化消毒; 腐殖酸; 消毒副产物; 卤代苯醌

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0043-08

Characteristics of Halogenated Benzoquinone Disinfection By-products Generated by Chlorination of Humic Acid in Water

PAN Zhang-bin^{1,2}, ZHANG Ying-qin^{3,4}, SUN Shao-hua², ZHANG Ke-feng⁴,
JIA Rui-bao², HOU Li-an¹, LIN Ai-guo¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum <East China>, Qingdao 266580, China; 2. Urban Water Monitoring Centre of Shandong Province, Jinan 250101, China; 3. Shandong Provincial Architecture Design & Research Institute Co. Ltd., Jinan 250001, China; 4. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250100, China)

Abstract: The characteristics and influencing factors of halogenated benzoquinones (HBQs) disinfection by-products such as dichloro-*p*-benzoquinone (DCBQ), dibromo-*p*-benzoquinone (DBBQ), 2,3-dibromo-5,6-dimethyl-*p*-benzoquinone (DBDMBQ) and tetrabromo-*p*-benzoquinone (TBBQ) generated in chlorination disinfection of humic acid were investigated. The yields of DCBQ and DBBQ from humic acid chlorination were higher than those of DBDMBQ and TBBQ. With the increase of reaction time, the

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07501003); 2020年山东省重大科技创新工程项目(2020CXGC011406); 山东省中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZX20203700001642)

通信作者: 蔺爱国 E-mail: linaiguo288@126.com; 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao68@126.com

concentrations of four halogenated HBQs showed a rapid increasing trend at first, then tended to be stable and decreased slightly. With the increase of temperature, the formation of HBQs increased. Weakly acidic conditions were favorable for the formation of HBQs. When the dosage of active chlorine was 3–30 mg/L, the concentrations of DCBQ and DBBQ increased with the increase of chlorine dosage, while the concentrations of TBBQ and DBDMBQ increased first and then gradually decreased. With the increase of DOC concentration, the formation of HBQs gradually increased, and the formation potential of HBQs per unit organic matter with molecular weight less than 1 ku was the highest.

Key words: chlorination disinfection; humic acid; disinfection by-products; halogenated benzoquinones

氯消毒工艺已有上百年历史,是国内应用最广泛的饮用水消毒技术,但是在氯化消毒过程中会产生大量有毒有害的消毒副产物(DBPs),对饮用水安全构成了极大威胁。迄今已被发现证实的消毒副产物达700多种^[1],近10年来在对三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等常规含碳消毒副产物(C-DBPs)研究的基础上,卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)、卤代乙酰胺(HAcAms)、亚硝胺(NAs)等含氮消毒副产物(N-DBPs)、碘代三卤甲烷(I-THMs)等碘代消毒副产物(I-DBPs),以及卤代醛、卤代醌、卤代吡咯等新型DBPs得到了更多的关注^[2]。

卤代苯醌(HBQs)是一类新型未受控DBPs,在消毒后的饮用水和泳池水中被检出^[3-5]。目前,饮用水中已知的HBQs共12种,浓度均为ng/L级^[6],低于THMs和HAAs,但其毒性远高于常规DBPs^[7]。

目前关于水处理中HBQs类氯消毒副产物的研究尚处于初始阶段,大多数都局限于HBQs的监测调研及毒理学评估等方面。近年来,关于HBQs生成特性的相关报道逐渐增多^[8-9],但饮用水源水中天然有机物(NOM)氯化生成HBQs的特性研究甚少。NOM是地表水源水中DBPs的主要前体物,可以分为腐殖质和非腐殖质两部分,通常认为腐殖质与氯反应生成的DBPs更多。腐殖质在自然界中分布广泛,主要由腐殖酸和富里酸组成,是一类分子质量大、结构复杂而且包含多种官能团的混合有机物质。笔者以腐殖酸为前体物,探讨了不同氯消毒工艺条件下HBQs的生成特性,以期为饮用水厂工艺调整优化提供基础数据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用试剂均为分析纯或色谱纯,主要包括

腐殖酸、甲酸、溴化钠、甲醇、次氯酸钠(有效氯为12%),其中次氯酸钠在使用前测定有效氯含量。所有溶液均采用Milli-Q超纯水配制。

1.2 实验仪器

实验用仪器主要包括:总有机碳测定仪、超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪、全自动固相萃取仪、12位氮吹仪、余氯检测仪、Oasis HLB固相萃取柱(6 mL/200 mg)、pH计和分析天平。

