



移动扫码阅读

阮小雪, 向滢颖, 杨欣. 溴离子对紫外/氯联用工艺中天然有机质转化和卤代副产物生成的影响 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(1): 99-112.

RUAN Xiaoxue, XIANG Yingying, YANG Xin. Effect of Bromide Ions on the Transformation of Natural Organic Matter and the Formation of Halogenated Byproducts in the UV/chlorine Oxidation Process [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(1): 99-112.

溴离子对紫外/氯联用工艺中天然有机质转化和 卤代副产物生成的影响

阮小雪^{1,2}, 向滢颖³, 杨欣^{1,*}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006; 2. 中山市科学技术协会, 广东中山 528400;
3. 南洋理工大学南洋环境水务研究院, 新加坡 637141)

摘要: 紫外/氯联用作为一种高级氧化工艺, 可利用其产生的多种活性物种去除微污染物和强化消毒效果。在此过程中, 水体中存在的天然有机质(NOM)和溴离子会导致氯代和溴代消毒副产物的生成, 从而对生态安全和人类健康构成潜在风险。由于检测技术的限制, 之前的研究大多只关注常规消毒副产物, 针对紫外/氯联用工艺中 NOM 在分子层面的转化以及未知卤代副产物生成的研究非常缺乏。本研究采用傅里叶变换离子回旋共振质谱技术(FT-ICR MS), 从分子层面解析溴离子对紫外/氯联用工艺中 NOM 转化以及卤代副产物生成的影响。研究发现, 紫外/氯联用工艺中, 溴离子转化生成次溴酸和含溴自由基(例如 Br^\cdot 、 BrO^\cdot 、 Br_2^\cdot 和 BrOH^\cdot), 使得 NOM 中更多的 CHO 化合物发生转化, 特别是芳香性较高的物质, 并生成主要为单宁酸类及富含羧基的脂环类 CHO 化合物。NOM 经紫外/氯联用工艺处理后, 共检出 222 个含溴化合物(CHOBr), 与单独氯化处理后生成的 CHOBr 化合物相比具有明显更低的含碳数和芳香性指数。通过对其前体物的解析发现 CHOBr 化合物对应的前体物主要是 NOM 中 O/C 值较低或 H/C 值较高的物质, 包括 NOM 中的木质素类似物、高度不饱和类和酚类化合物, 而发生取代反应的前体物比发生加成反应的前体物的芳香值更低。单独氯化生成的大部分 CHOBr 化合物会在后氯化阶段被去除, 但紫外/氯生成的大量 CHOBr 化合物在后氯化阶段依然存在。有溴离子存在时, 紫外/氯联用工艺中识别出的 CHOCI 化合物数量远远低于无溴离子存在时的数量。在没有 Br^- 参与的紫外/氯联用工艺中, 识别出 333 个一氯化合物。当体系中加入 Br^- 后, 紫外/氯联用体系中只识别出 33 个一氯化合物。研究同时也检出了既含 Cl 又含 Br 的化合物。本研究从分子层面表征了紫外/氯联用工艺中新型含溴副产物的生成, 并阐明了其前体物的转化机理。这些发现凸显了含溴副产物的重要性, 并为该工艺在实际应用中需重视的问题提供了参考。

关键词: 紫外/氯联用; 高级氧化工艺; 天然有机质; 溴离子; 卤代消毒副产物; FT-ICR MS

中图分类号: X52; X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)01-0099-14

Effect of Bromide Ions on the Transformation of Natural Organic Matter and the Formation of Halogenated Byproducts in the UV/chlorine Oxidation Process

RUAN Xiaoxue^{1,2}, XIANG Yingying³, YANG Xin^{1,*}

收稿日期: 2024-09-23

修回日期: 2024-11-12

接受日期: 2024-11-14

DOI: 10.20078/j.eep.20241105

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22176225)

第一作者: 阮小雪(1993—), 女, 山西运城人, 博士研究生, 主要研究方向为消毒副产物的生成。E-mail: ruan_nku@163.com

通讯作者: 杨欣(1981—), 女, 河北石家庄人, 教授, 主要研究方向为新污染物的迁移转化、消毒副产物的生成与控制、溶解性有机质的转化与表征、化学氧化反应原理与过程等。E-mail: yangx36@mail.sysu.edu.cn

- (1. *School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China*;
2. *Zhongshan Association for Science and Technology, Zhongshan 528400, China*; 3. *Nanyang Environment & Water Research Institute, Nanyang Technological University, Singapore 637141, Singapore*)

Abstract: The UV/chlorine advanced oxidation process (AOP), which generates various highly reactive radical species, effectively degrades micropollutants and inactivates microorganisms. The ubiquitous presence of natural organic matter (NOM) in water leads to the generation of chlorinated disinfection byproducts, while the presence of bromide induces the generation of brominated disinfection byproducts, which are known to pose threats to ecological safety and human health. However, research has primarily focused on conventional disinfection byproducts due to the complexities associated with NOM, the diversity of halogenated byproducts, and the limitations of analytical techniques. In this study, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) was applied to elucidate the influence of bromide ions on the transformation of NOM and the generation of halogenated byproducts in the UV/chlorine AOP. The introduction of bromide in the UV/chlorine AOP facilitated the generation of hypobromous acid and bromine-containing radicals (such as Br^\cdot , BrO^\cdot , Br_2^\cdot , and BrOH^\cdot). This alteration in radical speciation led to significant transformations of CHO compounds in NOM, particularly those with higher aromaticity. The newly generated CHO compounds were mainly tannin-like and alicyclic molecules rich in carboxyl groups. A total of 222 bromine-containing compounds (CHOBr) were detected after the UV/chlorine AOP. Compared with the CHOBr compounds detected in dark chlorination, these CHOBr compounds had significantly lower carbon numbers and AI_{mod} values. Analysis of the precursors of these CHOBr, considering both addition reactions (AR) and substitution reactions (SR) as pathways, showed that these precursors had low O/C ratios or high H/C ratios. These precursors were predominantly lignin-like compounds and highly unsaturated and phenolic compounds. The SR precursors had lower aromaticity compared to AR precursors. The majority of CHOBr compounds generated during chlorination were removed during the post-chlorination process, while most of the CHOBr compounds generated in the UV/chlorine AOP remained during the post-chlorination phase. In addition to CHOBr compounds, the number of CHOCl compounds identified in the UV/chlorine AOP in the presence of bromide ions was significantly lower than that in the absence of bromide ions. For example, there were 333 one-chlorine-containing compounds in the UV/chlorine AOP without bromide ions, but only 33 CHOCl₁ compounds with the presence of bromide ions. Meanwhile, compounds containing both Cl and Br were also detected in this study. This study characterizes the formation of unknown brominated byproducts at the molecular level and elucidates the transformation mechanisms of their precursors. These findings highlight the importance of brominated byproducts and provide a reference for addressing critical issues in the practical application of the UV/chlorine AOP.

