

FeOOH 催化臭氧氧化滤后水中 NOM 的小分子副产物的生成

鲁金凤¹, 邱娇², 马军^{1*}, 张涛¹, 陈忠林¹, 王欢³

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京国环清华环境工程设计研究院, 北京 100084; 3. 哈尔滨绍和供水有限公司, 哈尔滨 150000)

摘要:以滤后水中富集、分离出的 6 种不同特性的天然有机物(NOM)组分为对象, 考察了羟基氧化铁(FeOOH)催化臭氧氧化 NOM 各组分后小分子醛、酮及酮酸副产物的生成情况. 发现 FeOOH 催化氧化比臭氧氧化提高了对 NOM 各组分 DOC 和 SUVA 的去除率. FeOOH 催化氧化并不能有效地降低 NOM 各组分小分子副产物的产量. 催化氧化和臭氧氧化后, 憎水性物质(HON)的醛、酮、酮酸的总产量都最高, NOM 碱性组分的小分子副产物产量都相对最低. NOM 各组分催化氧化后甲醛和丙酮酸的产量最大, 这和单独臭氧氧化的结论一致. 特别是 HON 的甲醛产率占其醛、酮总产量的 71.6%, 单位 DOC 丙酮酸的产量达 78.6 $\mu\text{g}/\text{mg}$. 用 NOM 组分的小分子副产物折算 DOC 占各组分氧化后 DOC 的质量分数来间接显示氧化后剩余 DOC 的可生物降解性, 发现催化氧化比单独臭氧氧化进一步提高了滤后水中 NOM 各组分的可生化性.

关键词:催化臭氧氧化; NOM 组分; 羟基氧化铁; 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(2009)03-0765-06

Low Molecular Weight Oxidation By-products Produced During Catalytic Ozonation with Ferric Hydroxide of NOM Fractions Isolated from Filtrated Water

LU Jin-feng¹, QIU Jiao², MA Jun¹, ZHANG Tao¹, CHEN Zhong-lin¹, WANG Huan³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design and Research Institute, Beijing 100084, China; 3. Harbin Waterworks Shaohe Co. Ltd., Harbin 150000, China)

Abstract: Natural organic matter (NOM) in a filtered river water from a water treatment plant was isolated and fractionated into six types of fractions. The aim of the work is to investigate the formation of the low molecular weight (LMW) oxidation by-products (i. e. aldehydes, ketones and ketoacids) after ferric hydroxide-catalyzed ozonation of individual NOM fractions. Results showed that catalytic ozonation could improve the reduction of the dissolved organic matter (DOC) and specific UV absorbance (SUVA) at 254 nm compared with ozonation alone. However, catalytic ozonation with ferric hydroxide could not produce less LMW oxidation by-products than ozonation. Hydrophobic neutral (HON) produced much higher yields of the LMW oxidation by-products than other fractions both during catalytic ozonation and ozonation alone, while the basic NOM fractions formed relatively lower productions of these by-products. Like the case of ozonation alone, the predominant contributors for the yields of aldehydes and ketoacids formed in catalytic ozonation were formaldehyde and pyruvic acid, respectively. Among these NOM fractions, HON produced the highest yields of the formaldehyde and pyruvic acid after catalytic ozonation. The yield of formaldehyde from HON was up to 71.6% of the total aldehydes and ketones, and the pyruvic acid concentration of HON was 78.6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ after catalytic ozonation. In addition, NOM fractions became more biodegradable after catalytic ozonation, because the percent of total LMW by-products carbon in the final DOC after catalytic ozonation was higher than ozonation alone.

Key words: catalytic ozonation; NOM fractions; FeOOH; aldehydes; ketones; ketoacids; biodegradability

目前, 催化臭氧氧化作为去除饮用水中有机污染物的一种新方法, 已经得到了越来越多的关注. 绝大多数关于催化臭氧氧化的研究都集中在对难降解目标污染物的去除方面. 而这些污染物在地表水体中通常都是微量或痕量的, 若以 DOC 计, 它们只占到水中有机物总量的百分之零点几到百分之几. 占绝大多数的是水中的天然有机物(NOM), 即使经过常规的水处理工艺后, 滤后水中的 NOM 仍占水中 DOC 的很大比例. 它们是消毒副产物(DBPs)的前驱

