

臭氧氧化水中黄腐酸过程中有机物的形态变化

李静^{①②}, 曲久辉^{*①}, 刘会娟^①, 刘锐平^①, 赵旭^①, 侯一宁^{①②}

① 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

② 中国科学院研究生院, 北京 100039

* 联系人, E-mail: jhqu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2007-07-04; 接受日期: 2007-09-03

国家自然科学基金(批准号: 50538090)和国家创新研究群体科学基金(批准号: 50621804)资助

摘要 以黄腐酸为模型化合物, 研究了臭氧氧化过程中有机物形态和结构的转化. 采用超滤膜分级、GC/MS、电位滴定等手段考察了氧化中间产物的分子量分布、小分子有机物种类以及极性官能团的变化规律. 结果表明, 随着臭氧氧化反应的进行, 有机物平均分子量显著降低; 单位质量有机物(以 DOC 计)中极性官能团(羧基、酚羟基等)(mol/kg C)含量增加; 同时伴随有十六酸、苯甲酸、十八醇等极性物质和丁二酸二(2-甲基丙)酯、直链烷烃等弱极性物质的生成. 根据氧化过程中检测到的羟基自由基, 提出黄腐酸的降解主要源于臭氧分子和羟基自由基的共同氧化作用; 这两种具有不同反应机理的氧化剂对有机物的形态、结构与性质变化均有重要影响.

关键词

黄腐酸

臭氧

羟基自由基

分子量分布

极性官能团

1 前言

近年来, 臭氧以其强氧化性、无氯代副产物生成以及自分解无二次污染等优点而在水处理中得到广泛使用^[1]. 在饮用水处理中, 臭氧可有效灭活藻细胞, 并具有良好的去除藻毒素的能力^[2,3]; 此外, 臭氧还可降解持久性有机污染物和内分泌干扰物等有害物质, 提高饮用水水质化学安全性^[4]. 然而也有研究显示, 臭氧通常易将有机物转化为醛、酮、酸等中间产物而非将其彻底矿化, 从而降低饮用水水质生物稳定性, 并有可能导致后氯化过程中生成更多的消毒副产物^[5]. 本文以黄腐酸为模型化合物, 考察臭氧氧化天然有机物过程中中间产物的结构与形态变化规律, 并探讨臭氧与有机物的反应历程和机制.

2 材料与方法

2.1 实验材料

将一定量黄腐酸(市售)置于去离子水中, 充分搅拌

24 h 并经 0.45 μm 滤膜过滤后得到黄腐酸储备溶液. NaHCO_3 , H_2SO_4 , NaOH , 有机酸(十六酸、十四酸、苯甲酸、1, 2-苯二甲酸)和十八醇均为分析纯试剂, 购自北京化学试剂公司; 二氯甲烷(CH_2Cl_2 , 色谱纯)、靛蓝三磺酸钾($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{K}_3\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$)、衍生试剂氮, 氧-(三甲基硅基) 三氟乙酰胺(BSTFA)和捕捉剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, 分析纯)购自 Aldrich 公司.

2.2 实验方法

2.2.1 超滤分级实验

采用 NaHCO_3 调节待分级样品的离子强度至 4.76 mmol/L, 并调节 pH 为 8.2 ± 0.2 . 将具有不同截留分子量能力(1×10^5 , 3×10^4 , 1×10^4 , 5×10^3)的再生纤维素膜(Millipore Co., USA)置于离心超滤杯(Model 8200, Amicon Corp., Beverly, MA)中对样品进行分级, 之后对各分级样品进行相应指标分析.

2.2.2 臭氧氧化实验

臭氧氧化反应采用半连续式氧化装置(图 1).