Keywords: UV/chlorine; Advanced oxidation process; Natural organic matter; Bromide ions; Halogenated disinfection byproducts; FT-ICR MS

0 引 言

饮用水安全是关系国计民生的大事,是维持社会可持续发展的重要基础。饮用水消毒与净化是保障人民健康的重要屏障,其主要目的是减少水中病原微生物的产生。然而,随着城市化发展,

微污染物已成为饮用水安全的另一大挑战。紫外/氯联用工艺是一种可以高效去除微污染物和灭活微生物的水处理方法。现有研究表明,紫外/氯联用工艺去除有机物比单独氯化有更好的效果,这主要是由于紫外/氯联用工艺中的自由基。然而,很多因素会影响紫外/氯联用工艺中有机污染物

的去效率,包括水体中存在的天然有机质(NOM)、溴离子(Br^-)等^[1-3]。特别是在紫外/氯联用工艺中,NOM通过与氯及自由基反应生成具有毒性的消毒副产物(DBPs),而 Br^- 会进一步影响该过程。

溴化物在地表水中广泛存在,检出的浓度范围一般在 $3\sim 2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4-7]。当水体中存在 Br^- ,经紫外/氯联用工艺处理后生成的溴代消毒副产物(Br-DBPs)浓度会显著增加^[8]。HOCl将 Br^- 氧化,生成次溴酸/次溴酸盐(HOBr/OBr^-)^[9-10],HOBr/ OBr^- 与NOM中的富电子基团反应生成Br-DBPs^[11]。HOBr/ OBr^- 在紫外线照射下会产生 $\text{HO}\cdot$ 和活性溴(RBS),RBS也会导致Br-DBPs的生成。此外,水体中氯和溴同时存在会引起与NOM组分的竞争反应,从而形成氯代消毒副产物(Cl-DBPs)、Br-DBPs或混合产物^[12-13]。研究表明,Br-DBPs的细胞毒性和遗传毒性比Cl-DBPs高出几十倍到几百倍^[14-16]。溴乙酸在鼠伤寒沙门氏菌染色TA100中的致突变性是氯乙酸的201.3倍,在中国仓鼠卵巢细胞中的遗传毒性是氯乙酸的23.6倍^[17]。研究发现,在紫外/氯联用工艺中,含溴化物的水体通过计算得出的理论毒性较高^[18]。因此Br-DBPs受到更多关注。然而,在紫外/氯联用工艺中 Br^- 对NOM转化及DBPs生成的影响及机制目前还未完全被阐明。

NOM的复杂性决定了NOM、溴化物和氯反应产物的高复杂性。之前的研究更多以模型化合物为前体,探讨生成消毒副产物的反应机制,以NOM复杂的混合有机物为前体探究其生成消毒副产物的规律及路径比较困难。迄今为止,大约有100多种Br-DBPs被报道为饮用水中的DBPs,几乎都是通过气相色谱/质谱法鉴定,但这种方法不适用于检测极性或高极性Br-DBPs。传统检测方法的局限性导致氯化消毒工艺中形成的总有机溴(TOBr)很大一部分尚未被鉴定或没有得到很好地表征^[19]。近年来,傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR MS)的发展,为精确识别NOM中各类化合物^[20-22]和生成的卤代消毒副产物的分子式提供了可能^[23-26]。在环境领域,利用FT-ICR MS对天然有机质及卤代消毒副产物进行分子式表征一直是研究热点。LAVONEN等选取不同水厂的水,通过表征其经过不同消毒工艺后生成的消毒副产物的分子式,提出亲电取代是NOM氯

化反应的主要反应机制^[23]。ZHANG等表征了NOM在氯化消毒前后的分子式以及生成的氯化消毒副产物,提出在氯化过程中,氧化度低(O/C比低)的NOM组分比高O/C比的NOM组分对氯的反应性更高^[24]。HAO等利用FT-ICR MS表征了海水在太阳光光解时产生的Br-DBPs和I-DBPs,推导了其反应路径^[26]。DONG等结合细胞毒性和定量遗传毒性分析以及FT-ICR MS鉴定,解析饮用水氯胺化和氯化消毒后毒性消毒副产物前体的物^[27]。VARANASI等使用FT-ICR MS研究了几种基于紫外的高级氧化工艺中Suwannee河富叶酸的组成变化,同时通过测定高级氧化工艺中自由基浓度来推测NOM与各类不同自由基的反应路径^[28]。然而,目前有关NOM在有 Br^- 存在时的紫外/氯高级氧化工艺前后的转化以及生成的卤代消毒副产物,特别是Br-DBPs的研究较少。

基于上述分析,本研究将利用FT-ICR MS精准识别反应前后体系中化合物的分子量,从而推测体系中生成物质的分子式和反应类型,为紫外/氯联用工艺中溴离子对体系中NOM组分转化和DBPs生成的影响提供分子层面上的深入分析。

1 实验与仪器条件

1.1 实验装置

本实验用SRNOM(Suwannee River Natural Organic Matter)储备液进行紫外/氯实验,紫外装置如图1所示。反应器为圆柱形石英瓶,在紫外灯外侧罩上石英保护套后将其放入圆柱形石英瓶中。之后将整个反应装置放于水浴环境中,外接控温系统保持反应过程恒温。通过平均光强的测定方法确定该装置有效光程为2.43 cm,平均光强为 $0.36\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

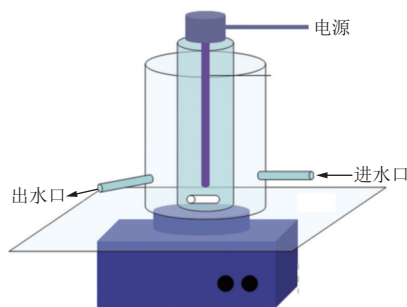


图1 紫外装置

Fig. 1 Ultraviolet experimental device

1.2 实验内容

本实验分为紫外/氯实验以及后氯化实验。

紫外/氯实验: 将含有 $3 \text{ mg} \cdot \text{C} \cdot \text{L}^{-1}$ SRNOM、 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液 (pH 7.0) 的 700 mL 溶液注入实验装置内, 同时加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离氯溶液、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr ($9.7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Br}^-$) 放在已预热 15 min 的紫外灯下照射, 使溶液暴露于紫外光照射, 从而模拟紫外/氯联用工艺处理过程。紫外线照射 30 min 后, 加入猝灭剂 Na_2SO_3 终止反应。

