

滤后水中 NOM 经臭氧氧化产生的小分子醛、酮和酮酸

鲁金凤, 张涛, 马军*, 陈忠林, 王群, 沈吉敏

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以富集、分离得到的滤后水中 6 种不同特性的天然有机物(NOM)为对象,测定了臭氧氧化 NOM 各组分后小分子醛、酮及酮酸的生成情况. NOM 各组分臭氧氧化后甲醛和丙酮酸产量最大,特别是憎水中性物质(HON)的甲醛产率是其醛、酮总产率的 70.58%,单位 DOC 丙酮酸的产率达 103.2 $\mu\text{g}/\text{mg}$;憎水性 NOM 组分的小分子醛、酮、酮酸产率比亲水性组分的高,特别是憎水中性物质(HON)和憎水酸(HOA)的小分子醛、酮及酮酸类总产率最高,二者之和分别占 NOM 各组分的醛酮总产率及酮酸总产率的 55.56%和 60%; NOM 碱性组分的醛、酮、酮酸产量最低.用小分子醛、酮、酮酸总量折算 DOC 占氧化后 NOM 的 DOC 的百分比作为衡量氧化后各组分可生物降解性的参考,则臭氧氧化后 HON 和 HOA 的可生物降解性比其他组分高得多.

关键词:NOM 组分;臭氧;醛;酮;酮酸;可生化性

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)06-1268-06

Aldehydes, Ketones, and Ketoacids Produced During Ozonation of NOM Fractions Isolated from Filtrated Water

LU Jin-feng, ZHANG Tao, MA Jun, CHEN Zhong-lin, WANG Qun, SHEN Ji-min

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Natural organic matter (NOM) in the filtrated surface water from a water treatment plant was isolated and fractionated into six types of fractions. These fractions were ozonated at typical ozone dose and reaction time. The yields of several small molecular ozonation by-products, such as, aldehydes, ketones and ketoacids, were monitored after ozonation of the individual NOM fractions. The results showed that formaldehyde and pyruvic acid had the maximal yields among the aldehydes and ketoacids, respectively. Hydrophobic neutral (HON) produced the most significant yield of the ozonation by-products with the specific yield of formaldehyde up to 70.58% of the specific yields and pyruvic acid being 103.2 $\mu\text{g}/\text{mg}$. The hydrophobic NOM fractions produced higher yields of these by-products than the hydrophilic fractions. For example, HON and hydrophobic acid (HOA) produced much higher yields of the ozonation by-products than other fractions. Aldehydes and ketones from HON and HOA and ketoacids from the two fractions accounted for 55.56% and 60% of the ozonation by-products from all the NOM, respectively. Lower production of these by-products was also observed for the basic fractions compared to the acidic and neutral ones. HON and HOA were more biodegradable after ozonation, because their ozonation by-products contributed much higher amount of DOC to the final DOC after ozonation.

Key words: isolated NOM fractions; ozone; aldehydes; ketone; ketoacids; biodegradability

臭氧氧化已经成为给水预氧化和深度处理的常用手段之一.臭氧氧化后水中有机物的可生物降解性升高,为了提高处理后水的生物稳定性,通常需把臭氧氧化和生物过滤结合以去除水中的 AOC 或大部分 BDOC^[1].了解臭氧氧化产物生成情况可以为后续生物处理提供必要的根据.臭氧氧化产物很多不能定性和定量测定,可测的只有一小部分,即小分子的醛、酮、羧酸及酮酸类物质^[2],这些物质有时在 BDOC 中占较大比例,在 AOC 中的比例就更大^[3].Griffini 等发现氧化产物中小分子醛和酮酸的总量与 BDOC 有关,它们可以作为衡量可生物降解性的参考^[4].另外,甲醛、乙醛、乙二醛等这些氧化产物还可能会危害人体健康^[5],因此也需要知道臭氧氧化后小分子产物的生成情况.