1.3 实验方法

1.3.1 氯化反应

用纯水配制腐殖酸溶液,DOC为6 mg/L左右,溴离子浓度为150 $\mu\text{g/L}$,调节pH值,加入一定量氯,于25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内避光培养一段时间。反应结束后,立即加入一定量甲酸淬灭剩余自由氯以终止反应,并稳定保存生成的HBQs,相关研究发现,加入0.25%的甲酸可使水样稳定保存一周左右^[10]。

1.3.2 卤代苯醌生成势(HBQsFP)的测定

首先用稀盐酸或NaOH溶液调节水样pH值至7.0 \pm 0.2,然后加入足量的NaClO溶液(有效氯为20 mg/L),于25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内避光反应48 h,之后立即加入一定量甲酸终止反应,测定水样中HBQs的种类及浓度,每组样品取3个平行样,以检测的平均值作为最终检测结果。

1.3.3 检测分析方法

① 样品前处理

样品收集在棕色瓶中,加入适量甲酸至pH值为2.6~2.8。采用固相萃取法(SPE)进行前处理,以浓缩富集水样中的目标物。加入样品液之前,用含有0.25%甲酸的甲醇溶液活化Oasis HLB固相萃取小柱,再用含有0.25%甲酸的水溶液洗涤小柱两次。上样时,每个样品(500 mL)以8 mL/min流速通

过小柱。上样后,用含有0.25%甲酸的水溶液和含有1%甲酸的甲醇/水(50:50,体积比)溶液淋洗柱子,真空干燥10 min。然后用含有0.25%甲酸的甲醇溶液将萃取柱上的分析物洗脱至收集管中。最后将收集的洗脱液在氮气下缓慢吹至近干,加入1 mL含有0.25%甲酸的水/甲醇(80:20,体积比)溶液溶解残留物,置于进样瓶中,待上机测定。

② 样品检测

采用超高效液相色谱/质谱法检测水样中HBQs的种类及浓度。

色谱条件:Acquity UPLC BEH C18分析柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm);流动相A为含有0.25%甲酸的水溶液,流动相B为含有0.25%甲酸的甲醇溶液;流速为0.4 mL/min;进样体积为10 μL。

质谱条件:电喷雾离子源(ESI),采用负离子扫描方式;多反应监测模式采集。负离子化电压为-4 500 V,脱溶剂温度为350 ℃,气帘气压强为207 kPa(30 psi),喷雾气压强为345 kPa(50 psi),辅助加热气压强为345 kPa(50 psi)。

2 结果与分析

水体中有机物的含量及种类对HBQs的生成具有重要影响,高浓度芳香组分更有利于HBQs的生成,且HBQs对溶液的pH值极为敏感,在酸性条件下较稳定,而在中性和碱性条件下易分解。另外,反应时间、温度、加氯量、溴离子浓度等也是影响HBQs生成的重要因素。采用腐殖酸配水,探究上述因素对氯化过程中4种HBQs生成的影响。

2.1 反应时间的影响

在DOC浓度为6.182 mg/L、加氯量为20 mg/L、Br⁻为150 μg/L、pH值为7.0、温度为25 ℃的条件下,反应时间对HBQs生成量的影响如图1所示。随着反应时间的延长,HBQs的生成量不断增加。前24 h是HBQs快速生成阶段,氯化反应1 h后二氯对苯醌(DCBQ)的生成量为3.67 μg/L,24 h后增至6.31 μg/L,达到了最大生成量的93.6%;之后DCBQ生成量的增长速率变慢,逐渐趋于稳定,48 h后DCBQ生成量达到最大值6.74 μg/L;而后DCBQ生成量略有下降,72 h后为6.69 μg/L。其他3种HBQs,包括二溴对苯醌(DBBQ)、四溴对苯醌(TBBQ)、2,3-二溴-5,6-二甲基对苯醌(DBDMBQ),其生成量随反应时间的变化趋势与DCBQ基本一致,反应24 h后生成

量即可达到最大生成量的95%以上,48 h达到最大生成量,分别为6.22 μg/L、31.66 ng/L、347.81 ng/L,之后生成量基本保持稳定。不同前体物氯化生成的HBQs随反应时间的变化并非完全一致,在苯酚及小球藻氯化生成DCBQ的实验研究中,HBQs生成量分别在反应36 h及24 h后进入平台期^[3,11],但生成量都是在反应的前期快速增加,之后进入平台期浓度保持稳定并稍有下降。