猝灭后的溶液进行固相萃取 (SPE): 使用前清洗固相萃取装置上连接固相萃取小柱 (Bond Elut—PPL) 的开关通道以及连接管, 以防杂质混入样品中; 用甲醇溶液活化 PPL 小柱, 在小柱中加满高纯水待用; 进行样品溶液的固相萃取, 滴速约 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 待样品全部萃取到 PPL 小柱后, 用甲醇溶液洗脱; 洗脱后的甲醇溶液放于氮吹仪下进行氮吹, 吹干后放入冰箱 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻保存; FT-ICR MS 测样前加入 0.5 mL 超纯水和 0.5 mL 甲醇复溶样品, 并于 24 h 内完成测样。通过对比样品萃取前后溶解性有机碳值 (DOC), 测得萃取回收率约为 80%。单独氯化对照组全程黑暗中进行, 其余条件与紫外/氯实验组完全相同。

后氯化实验: 在上述 30 min 紫外/氯实验结束后, 根据此时溶液中的余氯浓度, 补充游离氯到溶液中, 使得溶液中游离氯浓度达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后黑暗密闭放置 3 d。3 d 后加入猝灭剂 Na_2SO_3 终止反应并对样品进行 SPE 预处理, 氮吹后作为后氯化 3 d 实验组的样品进行 FT-ICR MS 分析。单独氯化对照组的实验除了预氯化过程在黑暗条件下进行外, 其余条件保持一致。

1.3 FT-ICR MS 仪器参数及数据处理

本研究所用 FT-ICR MS 仪器: 配备 15.0 T 超导磁体的负离子电离模式的 Bruker Solaris X FT-ICR MS。毛细管入口电压为 -3.8 kV 。每次宽带质量扫描记录了 4 个 M 32-bit 数据点, 质量采集范围设置为 m/z : 153~1 000 Da。使用注射泵以 $120 \mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的流速将样品溶液连续注入仪器的电喷雾电离源 (ESI) 单元中。在每次测量前, 将注射器和管线用 50 : 50 (体积比) 甲醇/超纯水洗涤 3 次, 最大程度地减少交叉污染和样品残留。使用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲酸钠溶液对光谱进行外部校准, 然后使用一系列已知的 NOM 化合物进行内部光谱校准。校准后, 整个质量范围内校准点的质

量误差均低于 0.15 ppm (质谱中质量偏差值单位)。

数据处理: 使用数据分析软件 (Bruker Daltonics 4.4) 对 FT-ICR MS 光谱中测到的每个峰进行分配分子式。设置软件中元素组成为 $\text{C}_{1-50} \text{H}_{0-100} \text{O}_{0-40} \text{N}_{0-3} \text{S}_{0-2} \text{Cl}_{0-5} \text{Br}_{0-5}$, 设置信噪比 (S/N) 大于 4。对于给定的化学式, 测量值和计算值之间的质量误差小于 1 ppm。同时, 通过相似质量差异 (KMD) 的其他官能团来辅助分子式分配。例如: 36.4 mDa 的差异可以通过 $^{12}\text{CH}_4$ 与 ^{16}O 的交换来解释^[29-30]。从 Bruker Daltonics 4.4 初步导出分子式后, 可以通过编程软件 Python 筛选正确的分子式, 进一步考虑的限制条件为 $\text{N}/\text{C} < 0.5$ 、 $0.333 \leq \text{H}/\text{C} \leq 2.250$ 、 $0.1 \leq \text{O}/\text{C} \leq 1.0$ ^[26]。分子量大于 500 的分子式通过同系物规则确定, 即是否在分子量 < 500 的范围内存在其同系物, 若不存在, 则认为该分子式识别错误。同时, 可以通过编程计算所有分子式的 H/C、O/C、双键当量 (DBE)、修改后的芳香指数 (AI_{mod}) 和 KMD 等参数。对于通过编程软件 Python 运算后识别出的含氯或溴的分子式, 要根据同位素规则, 再次逐一通过 Bruker Daltonics 4.4 软件确定该分子式位置 2 个同位素峰面积比例是否符合条件。如 Br 有 2 个同位素, 分别是 ^{79}Br 和 ^{81}Br , 这 2 个同位素的峰面积比应为 1 : 1。含溴分子式同位素模式下峰面积比符合 1 : 1, 才能认为该分子式的元素分配是正确的。尽管 FT-ICR MS 并不是定量的, 但在相同仪器条件下获得的相对峰强度可以用半定量方法进行比较^[31]。此外, 对于平行样品中分子式的数据处理, 实验中 2 个平行样品处理后得到的分子式通过相同的软件筛选程序; 对于最后筛选到的分子式, 通过 Excel 软件计算 2 个平行样品中共有分子式个数 (即重复率), 当重复率高于 80% 时, 一般认为 2 个样品的平行性良好, 之后选取 2 个平行样中共同的分子式信息作为该样品最后确定的分子式。

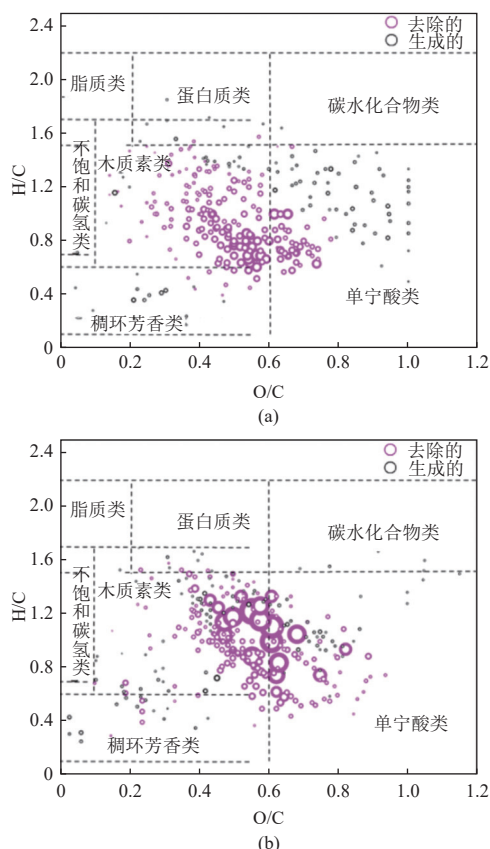
识别得到的卤代消毒副产物也可以通过 Python 运算确定其前体物。本研究中将所有的卤代 DBP 生成途径分为 2 类, 即加成反应 (AR) 和取代反应 (SR)。为了鉴定 SR, 先将氯或溴原子替换为氢, 将分子式还原为仅包含 C、H、O 的分子式, 并将其与未经处理的 SRNOM 样品中的分子式进行比较^[26]。若在 SRNOM 样品中找到该分子式, 则认为这个卤代消毒副产物是通过 SR 途径生成。例如: 将 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{Br}$ 转化为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$, 与 SRNOM 样品中的分子式进行比较, 若在 SRNOM