该装置由制氧机(北京博医康实验仪器有限公司)、OS-1N 型臭氧发生器(日本三菱电机)、磁力搅拌器、玻璃反应器(3L)等组成。反应过程中控制臭氧进气量为 150 mL/min, 臭氧通入质量为 1.8 mg/min, 反应体系温度 $20.0\pm 3.0^{\circ}\text{C}$ 。每隔一定时间取样进行相关指标分析。

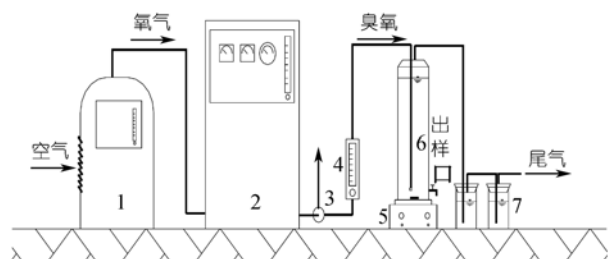


图1 臭氧氧化实验装置图

1 制氧机; 2 臭氧发生器; 3 三通; 4 流量计; 5 磁力搅拌器; 6 臭氧反应器; 7 尾气吸收器

2.3 分析方法

pH 值采用 720A 型 pH 计(Orion Co. USA)测定。

总有机碳检测采用 Muti N/C 3000 型 TOC 仪 (Analytik Jena AG, Germany)。

臭氧氧化黄腐酸的产物中, 半挥发性弱极性有机物的样品预处理方法参照 USEPA 标准方法 (NO.625)进行^[6], 以二氯甲烷进行萃取, 弱极性有机物的定性分析采用 GC6890/MS5973(Agilent Co., USA)。极性有机物前处理方法同上, 以 BSTFA 进行衍生, 衍生后的样品采用 GC6890/MS5973 进行分析。

羟基自由基由 DMPO 捕获后, 利用 ESP-300E 电子顺磁共振仪(Bruker Co., Germany)进行检测。

将待测样品利用 716 型自动电位滴定仪 (Metrohm Co., Switzerland)测定有机物羧基和酚羟基官能团含量^[7]。

3 结果与讨论

3.1 有机物分子量分布

图 2 显示了臭氧氧化黄腐酸过程中有机物在不同分子量范围内分布比例的变化规律。可以看出, 黄腐酸中的有机物主要分布在 $(1\sim 3)\times 10^4$ 范围内, 占总 DOC 的 45%; 臭氧氧化可有效减少分子量大于 3×10^4 的有机物, 同时分子量小于 1×10^4 的有机物所占的比

重却表现出不同程度的上升趋势。具体而言, 经过 50 min 的臭氧氧化, 分子量大于 3×10^4 的 DOC 比重由原来的 35.4%降到 19.6%, 而分子量小于 1×10^4 的 DOC 比例则自 23.8%增加到 43.5%。说明臭氧氧化对有机物的分子结构与形态转变有显著影响。

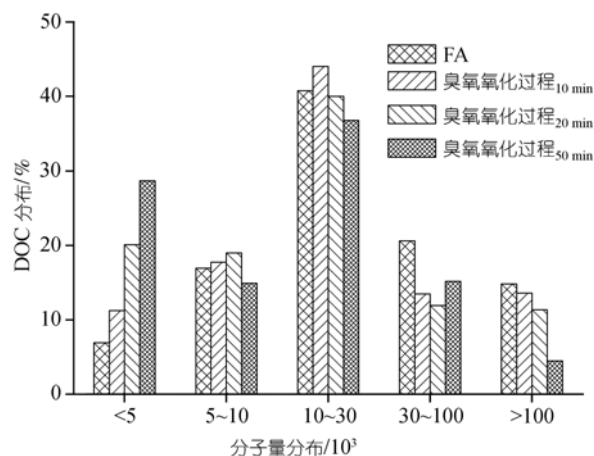


图2 臭氧氧化黄腐酸过程中有机物的分子量分布

黄腐酸初始 DOC 浓度: 3.0 ± 0.2 mg/L, pH: 8.2 ± 0.2 , 温度: $20.0\pm 0.3^{\circ}\text{C}$, 臭氧通入质量: 1.8 mg/min, 气体流量: 150 mL/min

Chiang等^[8]也研究了臭氧氧化过程中天然有机物分子量分布的变化规律, 实验结果表明臭氧可将复杂大分子有机物氧化分解为小分子有机物, 导致大分子有机物比例降低, 而小分子量范围的 DOC 含量明显增加, 有机物整体平均分子量降低, 本研究结果与此结论一致。另一方面, 图 2 显示, 在臭氧氧化过程中, 有机物的分子量并不是在反应初期即迅速降低, 而是表现为分子量逐级减少的变化规律。根据 Jason等^[9]的研究, 可以认为, 臭氧(或 $\cdot\text{OH}$ 自由基)与腐殖质等大分子有机物反应时, 首先与大分子有机物外层反应, 使有机物表面的化合键断裂并产生分子量较小的有机物; 随着反应继续进行, 这部分中间产物可进一步被臭氧(或 $\cdot\text{OH}$ 自由基)氧化为小分子物质或被完全矿化。