物, 也是管网中细菌再次繁殖的营养来源. 这就需要催化臭氧氧化等一些深度处理技术进一步降低滤后水的 DOC 和 DBPs 前驱物. 此外, NOM 也是小分子氧化产物的主要来源. 催化臭氧氧化能把大分子 NOM 打碎成一些小分子有机物^[1], 使水中有机物的可生

收稿日期: 2008-03-10; 修订日期: 2008-09-26

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, E-mail: lujinfeng625@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

化性升高.同时,生成的甲醛、乙醛等小分子副产物会危害人体健康^[2].为了保证处理后出水的生物稳定性和安全性,通常臭氧氧化工艺都要和生物过滤相结合,以去除这些生化性很高的小分子氧化副产物^[3].催化臭氧氧化过程中 NOM 的转化规律及其小分子氧化副产物的生成情况关系到这项技术的实际应用方式.目前这方面的报道很少.因此,深入了解催化臭氧氧化对 NOM 的作用及其小分子氧化副产物的生成情况是必要的.

羟基氧化铁(FeOOH)表面羟基含量高、能催化臭氧分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、溶解度极低且不会溶出铁离子,是一种适合于饮用水处理的催化剂^[4].笔者已经研究了其催化臭氧氧化滤后水后三卤甲烷生成势(THMsFP)和卤乙酸生成势(HAAsFP)的变化情况,发现催化臭氧氧化比单独臭氧氧化明显减少了 THMsFP 和 HAAsFP,并在一定程度上提高了对 DOC 的去除率^[5,6].这表明催化臭氧氧化可以提高臭氧对滤后水中 DBPs 前驱物及 NOM 的氧化作用.滤后水中的 NOM 在 FeOOH 催化臭氧氧化过程中的变化及小分子氧化副产物的生成情况还需要进一步研究,以更好地评价这种新的水处理方法对提高出水水质的作用.

水中的 NOM 组分复杂,性质各异,不同的水处理工艺只对某些特定性质的 NOM 组分有一定的去除效果.比如,水处理混凝过程只能去除大部分憎水性强、芳香结构含量高的 NOM.为了了解催化臭氧氧化对不同性质 NOM 的作用,本实验把混凝、砂滤、再超滤后水中的 NOM 按亲水性和酸碱性不同用 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(hydrophobic acid, HOA)、憎水碱(hydrophobic base, HOB)、憎水中性物质(hydrophobic neutral, HON)、亲水酸(hydrophilic acid, HIA)、亲水碱(hydrophilic base, HIB)、亲水中性物质(hydrophilic neutral, HIN).分别考察了这 6 种 NOM 组分经 FeOOH 催化臭氧氧化后生成小分子醛、酮和酮酸类物质的特点.

1 材料与方法

NOM 组分是从 9 月下旬取自哈尔滨自来水公司绍和水厂的滤后水中富集、分离出来的.在该水厂中,哈尔滨上游的松花江水经铝盐混凝和砂滤工艺后又用截留相对分子质量为 50 000 的超滤膜过滤,先后取了 2 000 L 此滤后水进行富集.NOM 富集和分离过程见文献^[7].笔者认为水中的大分子腐殖酸类

物质已经在混凝等处理过程中被去除,滤后水中的 NOM 只是一些分子量较小的富里酸类,所以在分离过程中没有考虑腐殖酸(HA).通过 XAD-8、XAD-4、AG-MP-50 和 Duolite A-7 树脂富集后,分别用不同的洗脱方式得到 6 种不同性质的 NOM 组分,即 HOA、HOB、HON、HIA、HIB 和 HIN.这 6 种 NOM 组分在 40℃ 下用旋转蒸发器浓缩,之后用稀 NaOH 和 HClO_4 溶液调 $\text{pH} = 7.0$, 4℃ 下储存备用.

FeOOH 的制备方法见文献^[4],所用催化剂粉末粒径为 0.075 ~ 0.3 mm.制备得到的催化剂样品经 X-射线衍射分析(XRD)确认该样品为纯的 α -FeOOH.