中找到 $C_{16}H_{18}O_{10}$, 则可以认为 $C_{16}H_{17}O_{10}Br$ 是通过 SR 形成的。若在 SRNOM 中找到 $C_{16}H_{16}O_9$, 则可以认为 $C_{16}H_{17}O_{10}Br$ 是通过 $C_{16}H_{16}O_9$ 与 $HOBr$ 发生 AR 生成。除了 AR 和 SR 外, 紫外/氯联用工艺中也存在其他反应类型, 例如氧化反应, 但这些反应机理复杂, 无法直接通过分子式比较来识别, 因此未在本研究中考虑。需要说明, 该方法虽然不能确保识别出的 SR 或 AR 一定是真实反应路径, 但可以在一定程度上反映卤代消毒副产物与其前体物之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 溴离子对紫外/氯联用工艺中 NOM 转化的影响

通过 FT-ICR MS 分析识别出的 NOM 组分大部分是只含 C、H、O 3 种元素的化合物 (CHO 化合物), 含有 N、S 等杂原子的化合物数目较少, 因而本文仅探究 NOM 中 CHO 化合物。Br⁻ 存在下, 紫外/氯联用工艺处理后新生成的 CHO 化合物与被去除的 CHO 化合物相比, 具有相对较高的 O/C 比, 且大部分新生成的 CHO 化合物位于 NOM 中丹宁酸类似物的区域内 (图 2(a))。通过对比无 Br⁻ 时新生成和去除的 CHO 化合物的分布可看出 (图 2(b)), 当体系中不存在 Br⁻ 时, 新生成和去除的 CHO 化合物分布区域高度重叠, 大部分新生成的化合物分布在木质素和丹宁酸类似物的区域内。同时, 通过精确计算图 2 中 CHO 化合物 H/C_w、O/C_w、DBE/C_w 和 AI_{mod-w} 的加权平均值 (H/C_w、O/C_w、DBE/C_w 和 AI_{mod-w}) 也印证了这个发现。由表 1 可知, 与无 Br⁻ 存在相比, Br⁻ 存在下的紫外/氯联用工艺可以去除 NOM 中 H/C_w 值更低但 AI_{mod-w} 值更高的 CHO 化合物, 同时生成 O/C_w 值更高但 AI_{mod-w} 值更低的 CHO 化合物。此结果表明体系中的 Br⁻ 会促进紫外/氯联用工艺去除 NOM 样品中不饱和程度较高的有机物, 如芳香类化合物, 且该过程是有机物逐渐氧化的过程, 有利于高含氧量化合物 (如单宁酸类化合物) 的生成。这可能是由于 Br⁻ 存在时, 体系中 HO[·]、Cl[·] 等自由基会与 Br⁻ 反应生成其他自由基, 例如 BrCl[·] 和 BrOH[·], 这些自由基可能会与 NOM 中芳香性较高的化合物反应, 且 HOCl 会将 Br⁻ 氧化成 HOBr/OBr⁻ [9-10], 而 HOBr/OBr⁻ 光解也会产生多种 RBS (式 (1~13)), 相较于 HO[·] 和 Cl[·], 这些 RBS 更具选择性, 与 NOM 中富电子基团和高不饱和度组分反应更快。LEI 等测定了 Br[·] 与 80 余种微量有机污染物的反应速率常数, 发现



注: 实验条件为 $[DOC]_0=3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{游离氯}]_0=10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_0=9.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 紫外光强 $0.36 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 时长 30 min; 图中气泡大小对应峰的相对强度大小。

图 2 (a) 仅溴离子存在时被紫外/氯联用工艺去除/生成的 CHO 化合物, (b) 无溴离子时被紫外/氯联用工艺去除/生成的 CHO 化合物
Fig. 2 CHO compounds which (a) only removed/produced after 30 min UV/chlorine AOP in the presence of bromide ions, and (b) removed/produced after 30 min UV/chlorine AOP in the absence of bromide ions

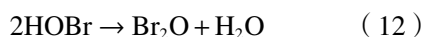
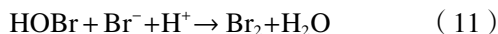
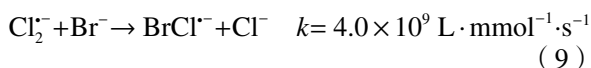
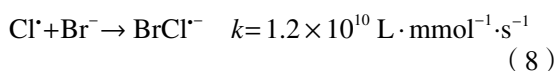
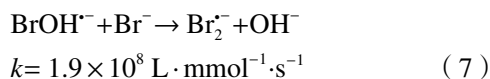
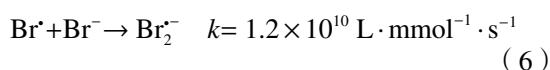
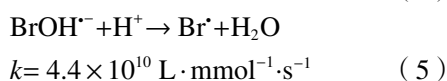
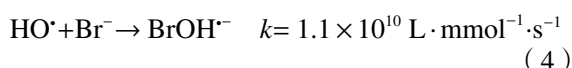
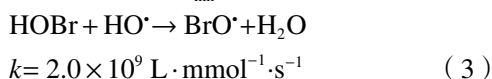
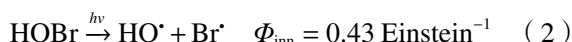
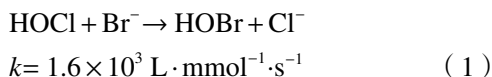
表 1 有/无溴离子条件下紫外/氯联用工艺对 CHO 化合物分子表征参数的改变

Table 1 Comparison of characterization of molecular formulas (CHO) of SRNOM after the UV/chlorine treatment with/without bromide ions

条件	CHO 化合物	H/C _w	O/C _w	DBE/C _w	AI _{mod-w}
有溴离子	去除	0.87	0.52	0.60	0.47
	生成	1.09	0.64	0.51	0.24
无溴离子	去除	1.01	0.56	0.54	0.36
	生成	1.05	0.49	0.52	0.32

注: 此表格包含的 CHO 分子式是指在有 Br⁻ 或无 Br⁻ 情况下被去除或生成的物质。

Br[·]与苯酚类反应速率高达 $10^9 \sim 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而与小分子醇类的速率仅 $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [32]。GUO 等也提出在 Br⁻和游离氯的摩尔浓度比低于 1 时, 体系中的 Br[·]在氧化微污染物中起主要作用[33]。