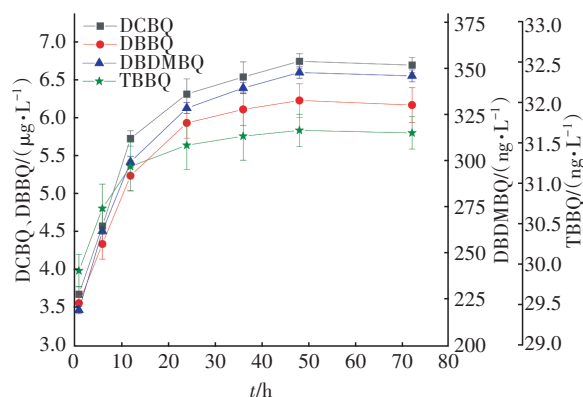


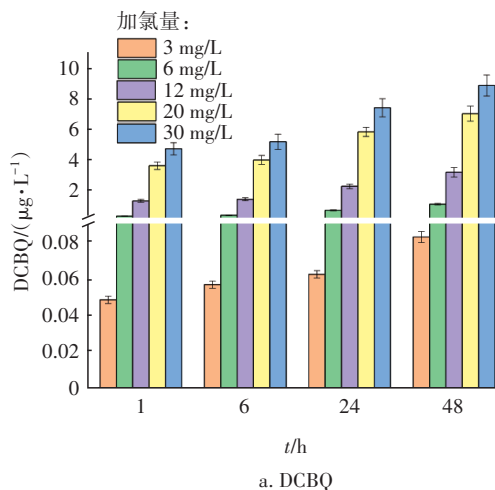
图1 反应时间对HBQs生成的影响

Fig.1 Influence of reaction time on formation of HBQs

NaClO溶液中存在着大量的ClO⁻,ClO⁻发生水解生成HClO,HClO与有机物接触发生取代、氧化等一系列反应生成HBQs^[9]。随着反应时间的延长,HClO和有机物的浓度不断减少,HBQs的生成速率逐渐减慢,且生成的HBQs性质不稳定会发生水解反应,导致HBQs生成量在后期基本保持稳定并略有降低。