3.2 有机物极性变化

为了明确臭氧氧化过程中有机物性质的变化规律, 本研究系统跟踪了臭氧反应过程中单位质量有机物(以 DOC 计, kg/L)中极性官能团(羧基、酚羟基等)含量(mol/L)的变化情况。图 3 结果显示, 未经氧化的

黄腐酸羧基与酚羟基总量分别为 7.25 mol/kg C 和 1.93 mol/kg C. 相对于腐殖酸而言^[10], 本研究所采用的黄腐酸含有较高的羧基和较少的酚羟基, 偏向于酸性. 此外, 图 3 还表明, 臭氧氧化导致单位质量 DOC 中羧基与酚羟基含量持续升高. 说明臭氧氧化破坏有机物的结构并生成-COOH, ph-OH 等极性官能团, 导致有机物极性显著增加, 有机物性质改变.

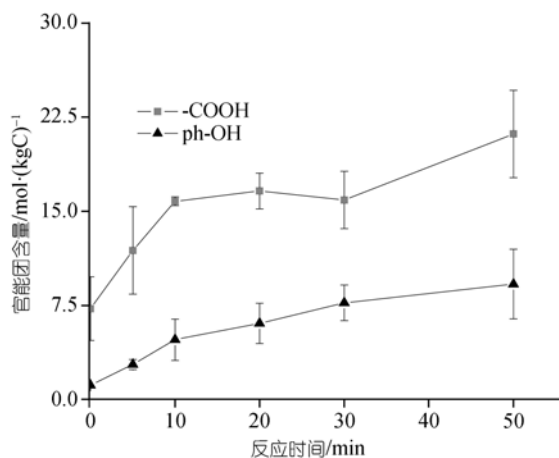


图 3 臭氧氧化黄腐酸过程中有机物的官能团含量

黄腐酸初始 DOC 浓度: 3.0 ± 0.2 mg/L, pH: 8.2 ± 0.2 , 温度: 20.0 ± 0.3 °C, 臭氧通入质量: 1.8 mg/min, 气体流量: 150 mL/min

3.3 反应产物的 GC/MS 分析

为了进一步探讨臭氧氧化黄腐酸的反应机理, 采用 GC/MS 对臭氧氧化反应的中间产物进行了定性与半定量分析. 需要指出的是, GC/MS 仅能分析分子量较小 (<500) 的有机物; 此外由于臭氧和自由基具有强氧化性 (E^0 分别 2.07 V 和 2.80 V), 氧化过程中所产生的具有较差稳定性的中间产物难以从体系中分离^[11], 因此 GC/MS 仅能检测出小分子量且化学性质稳定的反应产物.

3.3.1 极性产物的 GC/MS 分析

图 4 给出了臭氧氧化黄腐酸过程中主要极性产物的相对浓度变化规律. 可以看出, 臭氧氧化产生的极性中间产物主要为芳香酸、脂肪酸和醇等有机物. 在反应前 10 min, 大部分极性中间产物的相对浓度随着反应时间的延长而升高; 随着反应时间进一步延长, 有机酸浓度逐渐降低; 在反应达到 20 min 之后, 极性中间产物的浓度变化不大.