2.2 溴离子对紫外/氯联用工艺中卤代副产物生成的影响

Br⁻在紫外/氯联用工艺中通过影响活性物质的分布而改变卤代副产物的生成。Br⁻与活性氯(RCS)反应生成 RBS, RBS 与 NOM 之间的反应主要通过电子转移或者取代反应进行[11, 34]。电子转移反应氧化 NOM 的同时生成新的 Br[·], Br[·]继续与体系中的 HOCl 反应生成 HOBr, 进而形成一个循环过程; 而取代反应会导致无机溴变为有机溴, 即 Br-DBPs。当含有 Br⁻的水体被氯氧化时, 大约 29%~94% 的溴会以 Br⁻、HOBr 或 OBr⁻的形式存在[35]。在紫外光作用下, Br⁻、HOBr 或 OBr⁻会继续与体系中的氯、HO[·]和卤素自由基发生反应, 产生一系列自由基, 包括 Cl[·]、Cl₂[·]、ClO[·]、ClOH[·]、HO[·]、BrOH⁻、BrCl⁻、Br[·]、BrO[·]以及 Br₂⁻。这些自由基会参与 NOM 的转化并可能直接生成卤代消毒副产物(Cl-DBPs 或 Br-DBPs), 或生成卤代消毒副产物的前体物。通过 Kintecus 软件建立了自由基浓度变化的动力学模型, 估算这些自由基

在反应体系中的稳态浓度。在紫外/氯联用工艺处理过程中, Br[·]的稳态浓度最高 ($3.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 主要由 HOBr 在紫外灯下光解生成或由 BrOH⁻与 H⁺反应产生(式(2)和(5))。其次是 Br₂⁻和 BrCl⁻, 稳态浓度分别是 $2.38 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.61 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。据报道, NOM 与 Br[·]的反应速率为 $2.6 \times 10^4 (\text{mg C} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [33], 这与 NOM 与 HO[·]的反应速率($2.5 \times 10^4 (\text{mg C} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)相近[36]。Br₂⁻与 NOM 的反应速率相对较低, 仅为 $3.0 \times 10^2 (\text{mg C} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [37], 且研究发现 Br₂⁻很难被 $1 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NOM 去除[33]。体系中 HO[·]和 RCS 的稳态浓度相对较低, 浓度范围为 $10^{-18} \sim 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

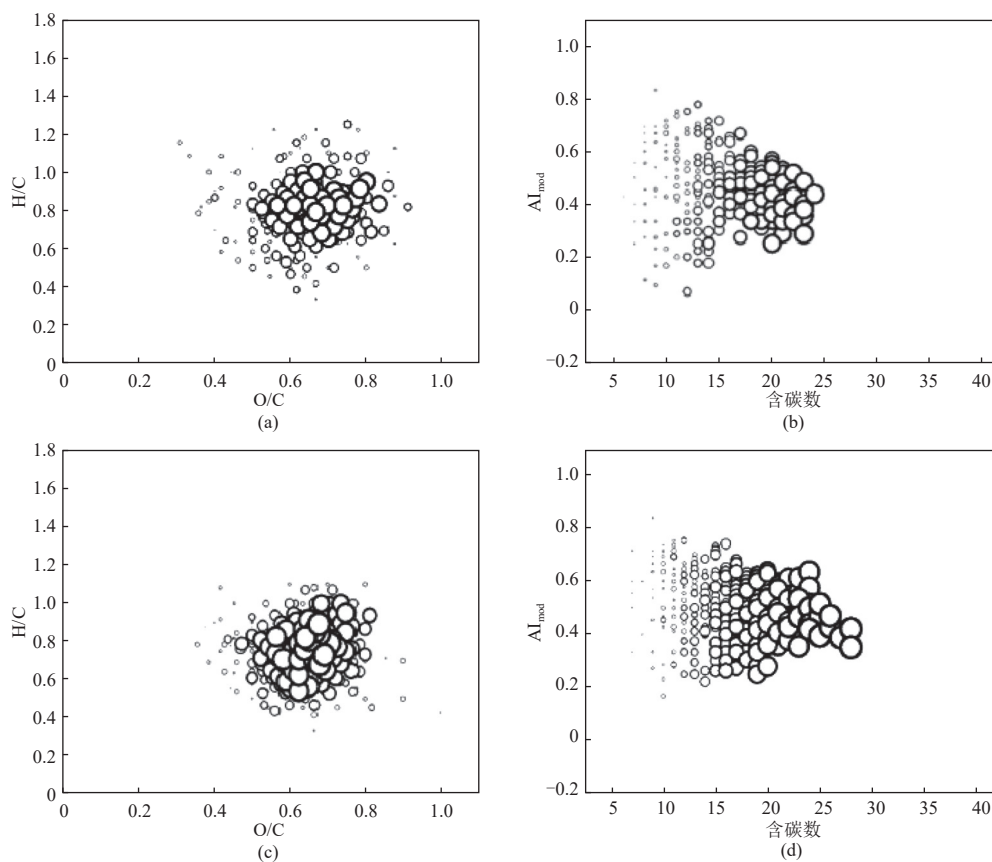
通过 FT-ICR MS 分析后, 本研究探讨的 Br-DBPs 指的是 CHOBr 化合物, 即只含 C、H、O、Br 元素的化合物。体系中识别出的 CHOBr 化合物均为只含有 1 个溴原子的化合物, 含有多个溴原子的 CHOBr 化合物未被识别, 这可能是由于 NOM 中的组分在引入 1 个溴原子后电子密度降低, 使得进一步溴化更加困难[11]。

Br⁻存在时, NOM 经紫外/氯联用工艺处理和单独氯化处理后观察到了不同的 CHOBr 化合物生成。紫外/氯联用工艺处理后的样品中识别出 222 个 CHOBr 化合物, 单独氯化处理后的样品中识别出 264 个 CHOBr 化合物。其中, 163 个 CHOBr 化合物是 2 种工艺处理后共有的。单独氯化处理中生成的 CHOBr 化合物可能是由于体系中存在的次溴酸通过亲电芳香取代, 与 NOM 中的酚类物质发生反应[38-39]。据报道, 溴与 NOM 的反应速率高于氯与 NOM 反应速率。同时, 相比于氯, 溴能够更有效地与 NOM 组分发生取代反应[36]。CRIQUET 等研究发现, 当 pH 为 7.0 时, 体系中的溴会与 NOM 的重要组分——酚类物质快速发生反应生成 CHOBr 化合物, 反应的二级速率常数在 $10^4 \sim 10^7 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间[34]; HEEB 等通过整理溴与 NOM 中的多种酚类物质反应的二级速率常数, 也发现其远远高于氯与 NOM 中酚类物质反应的二级速率常数[11]。与单独氯化处理相比, 紫外/氯联用工艺处理后生成的 CHOBr 化合物数目较少, 可能有以下 3 个原因。其一, 高分子量 Br-DBPs 向低分子量物质的转化。ZHAI 等研究表明一些 Br-DBPs 在低氯残留或无氯残留的情况下快速分解形成分子量较低的 DBPs, 直至最终分解为卤代乙酸和三卤甲烷[40]。本研究中紫外/氯联用工艺处理后余氯浓度低于单独氯化, 可能会导致 Br-