2.2 加氯量的影响

在DOC为6.104 mg/L、Br⁻为150 μg/L、温度为25 ℃、pH值为7的条件下,加氯量对HBQs生成量的影响如图2所示。



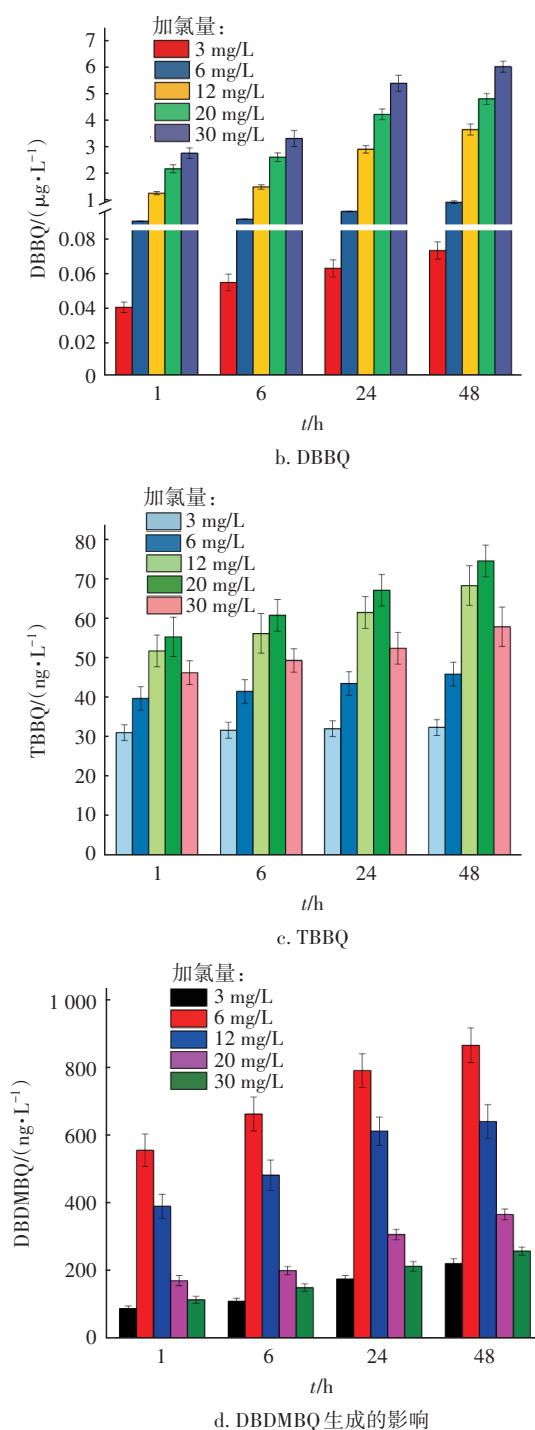


图2 加氯量对HBQs生成的影响

Fig.2 Influence of chlorine dosage on formation of HBQs

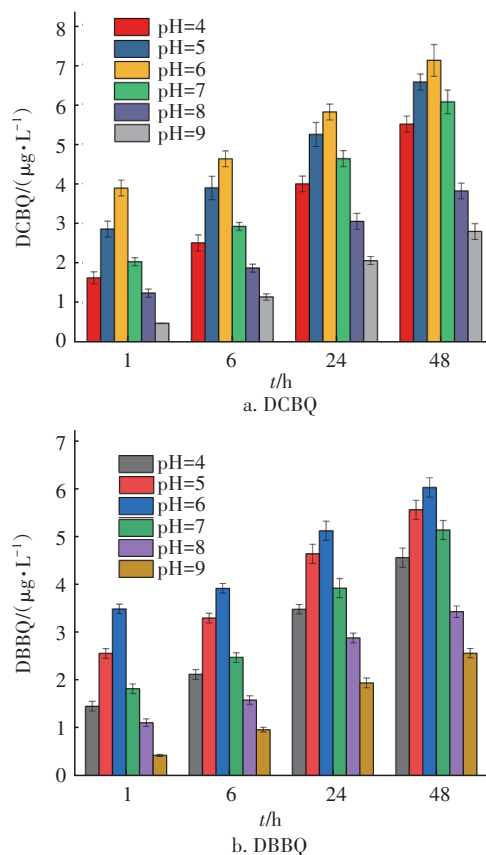
已有研究指出^[12],有效氯投加量对消毒副产物的生成有明显影响,会影响到它与水中有机物的反应速率和产物的生成,尤其对小分子DBPs的生成量影响比较明显。由图2可知,DCBQ与DBBQ的生成量在加氯量为3~30 mg/L范围内都随着加氯量的

增加而增加。在一定范围内加氯量越大,参与反应的有机物越多,而且氯的氧化和取代作用更强,对HBQs的生成具有明显的促进作用。对于DCBQ,在反应时间为24 h条件下,当有效氯投加量为3、12、30 mg/L时生成量分别为0.062、2.17、7.37 $\mu\text{g/L}$ 。DBBQ的生成量随有效氯投加量增加的变化趋势与DCBQ一致。当有效氯投加量为3 mg/L时,DBBQ的生成量与DCBQ基本相当,为0.063 $\mu\text{g/L}$,随着有效氯投加量的增加,DCBQ的生成量逐渐超过了DBBQ,当有效氯投加量增至30 mg/L时,DCBQ的生成量达到了DBBQ的1.4倍。

而TBBQ和DBDMBQ的生成趋势与DCBQ和DBBQ明显不同,随着加氯量的增大,呈现先增加后减小的趋势,两者分别在加氯量为20 mg/L和6 mg/L时达到最大值,分别为67.15、789.94 ng/L。这是因为随着加氯量的增加,将生成的TBBQ与DBDMBQ取代生成了其他物质^[13]。

2.3 pH值的影响

在DOC为6.117 mg/L、加氯量为20 mg/L、 Br^- 为150 $\mu\text{g/L}$ 、温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,pH值对HBQs生成量的影响如图3所示。