本实验所用 O_3 由清华通力 XFZ-58I 型高中频臭氧发生器制得,气源为干燥氧气.恒定水温(18℃)下,向蒸馏水中连续通臭氧气,用紫外分光光度计监测水中 O_3 浓度 [$\lambda = 258 \text{ nm}$, $\epsilon = 3\,000 \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{mol/L})^{-1}$],直到 O_3 浓度达到恒定值.通过改变臭氧发生器的工作电流来调整蒸馏水中 O_3 浓度的恒定值.取此臭氧水 50 mL 与 50 mL NOM 组分储备液混合(混合后 DOC 约 3 mg/L),臭氧投量约为 1.7 mg/mg(以 DOC 计,下同).催化氧化时,臭氧水溶液倒入玻璃反应器的同时,立即把催化剂快速投入反应器中,催化剂投量为 300 mg/L.之后密封,磁力搅拌反应,反应温度恒定为 18℃.反应 10 min 后,测 DOC 和氧化副产物的水样,用过量的硝酸酸化的亚硝酸钠溶液还原水中的剩余臭氧.测 UV_{254} 的水样用空气泵吹出剩余臭氧.所有水样在分析前都用玻璃纤维滤膜(1 μm , Whatman)过滤.

醛、酮测定方法参照 USEPA Method 556.1.先用 O -(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride (PFBHA, Aldrich) 衍生, PFBHA 衍生物经正己烷(色谱纯)萃取后待测.用 GC/MS(GC: Agilent 6890N, MS: Agilent 5973 MSD, HP-5MS 柱: 0.25 mm $\times$ 30 m $\times$ 0.25 μm) 在电子离子化(EI)模式下,参照 Huang 等^[8]描述的方法定性分析醛、酮种类.用 GC/ECD(6890N, HP-5 column 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , Agilent)定量分析各类醛、酮的浓度.甲醛、乙醛、丙酮、乙二醛和甲基乙二醛(Aldrich)的标准物质都是 ACS 级的.标准曲线的浓度范围为 5 ~ 500 $\mu\text{g/L}$.GC/ECD 定量检测这几种醛、酮的方法检出限分别为:甲醛 0.56 $\mu\text{g/L}$, 乙醛 0.44 $\mu\text{g/L}$, 丙酮 0.64 $\mu\text{g/L}$, 乙二醛 0.72 $\mu\text{g/L}$, 甲基乙二醛 0.91 $\mu\text{g/L}$.酮酸类则经 PFBHA(Aldrich)衍生后,用 MTBE

(Aldrich) 萃取, 萃取出来的 PFBHA 肟再经 N -(*tert*-butyldimethylsilyl)- N -methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) (含 1% *tert*-butyldimethylchlorosilane 作为催化剂) (Aldrich) 进一步甲硅烷基化后待测. 酮酸的二次衍生物用 GC/MS (6890N GC/5973 MSD, HP-5 mass column 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, Agilent) 在 EI 模式下参照 Sax 等^[9]描述的方法定量测定. MSD 采用选择性离子扫描 (SIM) 方式运行, 所选的特征 m/z : 乙二醛酸为 181, 326; 丙酮酸为 181, 341; 酮丙二酸为 181, 427, 484. 3 种酮酸的标准物质 (Aldrich) 也都是 ACS 级的, 标准曲线的浓度范围都是 5~500 μ g/L. GC/MS 定量测定乙二醛酸、丙酮酸和酮丙二酸的检出限分别为: 0.56、0.31 和 0.47 μ g/L.

DOC 测定用岛津 TOC-V_{CPH} 有机碳测定仪, UV₂₅₄ 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 组分的特征

富集到的 NOM 组分的总 DOC 只占到所用滤后水总 DOC 的 55% 左右. 表 1 为富集得到的 NOM 各组分的一些基本特征. HOA 和 HON 在滤后水 NOM 组分中所占比重 (以 DOC 计) 很大, 而亲水性组分的总量还不到 4%, 这比 Świetlik 等^[7]富集得到的憎水性 NOM 组分偏高, 亲水性组分偏低. NOM 各组分分配比例的这种差异是由所富集水源的水质不同而产生的.