DBPs 分解成其他低分子量物质。由于 FT-ICR MS 检测的限制, 低于 150 Da 的物质无法被测定, 在一定程度上降低了可被检测到的 CHOBr 化合物的数量。其二, 2 个体系中不同活性物质导致的反应路径和 Br-DBPs 生成的差异。紫外/氯联用工艺中 HOBr 和 HOCl 会发生光降解^[41-42], 在 HOBr、HOCl 浓度降低的同时生成 HO· 和卤素自由基。这些卤素自由基更倾向于与有机物以电子转移途径反应, 难以直接加成或取代生成卤代副产物^[32, 43]。GUO 等也指出在紫外/溴体系中, 卤代 DBPs 的主要来源是 HOBr, 而非 RBS^[33]。其三, Br-DBPs 的光降解。有报道提出 Br-DBPs 也可能会发生光降解^[41-42], 从而使得紫外/氯联用工艺中能检测到的 CHOBr 化合物数目低于单独氯化。

图 3(a)(c)为紫外/氯联用工艺以及单独氯化处理后生成的 CHOBr 化合物的 H/C 以及 O/C 值的分布。通过进一步计算得到紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 化合物的 H/C_w 和 O/C_w 值分别是

0.85 和 0.65; 单独氯化处理后 CHOBr 化合物的 H/C_w 和 O/C_w 值为 0.77 和 0.64。通过对比图 3(b)(d)可看出, 单独氯化处理后一部分 CHOBr 化合物的含碳数在 25~30 之间, 但紫外/氯联用工艺处理后生成的 CHOBr 化合物的含碳数均为 25 以下, 紫外/氯联用工艺处理比单独氯化处理生成的 CHOBr 化合物具有明显更低的含碳数。此外, 一部分紫外/氯联用工艺处理后生成的 CHOBr 化合物的 AI_{mod} 值低于 0.2, 而单独氯化处理后的 CHOBr 化合物基本高于 0.2; 紫外/氯联用工艺处理生成的 CHOBr 化合物的芳香性指数要低于单独氯化处理后生成的。上述结果出现的原因可能对应了以下 3 个方面: 第一, 紫外/氯联用工艺促进大分子物质的转化。紫外/氯联用工艺过程中的紫外光解以及自由基的进攻可能会使得 NOM 部分结构遭到破坏, 并使一些带多环的结构发生开环反应, 从而将 NOM 中的组分从大分子含碳量高的化合物转化为小分子含碳量低的化合物。



注: 实验条件为 $[\text{DOC}]_0 = 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{游离氯}]_0 = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_0 = 9.7 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, 紫外光强 $0.36 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 时长 30 min;

图中气泡的大小对应 CHOBr 化合物的相对强度。

图 3 经过(a~b)紫外/氯联用工艺处理和(c~d)单独氯化处理后生成的 CHOBr 化合物的 VK 图和 AI_{mod} 图
Fig. 3 Van Krevelen and AI_{mod} diagram of CHOBr compounds identified after treatment by (a-b) UV/chlorine AOP and (c-d) dark chlorination

WANG 等发现在紫外/氯联用工艺中,与 NOM 中相对分子质量(MW 值)较低的化合物相比, MW 值高的化合物具有较高的反应速率^[44]。该体系中的 HOBr 或 RBS 可能会与开环后的 NOM 组分反应生成 CHOBr 化合物,但据文献报道这类反应一般较慢。HOBr 或 RBS 可能先与 NOM 反应生成 CHOBr 化合物,而 CHOBr 化合物会进一步紫外光解或与自由基反应转变成小分子化合物,从而造成生成的 CHOBr 化合物具有较低含碳数和较低芳香性指数。第二,不同 RBS 与 NOM 反应路径的差异。HOBr 对 NOM 中的酚类物质具有较高的反应性且生成卤代酚等化合物^[34],而 RBS 主要以电子转移的方式与酚类发生反应,难以生成卤代酚类。因而,即使紫外/氯联用工艺中存在 Br[·],且可与酚类物质发生较快反应,但卤代酚的生成主要是 HOBr 的贡献,Br[·]的贡献极少^[32-33]。在紫外/氯联用工艺中,HOBr 会参与多种反应,从而体系中 HOBr 的数量减少,而单独氯化过程 HOBr 的数量相对较高。因而与单独氯化相比,紫外/氯联用工艺中会生成较少芳香性高的 CHOBr 化合物。第三,RBS 促进体系中所有物质羟基化,导致后续反应中更为显著的碳链断裂。GUO 等探究紫外/溴体系中溴自由基降解微污染物,提出该体系下 Br-DBPs 的生成路径。他们发现紫外照射产生的 RBS 优先进促进羟基化产物的生成,然后再与 HOBr/OBr⁻反应生成 Br-DBPs,而最终生成的 Br-DBPs 还会在 RBS 的作用下发生酮化反应、脱羧反应、醌化反应等反应进一步降低其含碳数和分子量^[33]。以上 3 点造成了与单独氯化处理相比,紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 化合物具有较低含碳数和 AI_{mod} 值。

除了 CHOBr 化合物,样品中也检测到了 CHOCl 化合物。在没有 Br⁻参与的紫外/氯联用工艺中,共识别出 833 个 CHOCl 化合物,包括 333 个一氯化物、273 个二氯化物、172 个三氯化物和 55 个四氯或五氯化物。单独氯化处理的样品中共识别出 789 个 CHOCl 化合物,包括 267 个一氯化物、315 个二氯化物、176 个三氯化物和 31 个四氯化物。然而,当体系中加入 Br⁻后,紫外/氯联用体系中生成的 CHOCl 化合物的数目大大减少,只识别出 33 个一氯化物;单独氯化处理后识别出 42 个一氯化物,其中 24 个一氯化物是 2 种工艺共有的。由此表明在 Br⁻存在下,无论是紫外/氯联用工艺还是单

独氯化工艺,体系中可识别的 CHOCl 化合物的数量都大大减少。Br⁻消耗了体系中的 HOCl,减少 RCS 和 HO[·]的产生,并且进一步降低 RCS 和 HO[·]的浓度,这可能在一定程度上限制了体系中 CHOCl 化合物的生成路径,从而导致紫外/氯联用工艺处理后的 CHOCl 化合物数量低于单独氯化处理后的数量。