水中的天然有机物(NOM)占水中有机碳的绝大多数,它们是小分子氧化产物的主要来源. NOM 组分复杂,其特点随季节、气候、流域内的植被情况等很多因素变化.笼统地了解 NOM 经臭氧氧化后小分子产物的生成情况并没有多大的实际参考价值.水处理混凝过程能去除大部分憎水性强、芳香烃结构含量高的 NOM,所以滤后水中强憎水性有机物的比例降低,亲水性有机物比例增加.由于臭氧氧化深度处理以滤后水为对象,所以研究滤后水中不同特性的 NOM 被臭氧氧化后生成小分子产物的特点更有

收稿日期:2006-06-04;修订日期:2006-08-12

基金项目:国家自然科学基金项目(50578051)

作者简介:鲁金凤(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

意义.本研究把混凝、过滤、再超滤后水中的 NOM 按亲水性和酸碱性的不同用 XAD 系列大孔树脂和阴阳离子交换树脂富集、分离,得到 6 种不同特性的 NOM,即憎水酸(HOA)、憎水碱(HOB)、憎水中性物质(HON)、亲水酸(HIA)、亲水碱(HIB)、亲水中性物质(HIN),分别考察了这 6 种 NOM 生成小分子醛、酮和酮酸类物质的特点.

1 材料与方法

1.1 NOM 的分离

哈尔滨上游的松花江水经过硫酸铝混凝和砂滤后,再用截留相对分子质量为 50 000 的超滤膜过滤(先后取了 4 次此滤后水,每次 500 L).NOM 富集和分离过程参考文献[6].相对分子质量分析表明,这种滤后水 NOM 的分子量 < 2 000,即大分子腐殖酸类物质已经在处理过程中被去除,剩余 NOM 为分子量较小的富里酸类,所以在分离的过程中不考虑腐殖酸(HA).500 L 滤后水在不调 pH 值和调 pH 为 2 情况下分别通过串联的装有 500 mL XAD-8 大孔树脂和 300 mL XAD-4 大孔树脂(Amberlite)过滤柱.用稀盐酸和稀氢氧化钠溶液可以在 XAD-8 树脂上洗下 HOB 和 HOA,HON 用甲醇洗脱,再用旋转蒸发器蒸干除去甲醇.分别用酸碱溶液把 XAD-4 上吸附的亲水性有机物洗脱下来,再经强酸性阳离子树脂(F-22H, Amberlite)和弱碱性阴离子树脂(Duolite A-7, Amberlite)分离得到 HIB、HIA 和 HIN.

1.2 臭氧氧化实验

向蒸馏水中连续通臭氧,用紫外分光光度计监测水中 O_3 浓度 [$\lambda = 258\text{ nm}$, $\epsilon = 3\,000\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$],直到 O_3 浓度达到恒定值.通过改变臭氧发生器(清华通力,XFZ-58I 型)的工作电流,可以调整蒸馏水中 O_3 浓度的恒定值,本实验 O_3 浓度恒定为 5.0 mg/L.取此蒸馏水 50 mL 与 50 mL NOM 组分溶液混合,混合后 DOC 约 3 mg/L,密封,磁力搅拌反应,反应温度为室温 18℃.反应 10 min 后用过量的经硝酸酸化的亚硝酸钠溶液还原水中的剩余臭氧.水样要测 UV_{254} 时则不加还原剂,而用空气泵吹出没有反应完的臭氧.

1.3 样品处理和测定方法

极性强的微量臭氧氧化产物只有经过衍生化处理才能用 GC-ECD 和 GC/MS 测定.醛酮类有机物用 *O*-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA, Aldrich) 衍生,经正己烷萃取后待测(USEPA Method 556.1).酮酸类则经 PFBHA 衍生后,

用 MTBE (Aldrich) 萃取,萃取出来的衍生物再经 *N*-(tert-butyl dimethylsilyl)-*N*-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA, 含 1% tert-butyl dimethylchlorosilane 作为催化剂, Aldrich) 进一步衍生后待测^[7].