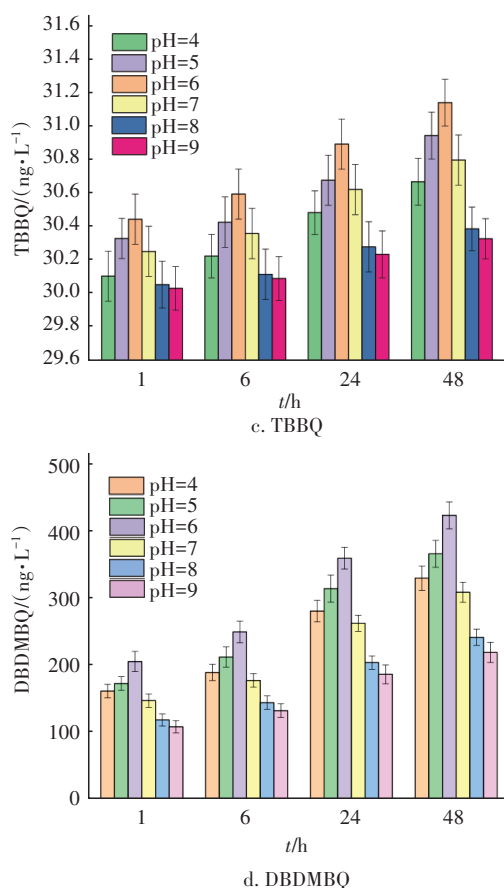


图3 pH值对HBQs生成的影响

Fig.3 Influence of pH on formation of HBQs

pH值可以影响消毒剂 and DBPs 前体物的存在形态以及 DBPs 的稳定性,因此对 DBPs 的生成和分布具有重要影响^[14]。如图3所示,HBQs 的生成量随着 pH 值的增加呈现出先增加后减小的趋势。在弱酸性条件下 (pH=4~6), 4 种 HBQs 的生成量都随着 pH 值的增加而逐渐增大;当 pH 值由 6 升高至 9 时, HBQs 的生成量有所降低;HBQs 的最大生成量出现在 pH=6 处,这与前人的研究结果一致^[5]。强酸条件下 H⁺ 会抑制首先发生的取代反应,而在碱性条件下生成的 HBQs 性质不稳定,易发生水解而生成羟基苯醌,所以在偏酸性时最有利于 HBQs 的生成^[3]。

当水溶液为酸性时,自由氯主要以氧化能力较强的次氯酸形式存在;随着 pH 值的增大,氯的形态逐渐向氧化能力较弱的 ClO⁻ 转化。当 pH 值提高至 8 时, HClO 和 ClO⁻ 的分布系数分别为 0.21 和 0.75^[14],溶液中的 HClO 减少,不利于 HBQs 的生成,且碱性条件会增加 HBQs 的不稳定性。故水厂可以适当提高 pH 值来减少 HBQs 的生成。

2.4 温度的影响

在 DOC 为 6.068 mg/L、加氯量为 20 mg/L、Br⁻ 为 150 μg/L、pH 值为 7 的条件下,温度对 HBQs 生成量的影响见图4。可知,当温度为 15~30 °C 时,HBQs 生成量随温度的升高而增加,尤其是当温度从 15 °C 增加到 25 °C 时,反应 24 h 后 DCBQ、DBBQ 的生成量分别由 5.24、4.11 μg/L 增加到 6.24、5.41 μg/L,分别增加了 20% 和 32%,而 TBBQ 和 DBDMBQ 的生成量受温度升高的影响更为显著,分别由 15.89、218.91 ng/L 增加到 26.89、328.91 ng/L,分别增加了 70% 和 50%。有研究比较了不同温度的泳池水中 DCBQ 的生成量,发现 35 °C 泳池水中 DCBQ 的生成量是 25 °C 泳池水中的 3.6 倍,是注入该泳池的 10 °C 自来水的 52 倍;25 °C 泳池水中 DCBQ 的生成量是注入该泳池的 10 °C 自来水的 15 倍^[6]。

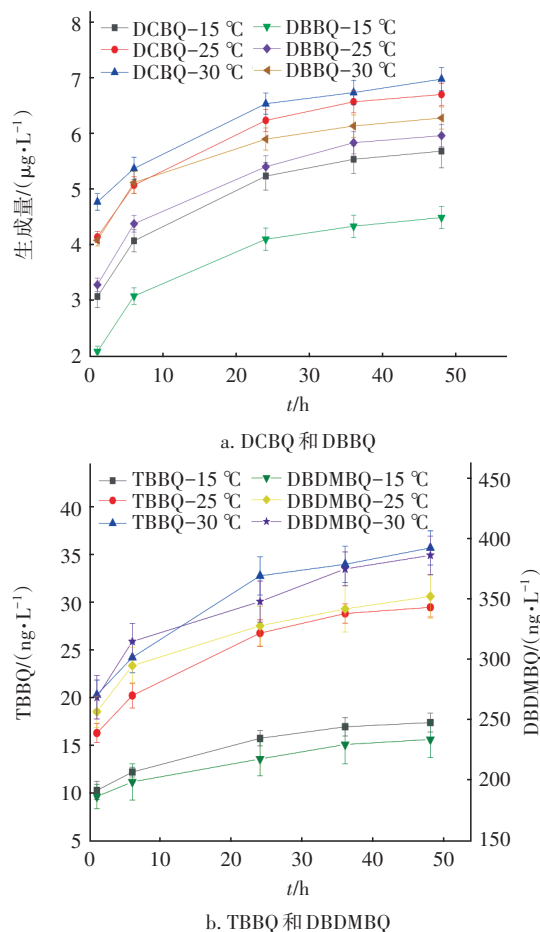


图4 温度对HBQs生成的影响

Fig.4 Influence of temperature on formation of HBQs

氧化还原、取代和加成是生成 DBPs 的主要反应,其反应速率随温度的变化在一定范围内符合

Arrhenius 公式,即反应速率随温度的升高而升高^[15]。腐殖酸氯化过程为吸热反应,温度升高会增加反应物之间的反应动能,分子之间碰撞发生反应的几率增大,因而会增加产物的生成量。所以,温度是影响 HBQs 生成的重要因素。