有研究表明, 由于-COOH 等吸电子基团的存

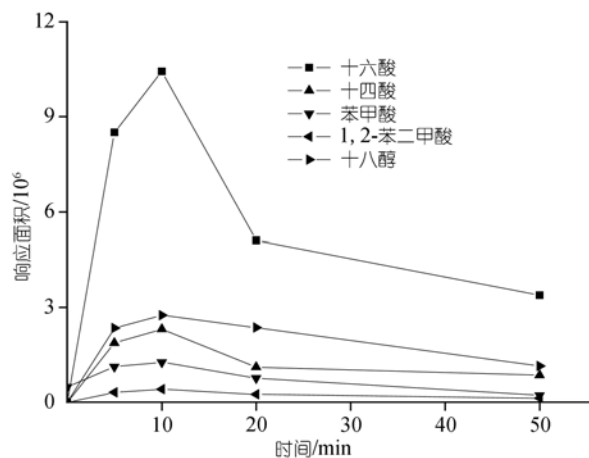


图 4 臭氧氧化黄腐酸过程中主要极性有机物的相对含量

黄腐酸初始 DOC 浓度: 3.0 ± 0.2 mg/L, pH: 8.2 ± 0.2 , 温度: 20.0 ± 0.3 °C, 臭氧通入质量: 1.8 mg/min, 气体流量: 150 mL/min

在, 导致芳香结构和 C—C 结构上的电子云密度变化从而增大了臭氧分子与有机物反应的难度. 因此可以认为, 该臭氧氧化过程中有机酸浓度的降低主要是由于·OH 自由基的氧化作用所致^[12,13]. 此外, 图 4 还表明臭氧氧化黄腐酸还产生了十八醇, 且其浓度在氧化前 10 min 积累至最大值, 之后随着氧化的继续而降低. 脂肪醇类物质的形成则可能是来源于氧化过程中的·OH 自由基对饱和 C—C 结构的脱氢反应^[14,15]. 上述结果从侧面说明, ·OH 自由基在臭氧氧化过程中对中间产物的形态转化有重要贡献.

3.3.2 弱极性产物的 GC/MS 分析

臭氧氧化大分子天然有机物, 除了生成有机酸、醇等极性物质外, 还可能产生弱极性物质. 本研究对此部分有机物 (分子量 <500) 也进行了定性分析 (表 1).

表 1 结果显示, 臭氧氧化过程中小分子弱极性产物的种类变化显著. 未经臭氧氧化的黄腐酸中, GC/MS 基本检测不到小分子有机物; 反应 10 min 后, 脂肪烃、芳香烃、酮、酯等小分子有机物种类增多; 进一步延长反应时间至 50 min, 所检测出的产物主要为直链脂肪烃、多环芳香烃类物质.

未经臭氧氧化的黄腐酸极性较强且分子量较高, 因此 GC/MS 未能在黄腐酸中检测出相应的弱极性小分子物质. 臭氧氧化使得黄腐酸结构、性质与形态发生显著变化: 首先, 黄腐酸被臭氧分子 (或其分解产生的·OH 自由基) 氧化, 长链化合物键断裂生成具有较小分子量的有机物, 如醛、酮、烃、酯类有机物. 进一步延

表 1 GC/MS 中检测出的有机物种类

时间/min	0	10	50
芳香烃	N.D.	对二甲苯	萘, 1,4-二甲苯基, 2-乙基-菲, 2,3,6-三甲基-萘
酮	N.D.	3-庚酮, 苯乙酮, 环己酮	N.D.
脂肪烃	N.D.	1,1,4-二氧杂环乙烷, 2,5-二甲基二十烷, 十九烷	十一烷, 十五烷, 十三烷, 二甲基-十六烷, 十七烷, 十八烷, 十九烷, 二十烷, 二十二烷, 二十五烷, 4,6,8-三甲基-甘菊环
酯类	N.D.	丁二酸二(2-甲基丙)酯, 己二酸二(2-甲基丙)酯	N.D.

黄腐酸初始 DOC 浓度: 3.0 ± 0.2 mg/L, pH: 8.2 ± 0.2 , 温度: 20.0 ± 0.3 °C, 臭氧通入质量: 1.8 mg/min, 气体流量: 150 mL/min, N.D.: 未检出

长反应时间, 具有较高反应活性的酮、酯类有机物逐渐与 O_3 (或 $\cdot OH$ 自由基)反应而被矿化或转化为分子量更小的有机酸(如草酸等)类物质^[16]。此外, 表 1 还表明, 相对于反应 10 min 时, 反应 50 min 后产生的有机物具有较高的饱和度, 并表现为饱和脂肪烃类有机物种类增多, 说明饱和脂肪烃是臭氧氧化的重要最终产物之一。另外, 臭氧反应后期体系中检测出了萘、萘、菲等多环芳烃类物质。已有研究发现, 黄腐酸的复杂分子内部含有高聚合度的稠环结构^[17]。因此可以推断, 在臭氧氧化黄腐酸过程中, 大分子有机结构被破坏, 高聚合度的稠环结构被臭氧氧化为低聚合度的稠环类物质, 生成如萘、萘、菲及其他类似产物(表 1)。