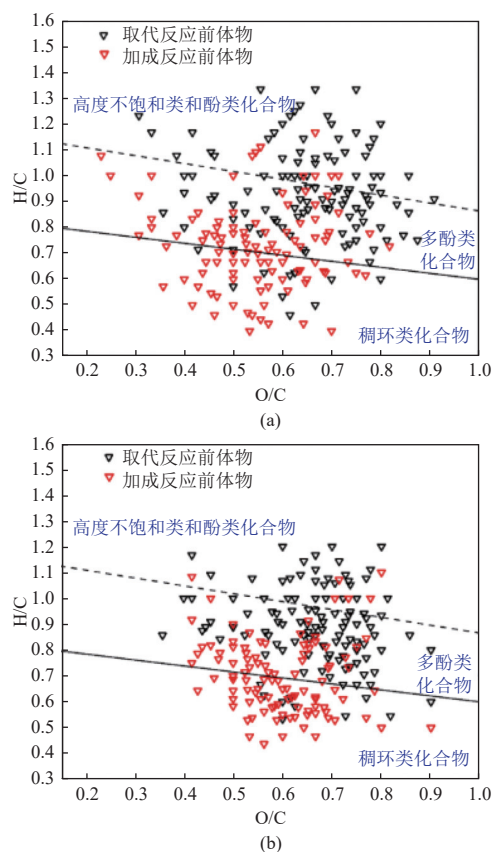
由于 Br⁻ 的加入,体系中会有 BrCl、Br₂、Br₂O 和 BrOCl 等物质产生(式(10)~(13))。这些物质也可能与 NOM 发生反应或与 CHOCl 反应生成既含 Cl 又含 Br 的化合物(BrCl-DBPs)^[45-47]。本研究也关注了 Br⁻加入后体系中 BrCl-DBPs 的生成情况。紫外/氯联用工艺处理后精确识别出 3 个 CHOClBr 化合物,分别是 C₂H₂O₂ClBr、C₂H₂O₂ClBr₂ 和 C₄H₄O₄ClBr,单独氯化处理后精确识别出 4 个 CHOClBr 化合物,分别是 C₂H₂O₂ClBr₂、C₄H₄O₄ClBr、C₅H₂O₃ClBr 和 C₅H₃O₃ClBr₂。通过进一步分析这几种 CHOClBr 化合物跟体系中生成的 CHOBr 化合物之间的联系。结果表明,紫外/氯联用工艺处理后识别出了 C₂H₂O₂ClBr₂ 的类似物 C₂H₂O₂Br₂。这表明 C₂H₂O₂ClBr₂ 与 C₂H₂O₂Br₂ 的生成可能是由于其类似物之间的转化。2 种工艺处理后的样品中均检测到 C₂H₂O₂ClBr₂ 和 C₄H₄O₄ClBr,体系中也发现了相应的 CHOBr 类似物,分别为 C₂H₂O₂Br₃ 和 C₄H₄O₄Br₂。对于仅在单独氯化处理后的样品中检测到的 C₅H₂O₃ClBr 和 C₅H₃O₃ClBr₂,C₅H₃O₃ClBr₂ 可能是 C₅H₂O₃ClBr 通过溴代反应生成的产物,也可能是 C₅H₃O₃Br₃ 的前体物。由此可以推测,CHOClBr 化合物很可能是通过取代反应进行转化。根据 DEBORDE 等的研究^[48],在 pH 等于 7.0 时,体系中的 HOCl/OCl⁻ 将 Br⁻ 氧化成 HOBr/OBr⁻ 的速率常数为 $1.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。也就是说,在反应开始的 2 min 内,体系中大概一半的 Br⁻ 就会被氧化成 HOBr/OBr⁻。HOBr 比 HOCl 的取代性更强,它可能与一些氯代产物逐步发生溴取代反应。LANGSA 等研究发现,一部分 HOBr(≤40%)可通过亲电取代与 NOM 反应生成 Br-DBPs,剩余的 HOBr(≥60%)通过电子转移与 NOM 反应,被还原为 Br⁻。然而 Br⁻ 被 HOCl/OCl⁻ 再氧化(再循环)为 HOBr,这会导致体系中未转化的 NOM 组分和已经生成的 Cl-DBPs 进一步发生亲电取代,这使得几乎所有的溴(≥87%)都参与了 NOM 的转化。HOBr 会与已经发生氯取代的 NOM 官能团通过

直接溴化反应生成 Br-Cl-NOM, 或是通过溴直接取代 Cl-DBPs 官能团上的 Cl, 从而生成 Br-DBPs^[14]。此外, 体系中可能存在的 Br₂ 会将 Cl-DBPs 中的氯原子置换成溴原子^[49], 从而生成 BrCl-DBPs 和 Br-DBPs。

2.3 溴离子对紫外/氯联用工艺中卤代副产物前体物的影响

为了进一步探讨紫外/氯联用工艺处理后生成的 Br-DBPs 的来源, 本研究通过分子式的元素组成识别 CHOBr 化合物的前体物, 同时通过计算推算反应途径是取代反应还是加成反应。需要注意的是, 在既定的运算法则下, 为了对比取代反应、加成反应特定的前体物, 本研究中已去除的部分 NOM, 既会被识别为取代反应前体物, 也会被识别为加成反应前体物的化合物。通过计算发现, 在经过紫外/氯联用工艺处理后, 有 125 个 CHOBr 化合物是通过取代反应生成的, 106 个 CHOBr 化合物是通过加成反应生成的; 在单独氯化处理后, 有 125 个 CHOBr 化合物是通过取代反应生成的, 有 104 个 CHOBr 化合物是通过加成反应生成的。虽然这 2 种工艺下通过取代反应或者加成反应生成的 CHOBr 化合物的个数基本相同, 但是这些前体物的特征不尽相同。由图 4 可以看出, 紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 化合物的前体物 O/C 值在 0.22~0.90 之间, H/C 值在 0.40~1.35 之间; 单独氯化处理后 CHOBr 化合物的前体物 O/C 值在 0.35~0.90 之间, H/C 值在 0.40~1.25 之间。与单独氯化相比, 紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 化合物的前体物的 H/C 值高, O/C 值低。这表明紫外/氯联用工艺中生成的 RBS(如: Br[·]、BrO[·]、Br₂^{·-}等)易与 NOM 中 O/C 值较低或 H/C 值较高的物质发生取代或加成反应。紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 化合物独有的前体物主要是 NOM 中的木质素类似物, 还有一些高度不饱和类和酚类化合物。

对比没有 Br⁻加入时的紫外/氯联用工艺处理中生成的 CHOCl 化合物对应的前体物以及加入 Br⁻后生成的 CHOBr 化合物对应的前体物发现: 这 2 类卤代消毒副产物存在一定数量共同的前体物。图 5 显示了 CHOCl 化合物、CHOBr 化合物这 2 类卤代消毒副产物各自独有的前体物分布, 可以看出 CHOBr 化合物和 CHOCl 化合物独有的前体物分布区域有明显区别, 大部分 CHOBr 化合物