表 1 NOM 各组分特征

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

SUVA 与水溶性腐殖质的芳香碳含量有很好的相关性^[10]. 本实验中 HOA 和 HIB 的 SUVA 分别是 2.51 和 2.02 L•(m•mg)⁻¹, 芳香碳含量较高; 而 HOB 和 HIN 的芳香碳含量相对最低, 分别是 0.85 和 0.83 L•(m•mg)⁻¹. 经凝胶色谱测定发现 NOM 各组分的相对分子质量都在 200~1 000 内这样一个较低的范围 (HOA 组分除外). Vilge-Ritter 等^[11]的研究表明, 混凝会把大分子质量的 NOM 分子去除掉. 因此, 认

为本实验富集所用滤后水中的大分子质量腐殖酸类物质已经在混凝等处理过程中被去除了, 只剩下小分子质量的富里酸类保留在被富集的水中.

2.2 DOC 和 SUVA 的变化

表 2 为 NOM 各组分经 FeOOH 催化臭氧氧化、单独臭氧氧化和 FeOOH 吸附后 DOC 和 SUVA 的去除情况. 可以看出, 在臭氧投量为 1.7 mg/mg 时, HOB 是 NOM 各组分中和臭氧反应活性最强的, 可能是因为它的碱性官能团更容易被臭氧氧化. 其余 5 种 NOM 组分经单独臭氧氧化后 DOC 只略微降低. FeOOH 催化臭氧氧化明显提高了 DOC 的去除率, 特别是 HON、HIA、和 HIB 这 3 种 NOM 组分经催化氧化后其 DOC 值比臭氧氧化后的大幅降低. 一般认为, 催化臭氧氧化过程中 DOC 的去除, 一部分是被矿化, 另一部分是被催化剂吸附. 本实验中, 除 HIA 和 HON 外, FeOOH 对 NOM 各组分的 DOC 吸附去除率都有限. NOM 各组分催化臭氧氧化后 DOC 的去除率均高于单独臭氧氧化和催化剂吸附二者的去除率之和. 催化氧化后 DOC 的减少量, 并不是臭氧氧化去除率和 FeOOH 吸附去除率的简单加和. 实验结果表明, FeOOH 吸附去除率较高的 HIA、HON 和 HIB 这 3 种 NOM 组分, 催化氧化后其 DOC 的去除率提高幅度也最高. 这表明, 催化氧化过程中, 被吸附、络合到催化剂表面的 NOM 组分, 更容易被臭氧分子集中攻击, 从而提高了臭氧的氧化效率. 本研究中, 把这种效应定义为“催化剂表面络合催化”. 一些研究者也认为, 羧酸等结构很容易与过渡金属氧化物形成表面络合, 羧基上的氧和表面金属离子的络合会极化 O—C 键^[12], 从而有利于对羰基碳的亲核进攻^[13], 这样络合配位作用就会提高分子臭氧氧化配位体的效率. 进而在较高程度上提高了矿化的程度, 降低了 DOC.

SUVA 作为衡量各组分芳香碳相对含量的参数, 和相应各组分在催化剂上的吸附量没有相关性. 催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后, NOM 各组分的 SUVA 值都大幅降低 (除 HOB 和 HIN 外), 即 NOM 组分在催化氧化和臭氧氧化过程中, 其芳香度大幅降低. 催化氧化后 SUVA 比单独臭氧氧化后的降低了 1.81%~26.47%. 这可能是 FeOOH 催化氧化过程中产生的 •OH 和“催化剂表面络合催化”共同作用的结果.

2.3 小分子醛、酮副产物的生成情况

GC/MS (EI) 定性检测到的 NOM 各组分催化臭氧氧化和臭氧氧化后形成的小分子醛类和酮类物质

分别有：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、乙二醛、甲基乙二醛、二十三烯醛、丙酮和环己酮。其中，丙醛、丁醛、戊醛、二十三烯醛和环己酮的产量很低 ($<1\text{ }\mu\text{g/L}$)，故忽略不计，本实验中只定量考察了

NOM 各组分经催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后甲醛、乙醛、丙酮、乙二醛和甲基乙二醛这 5 种醛、酮类副产物的生成情况(见图 1)，NOM 的醛、酮产量按其单位 DOC 所产生的量计。