小分子醛酮衍生物用 GC/MS (GC: Agilent 6890N, MS: Agilent 5973 MSD, HP-5MS 柱: 0.25 mm $\times$ 30 m $\times$ 0.25 μm)定性,用 GC(Agilent 6890D, ECD 检测器, DB-5 15 m $\times$ 0.35 mm 硅胶柱)定量测定.酮酸衍生物用 GC/MS 选择性离子扫描(SIM)方式定量测定.测醛酮时 GC/MS 升温程序为:50℃保持 1 min,然后以 4℃/min 升至 220℃,再以 20℃/min 升到 250℃,保持 10 min.进样口温度 250℃,高纯氦气流速 1 mL/min,无分流自动进样,进样量 2 μL .GC 升温程序为:80℃保持 1 min,以 5℃/min 升至 130℃,再以 10℃/min 升到 220℃,然后以 30℃/min 升温到 250℃,保持 5 min.进样口温度 200℃,高纯氮气流速 20 mL/min,无分流自动进样,进样量 1 μL .定量测定酮酸时 GC/MS 升温程序为:50℃保持 0.1 min,以 12℃/min 升温到 190℃,再以 5℃/min 升温到 250℃,然后以 20℃/min 升温至 280℃保持 2 min.进样口温度 250℃,高纯氦气流速 1 mL/min,无分流自动进样,进样量 2 μL .

DOC 测定用岛津 TOCVPH 有机碳测定仪, UV_{254} 测定使用山东高密彩虹分析仪器有限公司 752 型紫外/可见分光光度计.

2 结果与讨论

2.1 NOM 各组分特征

富集和分离过程中,滤后水 DOC 损失率约为 45%,富集到的 NOM 组分总 DOC 只占到所用滤后水总 DOC 的 55% 左右. NOM 各组分所占比例(以 DOC 计)如表 1 所示,HOA 和 HON 在 NOM 组分中所占比重很大,而亲水性 NOM 组分的总量还不到 4%,这与 Korshin 等的结果相似^[8].与 Świetlik 等的结果相比^[6],憎水性组分比例相对较高,亲水性组分较低.

由于 SUVA 与腐殖质的芳香碳含量有很好的相关性^[9],所以 SUVA 值相对较高的 HOA 和 HIB 芳香碳含量较高,而 HOB 和 HIN 的芳香碳含量最低,这与 Singer 的结果相似^[10].另外, NOM 各组分的分子量都在一个较小的范围内,憎水性组分的分子量分布与 Aiken 的结果相近^[11],他认为水中的大分子量腐殖酸类物质已经在处理过程中被去除了,只剩下小分子量的富里酸类保留在被富集的水中,成为

主要的憎水性 NOM 组分.

表 1 NOM 各组分特征¹⁾

Table 1 Characteristics of the isolated NOM fractions			
NOM 组分	各组分 DOC 所占 的质量分数/%	SUVA /L·(m ³ ·mg) ⁻¹	相对分 子质量
HOA	49.60	2.51	200 ~ 1 600
HON	46.16	1.60	200 ~ 900
HOB	0.38	0.85	200 ~ 900
HIA	2.46	1.88	200 ~ 1 000
HIN	1.16	0.83	200 ~ 900
HIB	0.24	2.02	200 ~ 800

1)SUVA: 单位 DOC 对波长为 254 nm 的紫外光的吸收值,即为 UV₂₅₄/DOC(此处 UV₂₅₄以 m⁻¹计)

2.2 臭氧氧化对 NOM 各组分 DOC 和 SUVA 的影响

据报道,pH 值中性条件下,O₃ 氧化腐殖质类天然有机物后,DOC 略有下降,有时还会略有上升^[12],UV 值则下降明显^[13].本实验中,NOM 各组分经 O₃ 氧化后,HOA,HOB 和 HIB 的 DOC 降低,其中 HOB 降低最多,达 18.6%,而 HON,HIA,HIN 的 DOC 值略有升高(表 2),这可能是臭氧氧化使大分子变成小分子从而更有利于在 TOC 测定仪中被检出的缘故^[14].尽管 DOC 变化不显著,经 O₃ 氧化后 NOM 各组分(除 HOB 和 HIN 外)的 SUVA 值均大幅降低,即芳香碳等非饱和构造相对含量明显降低,所以,臭氧氧化主要是改变了 NOM 各组分中的分子构造.