2.5 有机物的影响

2.5.1 溶解性有机碳(DOC)浓度的影响

水中有机物的形态、结构、种类和浓度是影响 DBPs 生成的重要因素。研究表明,水中 DBPs 的生成量随着 DOC 浓度的增加而增加^[16]。一项针对泳池水中 HBQs 生成的研究结果表明^[17],HBQs 的生成与 DOC 具有统计学相关性($R^2=0.65$),另一相关研究也表明^[18],DCBQ 的生成与奥托纳比河、格兰德河和安大略湖水的 DOC 浓度呈线性相关性, R^2 分别为 0.79、0.53 和 0.43。本研究中 HBQs 生成量随 DOC 浓度的变化如图 5 所示。

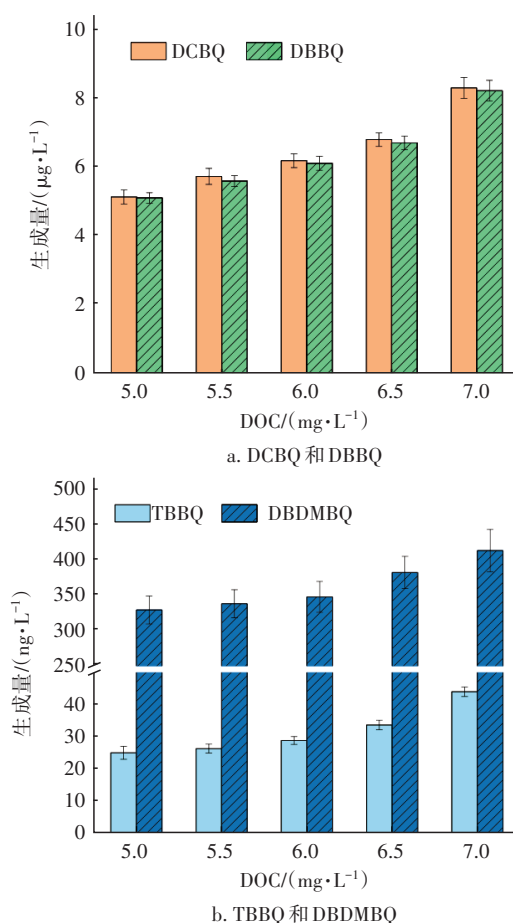


图 5 DOC 浓度对 HBQs 生成的影响

Fig.5 Influence of DOC concentration on formation of HBQs

随着 DOC 浓度的增加,HBQs 的生成量均逐渐增加。当 DOC 浓度为 5.0 mg/L 时,DCBQ、DBBQ、TBBQ 和 DBDMBQ 的生成量分别为 5.15 µg/L、5.13 µg/L、24.94 ng/L、330.17 ng/L;当 DOC 浓度升至 7.0 mg/L 时,它们的生成量分别增至 8.30 µg/L、8.23 µg/L、43.94 ng/L、414.68 ng/L,增幅为 26%~76%。

2.5.2 有机物分子质量(MW)的影响

水中 DBPs 生成势与有机物的分子质量有一定关系,基本上随着有机物分子质量的增加,DBPs 生成势也增加^[19]。利用超滤法进行有机物分级的研究表明,腐殖酸是由不同分子质量有机物组成的混合物,有机物分子质量的大小会影响 DBPs 的生成及分布^[20]。在本研究的腐殖酸配水体系中,MW>30 ku 的 DOC 组分占主导地位,占比为 60.3%;其次是 MW<3 ku 的 DOC 组分,占比为 26.44%,其中,MW<1 ku 和 MW=1~3 ku 的占比分别为 17.18% 和 9.26%;而 MW 在 3~10 ku 的 DOC 组分含量较低,占比仅为 6.27%;MW 在 10~30 ku 的 DOC 组分占比为 6.99%。有机物的分子质量分布与 HBQs 生成势的关系见表 1。可以看出,DCBQ 和 DBBQ 的生成势远高于 TBBQ 和 DBDMBQ。在 MW<1 ku 区间,4 种 HBQs 的单位质量 DOC 生成势均最高,而这一组分在腐殖酸配水体系中的占比也较高;MW>30 ku 的 DOC 组分在腐殖酸配水体系中占比最大,而这一组分单位质量 DOC 生成的 HBQs 并不多。