表 2 NOM 组分经催化臭氧氧化、臭氧氧化和 FeOOH 吸附后的 DOC 和 SUVA

NOM 组分	DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				SUVA/ $\text{L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$			
	反应前	FeOOH/ O_3	O_3 氧化	FeOOH 吸附	反应前	FeOOH/ O_3	O_3 氧化	FeOOH 吸附
HOA	3.06	2.78	2.90	2.95	2.45	1.20	1.26	2.43
HON	3.29	2.75	3.25	2.97	1.46	0.50	0.68	1.51
HOB	2.45	1.98	2.02	2.45	0.92	0.86	0.89	0.92
HIA	3.18	2.39	3.17	2.73	1.82	0.78	0.83	1.92
HIN	2.62	2.53	2.61	2.54	0.57	0.54	0.55	0.57
HIB	2.90	2.01	2.71	2.75	2.10	1.40	1.68	2.07

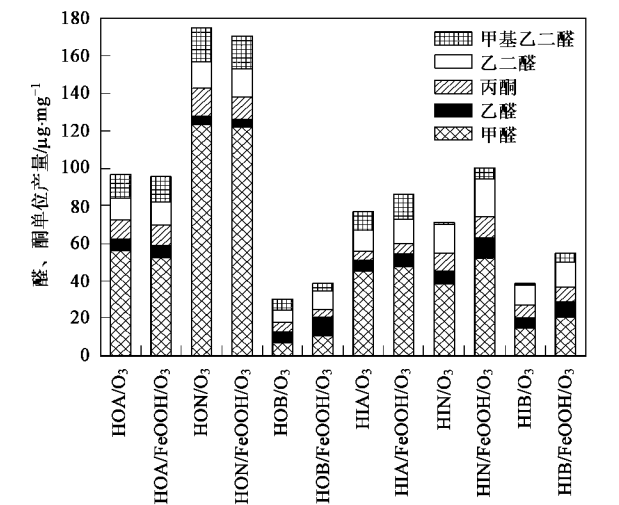


图 1 NOM 各组分催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后单位 DOC 的醛、酮产量

Fig.1 Yields of aldehydes and ketones formed from individual NOM fractions after catalytic ozonation and ozonation alone

催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后，NOM 各组分的醛、酮产物中，甲醛的产量最大，特别是 HON 的甲醛产量占其醛、酮总产量的 70% 以上(见图 1)。Swietlik 等^[7]的研究也发现 NOM 组分的臭氧氧化醛类副产物中，甲醛的产量最大；Glaze^[14]的研究中，臭氧氧化含 NOM 的天然水体时，甲醛的产量约是其他醛类产量的 10 倍。催化臭氧氧化后，除 HOA 和 HON 外，NOM 各组分的甲醛产量都比单独臭氧氧化后的升高了，这和催化氧化后乙醛的变化情况一致。而催化臭氧氧化后，6 种 NOM 组分乙二醛的产量都比单独臭氧氧化的要高，其中，HOB 催化氧化后乙二醛产量升高的幅度最高，比单独臭氧氧化的乙二醛产量升高了 53.1%。

催化氧化和臭氧氧化后，HON 产生的醛、酮副

产物的产量最大。而 HOB 和 HIB 这 2 种碱性 NOM 组分的醛、酮产量相对最小(见图 1)。NOM 各组分醛、酮产量的这种差异，主要取决于它们自身的结构组成。HON 主要由醇类物质和一些易被 O_3 攻击的芳香族化合物组成^[15]，这些结构都是小分子醛、酮副产物的前驱物；HOA 由富里酸、芳香族化合物等组成，除芳香族化合物外，富里酸也是醛、酮类产物很重要的前驱物^[2]；而 HOB 和 HIB 主要由类蛋白质、嘧啶等组成^[15]，这些物质被氧化后醛、酮的生成量较低。FeOOH 催化氧化后，HOA 和 HON 的醛、酮产量和单独臭氧氧化后的相差不多，HOB 和亲水性组分的醛、酮产量都比单独臭氧氧化后的增加了。对于臭氧氧化过程中醛、酮类形成的机理目前尚无定论，一些研究者认为醛、酮副产物是臭氧和 NOM 的不饱和侧链或芳香结构反应生成的， $\cdot\text{OH}$ 对醛类的形成没有作用，醛类的形成被认为是与臭氧分子的直接氧化有关^[16]。许多研究者^[17]还发现醛类产量随 O_3/DOC 比值的变化而不同，在某一比值下存在最高产量，超过这一比值后，醛类副产物就会被剩余臭氧氧化而产量下降。本实验所采用的臭氧投量相对较高，这就可能出现单独臭氧氧化比催化臭氧氧化有更多的剩余臭氧(催化臭氧氧化中， $\cdot\text{OH}$ 的生成促进了臭氧的分解)，可以把更多的醛、酮等羰基副产物进一步氧化掉，从而出现催化臭氧氧化后的醛、酮类产物比单独臭氧氧化后高的情况。