表 2 臭氧氧化前后 6 种 NOM 组分 DOC 及 SUVA 的变化

Table 2 Variation of DOC and SUVA of the NOM fractions after ozonation						
组分	DOC/mg·L ⁻¹			SUVA/L·(m ³ ·mg) ⁻¹		
	氧化前	氧化后	减少量/%	氧化前	氧化后	减少量/%
HOA	3.606	3.274	9.21	2.00	1.07	46.5
HON	3.882	3.926	- 1.13	0.90	0.41	54.44
HOB	2.825	2.299	18.62	1.10	1.00	9.09
HIA	3.751	3.814	- 1.68	1.41	0.63	55.32
HIN	2.262	2.681	- 18.52	0.31	0.30	3.23
HIB	3.422	3.199	6.52	1.84	0.91	50.54

2.3 NOM 各组分臭氧氧化后生成的醛酮类

GC/MS(EI)定性检测到的醛、酮种类见表 3.研究表明,醛、酮经 PFBHA 衍生形成的肟(M)的质谱图中,m/z = 181 的(C₆F₅CH₂)⁺ 离子碎片峰最强,该离子碎片的存在表明衍生前的原化合物中存在羰基官能团^[15],而(M)⁺、(M—OH)⁺、(M—NO)⁺、(M—CH₂C₆F₅)⁺ 等特征离子的存在则可确定羰基化合物的分子量和分子结构.本研究采用此方法发现 NOM 各组分经 O₃ 氧化后的产物中有甲醛、乙醛等 8 种醛、酮类产物.

表 3 NOM 的臭氧氧化产物经 PFBHA 衍生后检测到的小分子醛酮¹⁾

Table 3 Aldehydes and ketones detected after ozonation products from the NOM were derivatized with PFBHA					
种类	相对强度/%				保留时间/min
	(M) ⁺	(M—OH) ⁺	(M—NO) ⁺	(M—CH ₂ C ₆ F ₅) ⁺	
甲醛	0	0	13	0	8.528
乙醛	2	0	14	6	11.818
丙酮	9	5	5	5	14.069
丙醛	7	8	5	6	14.178
丁醛	7	7	0	8	16.145
二十三烯醛	38	0	0	0	25.409
乙二醛	19	0	0	0	38.641
甲基乙二醛	7	0	0	0	39.041

1)(M)⁺: 醛、酮衍生物的分子离子;(M—OH)⁺、(M—NO)⁺、(M—CH₂C₆F₅)⁺: 醛、酮分子经 PFBHA 衍生后的特征离子

NOM 各组分经 O₃ 氧化后生成的各种醛、酮测定结果如表 4、5 所示.由于丙醛、丁醛及二十三烯醛的产量很低,故表中未列出.

臭氧氧化后 NOM 各组分产生的醛酮总量顺序为:HON>HOA>HIA>HIN>HIB>HOB.NOM 各组分单位 DOC 的醛酮产量以及单位 DOC、单位臭氧投量的醛酮产率顺序都与上述醛酮总量的顺序相同.NOM 各组分醛酮产量的差异可能是因为它们的结构组成不同,并且和 O₃ 反应的情况也各不相同.据报道^[16],HON 和 HIN 中本身就含有一些醛酮类物质,O₃ 氧化可能将这些吸附在大分子上的醛类释放出来,此外,HON 中还有一些易被 O₃ 攻击的芳香族化合物,也可能是小分子醛酮的来源;而 HIN 中含有的醇类物质,是小分子醛酮的氧化前体物;HOA 由富里酸、芳香族化合物及烷基酸组成,除芳香族化合物外,富里酸也是醛酮类产物很重要的前体物^[5];HIA 主要由烷基羧酸、混合羟羧酸及糖类物质组成,这些结构被 O₃ 攻击后可能会产生醛酮等羰基化合物,故 O₃ 氧化后其醛酮类产量也较可观;而 HOB 和 HIB 主要由蛋白质、烷基胺等组成,HOB 中还有苯胺,HIB 中还有氨基糖、缩胺酸、嘌呤、嘧啶等,这些物质与 O₃ 反应,醛酮的生成量较低.