3.4 臭氧氧化黄腐酸的反应途径与有机物形态变化

本研究在 ESR 图谱中检测出的 DMPO—OH 也证实了臭氧反应体系中 $\cdot OH$ 自由基的存在(图 5)。而且体系中存在黄腐酸时的 $\cdot OH$ 自由基信号值比去离子水体系中的信号值高, 说明黄腐酸在一定程度上促进了 $\cdot OH$ 自由基的生成。因此, 臭氧对黄腐酸的氧化主要是由臭氧分子直接氧化和 $\cdot OH$ 自由基间接氧化两种作用组成^[18]。

Reckhow 发现^[19], 臭氧分子有选择地进攻芳香结构、烯烃和有机胺等具有富电性的不饱和官能团, 反应速率较慢。因此, 臭氧与有机物的反应多发生在 C=C 等不饱和结构上, 导致化学键断裂并生成酮、酯等不稳定中间产物; 随着反应的继续, 中间产物进一步转化为较稳定的有机酸类物质(式 1)。本研究中, 酮、酯等中间产物在反应初期(前 10 min)生成并在反应后期(反应 50 min)消失(表 1), 证实了上述反应历程的存在。

与臭氧分子对比而言, $\cdot OH$ 氧化能力更强, 能无

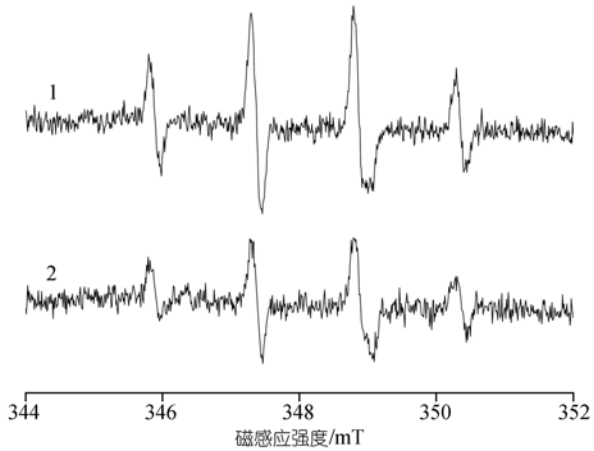
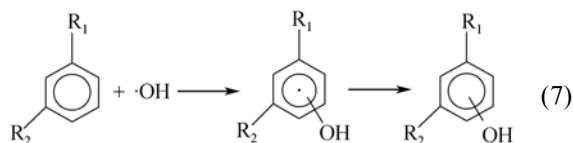
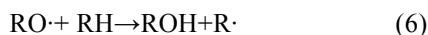
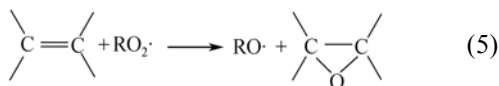
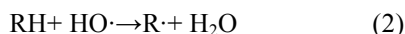
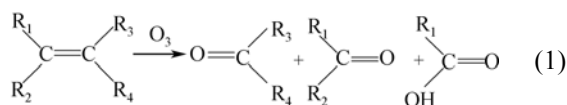


图 5 臭氧氧化黄腐酸系统(1)和臭氧氧化去离子水系统(2)中的 ESR 图谱

黄腐酸初始 DOC 浓度: 3.0 ± 0.2 mg/L, pH: 8.2 ± 0.2 , 温度: 20.0 ± 0.3 °C, 水中臭氧浓度: 10 mg/L

选择性地与有机物快速反应, 反应速率常数通常在 $10^8 \sim 10^{10} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 之间^[13], 远远高于臭氧分子与有机物的反应速率常数($1.0 \sim 10^3 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)^[12]。 $\cdot OH$ 自由基主要通过脱氢和加成作用与有机物反应。具体而言, $\cdot OH$ 自由基可通过加成反应途径与黄腐酸中芳香结构反应, 生成酚类、醚类有机中间产物; 此外, $\cdot OH$ 自由基还可以与 C—C 结构发生脱氢反应, 生成醇或环氧类化合物^[14,15]。上述中间产物可继续与臭氧分子或 $\cdot OH$ 自由基反应, 导致这些中间产物被矿化或转化为有机酸类物质^[20]。 $\cdot OH$ 自由基在臭氧氧化过程中的可能反应途径如式 2~9 所示^[14,15,20]。本研究中 GC/MS 和有机物极性官能团分析结果也证实了醇类物质和酚羟基的生成, 为推断氧化过程中有机物形态、结构的转化规律提供了证据。