表 1 有机物的分子质量分布与 HBQs 生成势的关系

Tab.1 Relationship between molecular weight distribution of organic matter and formation potential of HBQs

项 目	DCBQFP/ (µg·mg ⁻¹)	DBBQFP/ (µg·mg ⁻¹)	TBBQFP/ (ng·mg ⁻¹)	DBDMBQFP/ (ng·mg ⁻¹)
总生成势	1.53	0.88	10.01	13.78
MW>30 ku	0.17	0.15	1.33	2.75
MW=10~30 ku	0.50	0.25	5.56	10.51
MW=3~10 ku	1.25	0.50	2.99	2.99
MW=1~3 ku	3.59	2.29	10.57	17.75
MW<1 ku	5.73	3.07	44.54	55.63

有研究^[21]总结了腐殖酸不同组分氯化的三卤甲烷生成势(THMsFP)和卤乙酸生成势(HAAsFP)分布情况,结果显示,各组分单位质量 DOC 的 THMsFP (76.65~87.51 µg/mg) 均比 HAAsFP

(18.68~28.13 $\mu\text{g}/\text{mg}$)要高;而与本研究相比,THMsFP分别是DCBQFP与DBBQFP、DBDMBQFP与TBBQFP的50~100、5 000~8 000倍左右,腐殖酸氯化的THMsFP远远大于HBQsFP。另外,低分子质量组分($\text{MW}<10\text{ ku}$)的THMsFP和HAAsFP较高,而高分子质量组分的THMsFP和HAAsFP较低,总体趋势是腐殖酸中的低分子质量组分更容易生成THMs和HAAs,这与本研究中有有机物分子质量分布对HBQsFP的影响规律一致。

2.5.3 HBQs的生成路径

腐殖酸主体是由羧基、羟基、甲氧基等基团取代的芳香结构,烷烃、脂肪酸、碳水化合物和含氮化合物等结合于芳香结构上。李静^[12]利用傅里叶转换红外光谱分析、三维荧光光谱分析等技术对氯化过程中腐殖酸的形态和结构转化进行了研究,结果表明,氯化反应会破坏腐殖酸的部分芳香结构,降低其芳香聚合度和分子质量;氯化过程中腐殖酸发生氯取代反应,生成C—Cl结构,且酚羟基、甲氧基、羰基或羧基等含氧官能团可与氯发生反应转化成其他结构。结合HBQs生成的相关研究结果^[22],推测腐殖酸氯化反应生成HBQs的可能路径如图6所示。腐殖酸与HClO发生一系列化学反应,首先发生化学键的断裂,生成许多分子质量较小的芳香结构物质,如苯酚、羟基邻苯二酸等;然后含有酚羟基等官能团的芳香结构物质会与氯发生一系列取代、氧化反应,最终生成HBQs。

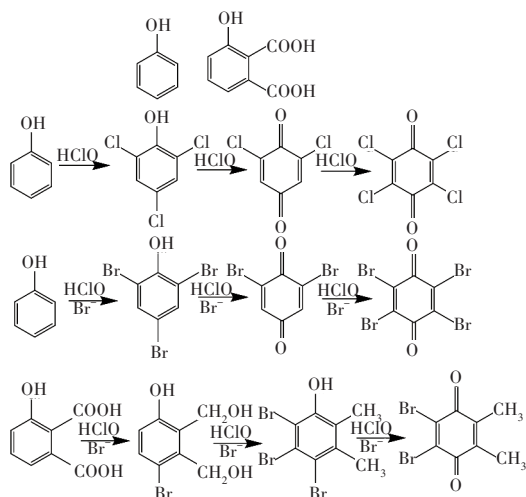


图6 腐殖酸氯化生成HBQs的可能路径

Fig.6 Possible formation pathway of HBQs during humic acid chlorination

3 结论

① HBQs生成量在腐殖酸氯化48 h后取得最大值,其中DCBQ、DBBQ、TBBQ、DBDMBQ的最大生成量分别为6.74 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、6.22 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、31.66 ng/L 、347.81 ng/L ,之后浓度略有下降。当加氯量在3~30 mg/L 范围内时,DCBQ与DBBQ的生成量随着加氯量的增加而增加,而TBBQ与DBDMBQ的生成量随着加氯量的增加先增加后减少。

② 在pH值为4~9的条件下,随着pH值的增大,HBQs的生成量先增加后减少,当pH值为6时HBQs的生成量最大。低温不利于HBQs的生成,因此控制合适的反应温度,可有效减少HBQs的生成量。