单位 DOC、单位臭氧投量的醛酮产率与 SUVA 间的线性相关系数为 R² = 0.033 8,与氧化后 SUVA 减少值之间的线性相关系数为 R² = 0.011 5.由于 SUVA 值与天然有机物的芳香碳含量相关,所以醛酮产量与 NOM 各组分芳香碳的相对含量或其减少值相关性很差.

表 4 NOM 各组分经臭氧氧化后各种醛酮的产量

Table 4 Yields of aldehydes and ketones from the NOM fractions after ozonation

组分	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$					SUVA $/\text{L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$	醛酮产率 ¹⁾	比醛酮产率 ²⁾
	甲醛	乙醛	丙酮	乙二醛	甲基乙二醛		$/\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	$/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$
HOA	201.9	23.4	36.7	41.6	44.9	2.00	96.6	47.5
HON	479.4	17.3	57.0	55.6	70.1	0.90	175.0	86.0
HOB	19.5	17.1	14.1	18.1	16.9	1.10	30.3	14.9
HIA	169.4	21.5	18.5	41.7	38.0	1.41	77.1	37.9
HIN	86.9	15.7	21.8	34.2	2.6	0.31	71.2	35.0
HIB	51.7	17.6	24.0	36.5	2.5	1.84	38.6	19.0

1)醛酮产率($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$):代表单位 DOC 的 NOM 组分(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)经臭氧氧化后产生的小分子醛酮的浓度(以 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 计),其单位为: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$,即 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$; 2)比醛酮产率/ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$:代表单位 DOC 的 NOM 组分(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)经单位浓度臭氧(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)氧化后产生的小分子醛酮的浓度(以 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 计),其单位为: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$,即 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$

表 5 NOM 各组分经臭氧氧化后醛酮的比产率

Table 5 Specific yields of aldehydes and ketones from the NOM fractions after ozonation

组分	比产率/ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$				
	甲醛	乙醛	丙酮	乙二醛	甲基乙二醛
HOA	27.5	3.2	5.0	5.7	6.1
HON	60.7	2.2	7.2	7.0	8.9
HOB	3.4	3.0	2.5	3.1	2.9
HIA	22.2	2.8	2.4	5.5	5.0
HIN	18.9	3.4	4.7	7.4	0.6
HIB	7.4	2.5	3.4	5.2	0.4

NOM 各组分经 O_3 氧化后,甲醛的产率最大,特别是 HON 的甲醛产率是其醛酮总产率的 70.58% (表 5). Glaze 也发现 O_3 氧化含 NOM 的水样时,甲醛的产量大约是其醛类产量的 10 倍^[17],各种醛类产率顺序为:甲醛 > 乙二醛 > 甲基乙二醛 > 丙酮 > 乙醛. Weinberg 在臭氧投量(O_3/TOC 质量比)为 1 时,得到氧化天然水体后醛类产率顺序为:甲醛 > 乙二醛 > 乙醛 > 甲基乙二醛 > $\text{C}_3\text{—C}_{10}$ 的单一脂肪酸^[18],与本试验结果稍有不同.