4 结论

(1) 微碱性条件下, 臭氧氧化可有效降解黄腐酸并降低有机物的平均分子量;

(2) 臭氧氧化导致有机物极性增强, 表现为单位质量有机物中极性官能团(羧基和酚羟基)含量升高;

(3) 臭氧氧化导致脂肪酸、芳香酸与醇等小分子有机物的生成, 且这些极性有机物的浓度经历了先升高后降低的变化过程;

(4) 臭氧氧化过程中, 臭氧分子直接氧化与 $\cdot OH$ 的间接氧化在有机物的形态、结构转化过程中均发挥着重要作用。其中, 羟基自由基主要是通过吸氢作用和加成作用, 而臭氧分子则主要与 $C=C$ 结构反应。这两种不同的反应途径产生具有不同性质的中间产物。

参考文献

- Singer P C. Control of disinfection by-products in drinking water. *J Environ Eng*, 1994, 120: 727—743 [DOI]
- 王占生, 刘文君编著. 微污染水源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 188—189
- Rositano J, Newcombe G, Nicholson B, Sztajnbock P. Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Res*, 2001, 35(1): 23—32 [DOI]
- 李海燕, 曲久辉. 饮用水中微量内分泌干扰物质(DBP)的 O_3 氧化去除研究. *环境科学学报*, 2003, 23(5): 570—574
- Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam*, 1974, 23: 234—245
- EPA(1984)Method 625-Base/Neutrals and Acids. 49, No. 209. US Environmental Protection Agency
- Barak P, Chen Y. Equivalent radii of humic macromolecules from acid-base titration. *Soil Sci*, 1992, 154(3): 184—195 [DOI]
- Chiang P C, Chang E E, Liang C H. NOM characteristics and treatabilities of ozonation process. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 929—936 [DOI]
- Jason R H S, Zwijnenburg A, van der Meer W G J, Wessling M. Outside-in trimming of humic substance during ozonation in a membrane contactor. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(20): 6460—6465 [DOI]
- 李丽. 不同级分腐殖酸的分子结构特征及其对菲的吸附行为的影响. 中国科学院广州地球化学研究所. 博士论文, 2003, 74—76
- Zhao W, Shi H, Wang D. Ozonation of Cationic Red X-GRL in a aqueous solution: Degradation and mechanism. *Chemosphere*, 2004, 57(9): 1189—1199 [DOI]
- Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociation organic compounds. *Water Res*, 1983, 17(2): 185—194 [DOI]
- Haag W R, Yao C C D. Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(5): 1005—1013 [DOI]
- Emanuel N M. The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase. New York: Pergamon, 1965
- Walling C. In: Foote C S, Valentine J S, Greenberg A, Liebman J F, Eds, Active Oxygen in Chemistry, Blackie Academic & Professional: Glasgow, 1995. 44—45
- Kosaka K, Yamada H, Shishida K, Echigo S, Minear R A, Tsuno H, Matsui S. Evaluation of the treatment performance of a multi-stage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. *Water Res*, 2001, 35(15): 3587—3594 [DOI]
- Kramer R W, Kujawinski E B, Zang X, Green-Church K B, Jones R B, Freitas M A, Hatcher P G. Studies of the structure of humic substances by electrospray ionization coupled to a quadrupole-time of flight (QQ-TOF) mass spectrometer. *Royal Society of Chemistry 273 (Humic Substances)*, 2001, 273. 95—107
- Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res*, 1976, 10(5): 377—386
- Reckhow D A. Control of disinfection by-product formation using ozone. In: Singer P C, Ed. Formation and control of disinfection by-products in drinking water; Denver, CO: American Water Works Association, 1999. 179—204
- Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(8): 2399—2406 [DOI]