2.4 小分子酮酸副产物的产量

酮酸是一种含羰基、羧基和羟基等极性官能团的臭氧氧化副产物，在臭氧氧化后的饮用水中检测出 3 种酮酸副产物，分别是乙醛酸、丙酮酸、酮丙二酸。它们很容易被生物降解。滤后水中 NOM 各组分经催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后 3 种酮酸的生成

情况如图 2 所示.

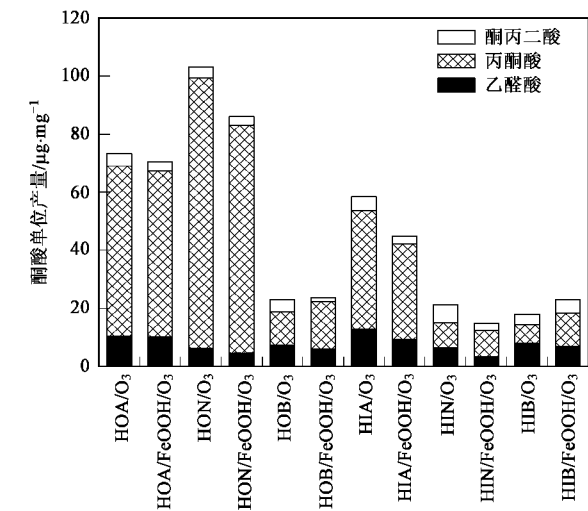


图 2 NOM 各组分经催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后单位 DOC 的酮酸产量

Fig.2 Yields of ketoacids formed from individual NOM fractions in catalytic ozonation and ozonation alone

NOM 各组分经催化氧化和臭氧氧化后, 酮酸的产量比醛、酮类的低一些. 它们约占到本实验中小分子副产物总量的 30% ~ 50%. NOM 各组分的酮酸产量中, 丙酮酸的产量最高(除 HIB 外), 酮丙二酸产量最低(见图 2). 催化臭氧氧化后, 除 HOA 的乙醛酸产量和单独臭氧氧化后的相差不大外, 其余 NOM 组分的乙醛酸产量都比单独臭氧氧化后的降低了, 研究表明, 乙二醛可以被 O₃ 进一步氧化成乙醛酸^[18]. 本实验中 O₃ 投量较高, 对大多数 NOM 组分来说, 单独臭氧氧化可能都会比催化臭氧氧化有更多的分子臭氧把部分乙二醛氧化成乙醛酸, 这可能就是 NOM 组分单独臭氧氧化后其乙二醛的产量比催化臭氧氧化后的低(见图 1), 而乙醛酸的产量却比催化臭氧氧化后的高的原因. 对于其他 2 种酮酸副产物, 催化氧化后情况各异: HOA、HON 和 HIA 的丙酮酸产量比臭氧氧化的要低, 其余 3 种 NOM 组分的丙酮酸产量却比单独臭氧氧化的要高; 酮丙二酸的产量比单独臭氧氧化的都低(除 HIB 外).

HOA、HON 和 HIA 这 3 种组分, 催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后的酮酸产量都很高(见图 4), 其中, HON 的酮酸产量最高. HIN 和 HIB 的酮酸产量相对最低. 且 2 种碱性组分(HOB, HIB)的酮酸产量相对都很低. 除了 HOB 和 HIB 这 2 种碱性 NOM 组分外, 其余 4 种组分经 FeOOH 催化氧化后, 酮酸产量都比单独臭氧氧化后的低. 这和催化氧化后醛、酮

的产量情况不同(见图 1).