此外,NOM 各组分中,憎水性组分的醛酮总产率比亲水性组分的高,特别是 HOA 和 HON 的醛酮产率最高(表 4),二者之和就占到 6 种 NOM 组分的醛酮总产率的 55.56%,这可能是因为它们的不饱和度和较高^[19],容易被 O_3 氧化.因此,强化去除水体中的憎水性有机物是控制臭氧氧化后小分子副产物产量的重点.此外,不论是亲水性组分还是憎水性组分,其中的碱性组分(HOB, HIB)小分子醛酮产率都最少.

2.4 臭氧氧化各组分产生的酮酸类物质

酮酸是 1 种含羰基、羧基和羟基等极性官能团的臭氧氧化副产物,采用 PFBHA 和 MTBSTFA 2 种衍生剂分别对羰基和羧基、羟基官能团进行衍生,酮酸

经 PFBHA 衍生后,羰基与 PFBHA 反应形成弱极性的衍生物,之后用 MTBE 萃取,萃取出来的衍生物再经 MTBSTFA 衍生,使羧基和羟基与 MTBSTFA 反应形成 *N*-4-丁基二甲基硅烷衍生物^[6]. 2 次衍生后,样品先在 GC/MS 上进行全扫描,其总离子流图如图 1 所示.氧化产物中存在乙醛酸(glyoxylic acid)、丙酮酸(pyruvic acid)和酮丙二酸(ketomalonic acid)这 3 种酮酸,它们的保留时间分别为:14.3 min, 14.7 min 和 17.5 min.

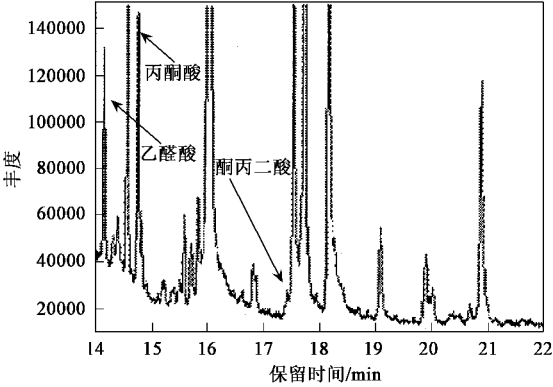


图 1 乙醛酸、丙酮酸、酮丙二酸在 GC/MS 总离子扫描中的保留时间

Fig.1 Retention time of glyoxylic acid·pyruvic acid and ketomalonic acid in total ion scan of GC/MS

本试验采用 GC/MS 选择性离子扫描(SIM)方式定量测定 3 种微量的酮酸. SIM 选用的特征质荷比包括:PFBHA 衍生物特征离子质荷比 $m/z = 181$ 及乙醛酸、丙酮酸、酮丙二酸这 3 种酮酸的二次衍生物分子离子质荷比分别为 m/z 为 326、340、427^[20]. 滤后水 NOM 各组分经臭氧氧化后 3 种酮酸的生成情况见表 6. 憎水性 NOM 组分的酮酸产量比亲水性组分的高,其中,HON 的酮酸产量最高,HIB 的最低. 且 2 种碱性组分(HOB, HIB)在憎水性组分和亲水性组

分中比酸性和中性组分酮酸产量低,这与 NOM 各组分醛酮产量的结果类似.酮酸产量与 SUVA 之间的线性相关系数为 $R^2 = 0.013$,与氧化后 SUVA 减少值之间的线性相关系数为 $R^2 = 0.105$,即酮酸产量与 NOM 组分芳香基团的相对含量或减少量没有直接的关系.

NOM 各组分的酮酸副产物中,丙酮酸产率最高

(HIB 除外),酮丙二酸产率最低(表 7).一些酮醛和二醛类氧化副产物可以被 O_3 进一步氧化成酮酸,如甲基乙二醛会进一步氧化成丙酮酸,乙二醛可被氧化成乙醛酸^[13, 18],所以较高的 O_3 投量可以使醛类氧化副产物减少、酮酸的产量升高.本试验中臭氧投量较高,所以可能是丙酮酸的产率较高、甲基乙二醛和乙二醛产率相对较低的原因.