③ 随着DOC浓度的增加,HBQs生成量逐渐增加。 $\text{MW}<1\text{ ku}$ 组分的单位质量有机物HBQs生成势最高,DCBQ、DBBQ、TBBQ、DBDMBQ的生成势分别为5.73 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 、3.07 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 、44.54 ng/mg 、55.63 ng/mg 。

④ 腐殖酸与氯消毒剂接触后,首先发生化学键的断裂,生成许多分子质量较小的芳香结构物质;然后这些芳香结构物质会与氯发生一系列取代、氧化反应,最终生成HBQs。

参考文献:

- [1] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARD S D, *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection by products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7175~7185.
- [2] 高乃云, 楚文海, 徐斌. 从生成机制谈饮用水中新型消毒副产物的控制策略[J]. *给水排水*, 2017, 43(2): 1~5.
- GAO Naiyun, CHU Wenhai, XU Bin. Discussion on control strategy of new disinfection by-products in drinking water from mechanism of formation [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 43(2): 1~5 (in Chinese).
- [3] NAKAI T, KOSAKA K, ASAMI M, *et al.* Analysis and occurrence of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone in drinking water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 2015, 38(3): 67~73.
- [4] ZHAI H Y, ZHANG X R, ZHU X H, *et al.* Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: new polar species and overall kinetics

- [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(5): 2579–2588.
- [5] ZHAO Y, ANICHINA J, LU X, *et al.* Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection[J]. Water Research, 2012, 46(14): 4351–4360.
- [6] ZHAO Y, QIN F, BOYD J M, *et al.* Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(11): 4599–4605.
- [7] ZUO Y T, HU Y, LU W W, *et al.* Toxicity of 2, 6-dichloro-1, 4-benzoquinone and five regulated drinking water disinfection by-products for the *Caenorhabditis elegans* nematode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 456–463.
- [8] WANG W, QIAN Y, JMAIFF L K, *et al.* Precursors of halobenzoquinones and their removal during drinking water treatment processes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9898–9904.
- [9] KOSAKA K, NAKAI T, HISHIDA Y, *et al.* Formation of 2, 6-dichloro-1, 4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination[J]. Water Research, 2017, 110: 48–55.
- [10] WANG W, MOE B, LI J, *et al.* Analytical characterization, occurrence, transformation, and removal of the emerging disinfection byproducts halobenzoquinones in water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 85: 97–110.
- [11] GE F, XIAO Y, YANG Y, *et al.* Formation of water disinfection byproduct 2, 6-dichloro-1, 4-benzoquinone from chlorination of green algae[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 1–8.
- [12] 李静. 腐殖质形态转化对消毒副产物生成势的影响[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- LI Jing. Effect of Species Transformation of Humic Substances on Its Disinfection By-products Formation Potential[D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese).
- [13] 赵世督. 饮用水中消毒副产物2,6-二氯-1,4-苯醌的形成过程与控制技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- ZHAO Shidu. Study on Formation Process and Control Strategies of Disinfection By-product 2, 6-Dichloro-1, 4-Benzoquinone in Drinking Water[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [14] KIM J, CHUNG Y, SHIN D, *et al.* Chlorination by-products in surface water treatment process[J]. Desalination, 2003, 151(1): 1–9.
- [15] 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.
- [16] SERODES J B, RODRIGUEZ M J, LI H, *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada) [J]. Chemosphere, 2003, 51(4): 253–263.
- [17] WANG W, QIAN Y C, BOYD J, *et al.* Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7): 3275–3282.
- [18] DIEMERT S, WANG W, ANDREWS R C, *et al.* Removal of halo benzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation[J]. Water Research, 2013, 47(5): 1773–1782.
- [19] CHEN W B, SMITH D S, GUEGUEN C. Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching[J]. Chemosphere, 2013, 92(4): 351–359.
- [20] LI J, LIU H, ZHAO X, *et al.* Effect of preozonation on the characteristic transformation of fulvic acid and its subsequent trichloromethane formation potential: presence or absence of bicarbonate[J]. Chemosphere, 2008, 71(9): 1639–1645.
- [21] 赵赫. 混凝去除消毒副产物前驱体的形态匹配机制研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2009.
- ZHAO He. Mechanism of Disinfection Byproduct Precursors Control by Aluminum Coagulation Based on Speciation Matching[D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese).
- [22] KOSAKA K, OHKUBO K, AKIBA M. Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan[J]. Water Research, 2016, 106: 470–476.

作者简介: 潘章斌(1985–), 男, 山东济南人, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为水处理理论与技术。

E-mail: 13793146238@163.com

收稿日期: 2020-07-06

修回日期: 2020-09-28

(编辑: 刘贵春)