2.5 醛、酮、酮酸总产量及 NOM 各组分氧化后的可生化性

图 3 是 NOM 各组分经催化氧化和单独臭氧氧化后单位 DOC 的醛、酮及酮酸小分子副产物总产量的生成情况. 以醛、酮和酮酸这些小分子副产物的总产量而言, FeOOH 催化氧化在一定程度上降低了 HON 的臭氧氧化副产物, 但对其他 NOM 组分来说, FeOOH 催化氧化在降低醛、酮类和酮酸总产量方面的效果很弱, 有的甚至还有所升高(如 HOB、HIN 和 HIB 这 3 种 NOM 组分)(图 3). 同时, 对 HON 这类醛、酮、酮酸小分子副产物生成量最高的 NOM 组分来说, 催化氧化降低其氧化副产物产量的幅度非常有限, 因此, FeOOH 催化氧化并不能有效地降低 NOM 组分的小分子氧化副产物的产量.

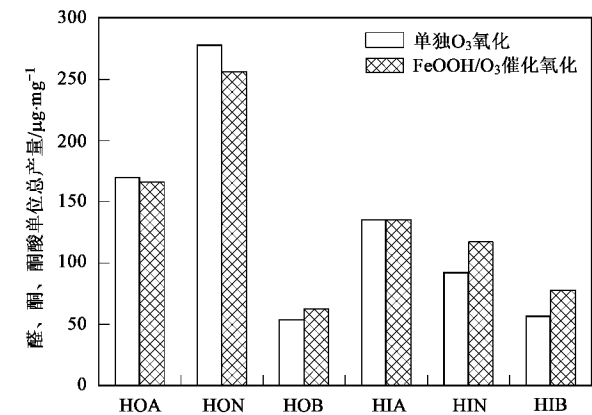


图 3 NOM 各组分经催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后单位 DOC 的醛、酮、酮酸总产量

Fig.3 Total yields of aldehydes, ketones and ketoacids formed from individual NOM fractions in catalytic ozonation and ozonation

研究表明醛类和酮酸的总量与 BDOC 有关^[19]. 因此, 它们可以作为衡量生物稳定性的指标. NOM 各组分经催化氧化和单独臭氧氧化后的醛、酮、酮酸折算有机碳占各组分氧化后 DOC 的百分比, 可间接地显示氧化后剩余 DOC 的可生物降解性. 本实验中, 催化氧化和臭氧氧化后, HOB 的副产物有机碳所占 DOC 的比例(质量分数)最小, 约为 2.8% 和 3.4%. HON 经催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后, 其副产物的折算有机碳分别是氧化后 DOC 的 11.9% 和 12.9%, 是 NOM 各组分中副产物有机碳所占比例最大的(图 4). 表明该组分经催化氧化和臭氧氧化后具有很高的可生化性. 此外, HOA 和 HIA 这 2 种组分的副产物有机碳占 DOC 的质量分数也很高(见图 4), 而这 3 种 NOM 组分又是滤后水 NOM 的主要

组成部分(三者之和占 6 种 NOM 组分的 98% 以上), 这表明该滤后水经催化氧化和单独臭氧氧化后也会具有较高的生物不稳定性. 催化氧化和单独臭氧氧化相比, NOM 各组分的折算有机碳的比例都不同程度的升高了. 这就表明 FeOOH 催化氧化进一步提高了滤后水中各种 NOM 组分的可生化性, 后续结合生物活性炭过滤等生物处理工艺是保障催化氧化后水的生物稳定性所必不可少的工艺. 且由于催化氧化后水中剩余 DOC 的可生化性比单独臭氧氧化后的高, 也就是说催化氧化后生物处理的进水生化性较高, 其生物处理工艺的效能就会相对较高, 出水 DOC 及 DBPs 前驱物的含量就会很低. 因此, FeOOH 催化臭氧氧化作为一种深度水处理技术, 在提高饮用水水质方面比单独臭氧氧化具备更多的优越性.