表 6 NOM 各组分臭氧氧化后生成的各种酮酸

Table 6 Ketoacids from NOM fractions after ozonation

组分	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			SUVA $/\text{L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$	酮酸产率 ¹⁾	比酮酸产率 ²⁾
	乙醛酸	丙酮酸	酮丙二酸		$/\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	$/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$
HOA	37.3	211.6	15.4	2.00	73.3	36.0
HON	23.8	362.2	14.5	0.90	103.2	50.7
HOB	20.7	32.6	11.9	1.10	23.1	11.3
HIA	48.0	152.9	18.0	1.41	58.4	28.7
HIN	14.5	19.5	13.7	0.31	21.1	10.4
HIB	27.0	21.6	12.8	1.84	17.9	8.8

1)酮酸产率($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$):代表单位 DOC 的 NOM 组分(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)经臭氧氧化后产生的小分子酮酸的浓度(以 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 计),其单位为: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$,即 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$; 2)比酮酸产率($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$):代表单位 DOC 的 NOM 组分(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)经单位浓度臭氧(以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)氧化后产生的小分子酮酸的浓度(以 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 计),其单位为: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$,即 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$

NOM 6 种组分的酮酸产率情况各异:各组分的乙醛酸和酮丙二酸的产率都相差不大,而它们的丙酮酸产率却相差很大,其中, HON 的丙酮酸产率约是 HIB 产率的 15 倍.且 HON 和 HOA 二者酮酸产率之和约为 NOM 各组分酮酸总产率的 60%,故而要降低 O_3 氧化后的酮酸类副产物,就要强化去除水中的 HON、HOA 等憎水性 NOM 组分.

表 7 NOM 各组分臭氧氧化后生成的各种酮酸的比产率

Table 7 Specific yield of ketoacids from NOM fractions after ozonation

组分	比产率 $/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$		
	乙醛酸	丙酮酸	酮丙二酸
HOA	5.1	28.8	2.1
HON	3.0	45.8	1.8
HOB	3.6	5.7	2.1
HIA	6.3	20.0	2.4
HIN	3.1	4.2	3.0
HIB	3.9	3.1	1.8

2.5 NOM 各组分氧化产物的可生化性

NOM 各组分经臭氧氧化后的醛、酮、酮酸折算 DOC 占各组分氧化后 DOC 的百分比如图 2 所示. NOM 各组分产生的醛、酮、酮酸的 DOC 占到氧化后总有机碳的 2.6% ~ 11.59% (质量分数),其中 HON 和 HOA 的产物所占比例最高,表明这 2 种组分经臭氧氧化后具有较高的可生化性.由于 HON 和 HOA 占滤后水中 NOM 的绝大多数,所以此滤后水经臭氧

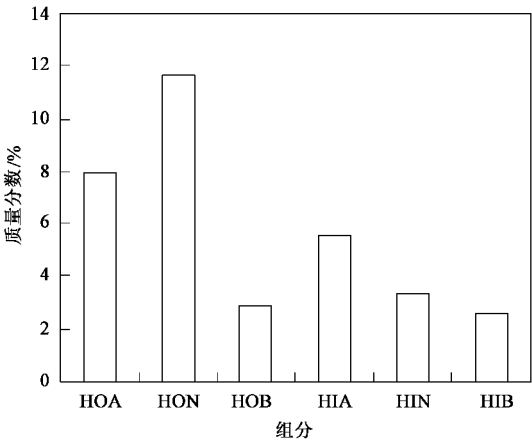


图 2 各组分臭氧氧化后的醛、酮、酮酸总量折算 DOC 占氧化后 NOM 的 DOC 的质量分数

Fig.2 Percentage of aldehydes, ketones and ketoacids to final DOC of the NOM fractions after ozonation

氧化后也会具有较高的生物不稳定性.

3 结论

用滤后水富集、分离得到的 NOM 6 种组分中, HOA 和 HON 的含量最高,亲水性 NOM 组分不到总量的 4%.HOA 和 HIB 的芳香性结构含量最高,各组分相对分子质量均小于 1 600. NOM 各组分经 O_3 氧化后, DOC 变化不大, SUVA 明显降低(除 HOB 和

HIN 外), 6 种组分醛、酮、酮酸的产量与 SUVA 或 SUVA 的减少值没有直接关系. NOM 各组分经 O₃ 氧化后生成的醛、酮类产物中, 甲醛产量最大; 酮酸类产物中, 丙酮酸产量最大. 憎水性组分的醛、酮、酮酸总产率比亲水性组分的高, 碱性组分(HOB, HIB) 的产率比酸性和中性的低. 占 NOM 绝大多数的 HOA、HON 经臭氧氧化后具有较高的生物可降解性.

参考文献:

[1] Hu J Y, Wang Z S, Ng W J, *et al.* The effect of water treatment processes on the biological stability of potable water[J]. *Water Res*, 1999, **33**(11): 2587 ~ 2592.

[2] Weinberg H. Disinfection by-products in drinking water: the analytical challenge [J]. *Anal Chem*, 1999, **71**(23): 801A ~ 808A.

[3] Paode R D, Amy G L, Krasner S W, *et al.* Predicting the formation of aldehydes and BOM[J]. *J AWWA*, 1997, **86**(6): 79 ~ 93.

[4] Griffini O, Bao M L, Barbieri K, *et al.* Formation and removal of biodegradable ozonation by-products during ozonation-biofiltration treatment: pilot scale evaluation[J]. *Ozone Sci Eng*, 1999, **21**(5): 79 ~ 98.

[5] 陈超鹏, 李田. 给水处理中的臭氧化副产物及其控制[J]. *净水技术*, 1998, **64**(2): 10 ~ 14.

[6] Świetlik J, Dabrowska A, Nawrocki J, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Res*, 2004, **38**(3): 547 ~ 558.

[7] Yu J Z, Flagan R C, Seinfeld J H. Identification of products containing —COOH, —OH, and C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(16): 2357 ~ 2370.

[8] Korshin G V, Benjamin M M, Sletten R S. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination[J]. *Water Res*, 1997, **31**(7): 1643 ~ 1650.

[9] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(11): 1853 ~ 1858.

[10] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, **40**(9): 25 ~ 30.

[11] Aiken G R, Mcknight D M, Thorn K A, *et al.* Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins[J]. *Org Geochem*, 1992, **18**(4): 567 ~ 573.

[12] Killops S D. Volatile ozonation products of aqueous humic material [J]. *Water Res*, 1986, **20**(2): 153 ~ 165.

[13] Miltner R J, Shukairy H M, Summers R S. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment[J]. *J AWWA*, 1992, **84**(11): 53 ~ 62.

[14] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 124 ~ 125.

[15] Glaze W H, Koga M, Cancilla D. Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, **23**(7): 838 ~ 847.

[16] Barber L B, Leenheer J A, Noyes T I, *et al.* Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(24): 4805 ~ 4816.

[17] Glaze W H. Reaction products of ozone: a review [J]. *Environ Health Perspect*, 1986, **69**: 151 ~ 157.

[18] Weinberg H S, Glaze W H. An overview of ozonation disinfection by-products [A]. In: *Disinfection by-products in water treatment: the chemistry of their formation and control* [M]. New York: CRC Press Inc, 1996. 165 ~ 185.

[19] Andrews S A, Huck P M. Using fractionated natural organic matter to study ozonation by-product formation [A]. In: *Disinfection by-products in water treatment: the chemistry of their formation and control* [C]. New York: CRC Press Inc, 1996. 411 ~ 447.

[20] Sax M, Kalberer M, Zenobi R. Sampling gaseous oxidation products of aromatic compounds in gas/particle separation systems [J]. *Environ Monit*, 2003, **5**(5): 103 ~ 107.