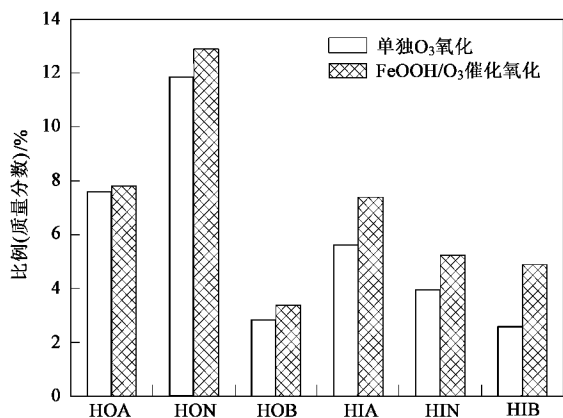


图 4 催化臭氧氧化和单独臭氧氧化 NOM 各组分
后醛、酮、酮酸总量占氧化后 DOC 的比例

Fig.4 Percent of the sum of by-products carbon in aldehydes, ketones, and ketoacids to final DOC of individual NOM fractions after catalytic ozonation and ozonation

3 结论

(1) FeOOH 催化臭氧氧化显著地提高了 NOM 各组分的 DOC 去除率, 明显降低了 SUVA.

(2) NOM 各组分经催化臭氧氧化后生成的醛、酮类产物中, 甲醛产量最大; 酮酸类产物中, 丙酮酸产量最大.

(3) 6 种 NOM 组分中, HON 的醛、酮、酮酸小分子氧化副产物的产量最高.

(4) FeOOH 催化臭氧氧化并不能明显降低 NOM 组分的醛、酮等小分子氧化副产物的产量, 甚至还提高了有些 NOM 组分的副产物产量. NOM 各组分催化臭氧氧化后剩余 DOC 的可生化性升高了. 因此, 生物活性炭过滤等生物处理工艺是保障催化氧化后水的生物稳定性所必不可少的工艺.

参考文献:

- [1] Park J S, Choi H, Ahn K H, *et al.* Removal Mechanism of Natural Organic Matter and Organic Acid by Ozone in the Presence of Goethite [J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2004, **26**(2): 141-151.
- [2] 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.
- [3] 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 Research*, 1999, **33**(11): 2587-2592.
- [4] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 78-84.
- [5] 鲁金凤, 张涛, 马军, 等. 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水 THMs 生成势的控制作用[J]. *环境科学*, 2006, **27**(5): 935-940.
- [6] 张涛, 鲁金凤, 马军, 等. 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水卤乙酸生成势的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(8): 1580-1585.
- [7] Świetlik J, Dabrowska A, Nawrocki J, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 547-558.
- [8] Huang W J, Fang G C, Wang C C. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **345**(1-3): 261-272.
- [9] Sax M, Kalberer M, Zenobi R. Sampling Gaseous Oxidation Products of Aromatic Compounds in Gas/particle Separation Systems [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, **5**(5): 103-107.
- [10] Westerhoff P, Aiken G, Amy G, *et al.* Relationships between the Structure of Natural Organic Matter and its Reactivity towards Molecular Ozone and Hydroxyl Radicals [J]. *Water Research*, 1999, **33**(10): 2265-2276.
- [11] Vilge-Ritter A, Masion A, Boulange T, *et al.* Removal of Natural Organic Matter by Coagulation-Flocculation: a Pyrolysis-GC-MS Study [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(17): 3027-3032.
- [12] Torrents A, Stone A T. Hydrolysis of Phenyl Picolinate at the Mineral/water Interface [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, **25**(1): 143-149.
- [13] Fife T H, Przystas T J. Divalent Metal Ion Catalysis in the Hydrolysis of Esters of Picolinic Acid. Metal Ion Promoted Hydroxide Ion and Water Catalyzed Reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**(5): 1041-1047.
- [14] Glaze W H. Reaction products of ozone: a review [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1986, **69**: 151-157.
- [15] Marhaba T F, Van D, Lippincott L R. Changes in NOM fractions through treatment: a comparison of ozonation and chlorination [J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2000, **22**(3): 249-266.
- [16] Weinberg H S, Glaze W H, Kraner S W, *et al.* Formation and Removal of Aldehydes in Plants that Use Ozone [J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1993, **85**(5): 72-85.
- [17] Can Z S, Gurol M. Formaldehyde formation during ozonation of drinking water [J]. *Ozone Sci Eng*, 2003, **25**(1): 41-51.
- [18] Weinberg H S, Glaze W H. Disinfection by-products in water treatment: the chemistry of their formation and control [M]. Washington DC: American Chemical Society, 1996. 165-185.
- [19] 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: Science and Engineering*, 1999, **21**(1): 79-98.