注: 实验条件为 $[DOC]_0=3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{游离氯}]_0=10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_0=9.7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 紫外光强 $0.36 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 时长 30 min; 图中根据芳香性指数和 H/C 值被分为三类, 第一类: 稠环类化合物 ($\text{AI}_{\text{mod}} > 0.66$), 第二类: 多酚类化合物 ($0.66 \geq \text{AI}_{\text{mod}} > 0.50$), 第三类: 高度不饱和类和酚类化合物 ($\text{AI}_{\text{mod}} \leq 0.50$, $\text{H/C} < 1.5$)。

图 4 (a) 30 min 紫外/氯联用工艺处理过程和 (b) 30 min 单独氯化处理过程通过 SR 和 AR 生成的 CHOBr 化合物的前体物

Fig. 4 SR and AR precursors of CHOBr compounds during (a) 30 min UV/chlorine AOP and (b) 30 min dark chlorination

的前体物具有较低的 H/C, 结合图 4(a) 可知这类前体物易通过加成反应生成 Br-DBPs; 而 CHOCl 独有的前体物具有较高的 H/C, 这类物质易通过取代反应生成 Cl-DBPs, 即 NOM 中一部分 H/C 较低的组分在 Br⁻存在下于紫外/氯体系中易生成 CHOBr 化合物。这可能是由于 NOM 中一部分 H/C 相对较低的化合物易与 HOBr 发生加成反应, 也可能是由于 Br⁻加入后, 体系中产生了 RBS, 促进了羟基化产物的形成^[33], 继而与 HOBr/OBr⁻反应生成 CHOBr 化合物。这类 CHOBr 化合物虽是通过羟基化和溴化反应生成, 但从分子式计算的角度来看, 增加了与 HOBr 相同的分子量, 因而这类反应也在图 4 中被归为了加成反应路径。

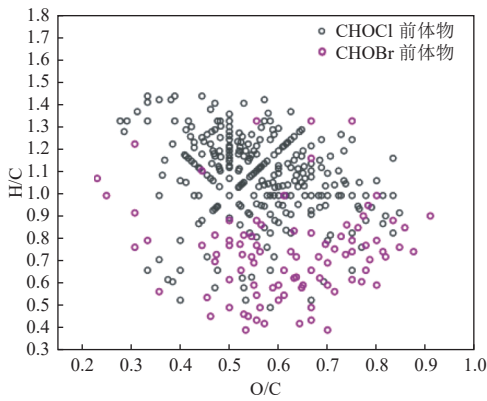
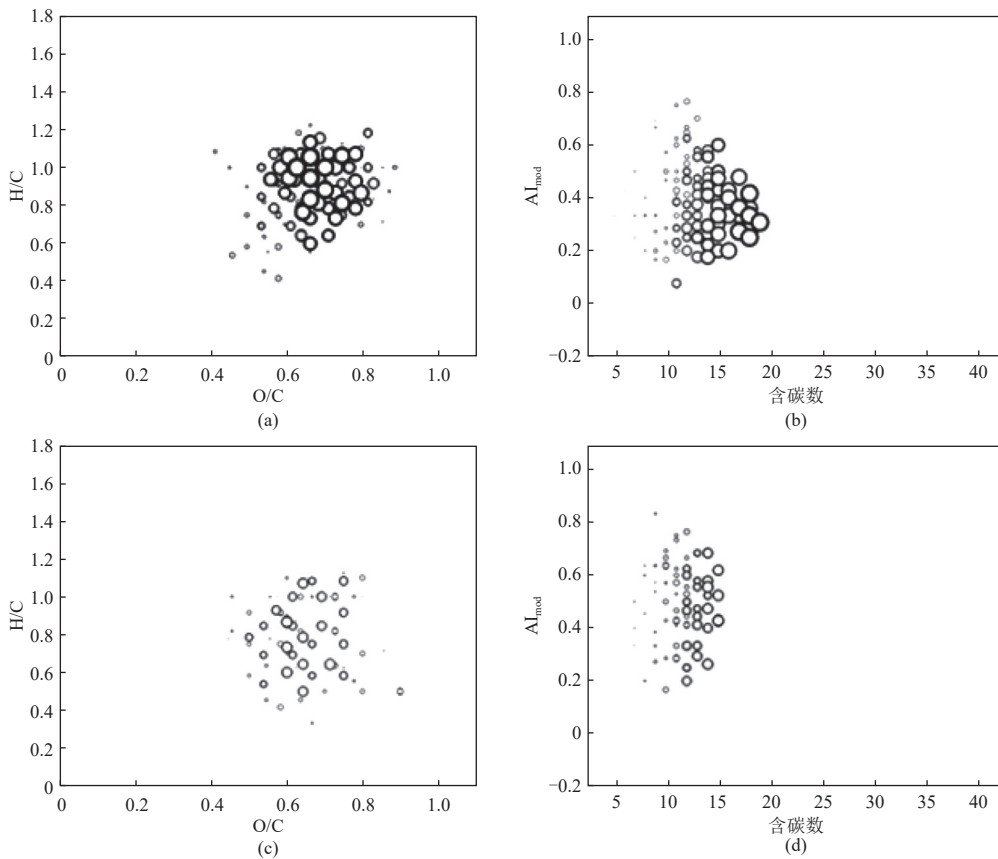


图 5 溴离子存在下经过 30 min 紫外/氯联用工艺处理后 CHOBr 独有的前体物和无溴离子存在下经过 30 min 紫外/氯联用工艺处理后 CHOCI 独有的前体物
Fig. 5 Precursors of CHOBr compounds during 30 min UV/chlorine AOP with bromide and precursors of CHOCI compounds during 30 min UV/chlorine AOP without bromide

2.4 溴离子对紫外/氯联用工艺处理后的后氯化阶段中卤代副产物生成的影响

后氯化是饮用水处理中保证管网水水质的重要步骤,需要保证出水具有足够的氯浓度以维持饮用水在管网运输过程的消毒。本研究通过 FT-ICR MS 分析后氯化阶段卤代 DBPs 的生成。结果表明,紫外/氯联用工艺处理及后氯化处理后的样品中识别出 101 个 CHOBr 化合物,而经过单独氯化处理及后氯化处理的样品中识别出 64 个 CHOBr 化合物。无论前处理是紫外/氯联用工艺还是单独氯化,后氯化结束时体系中 CHOBr 化合物的数量都大大减少,尤其是前处理为单独氯化的样品。总体而言,经过紫外/氯联用工艺处理的后氯化体系中存在的 CHOBr 化合物的相对强度要高于经过单独氯化处理(图 6)。经对比图 3 和图 6 发现,后氯化阶段生成的 CHOBr 化合物的含碳数均低于它们对应的前处理阶段,且前处理为



注: 实验条件为 $[DOC]_0=3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{游离氯}]_0=10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_0=9.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 紫外光强 $0.36 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 时长 30 min; 图中气泡的大小表示对应 CHOBr 化合物的相对强度。

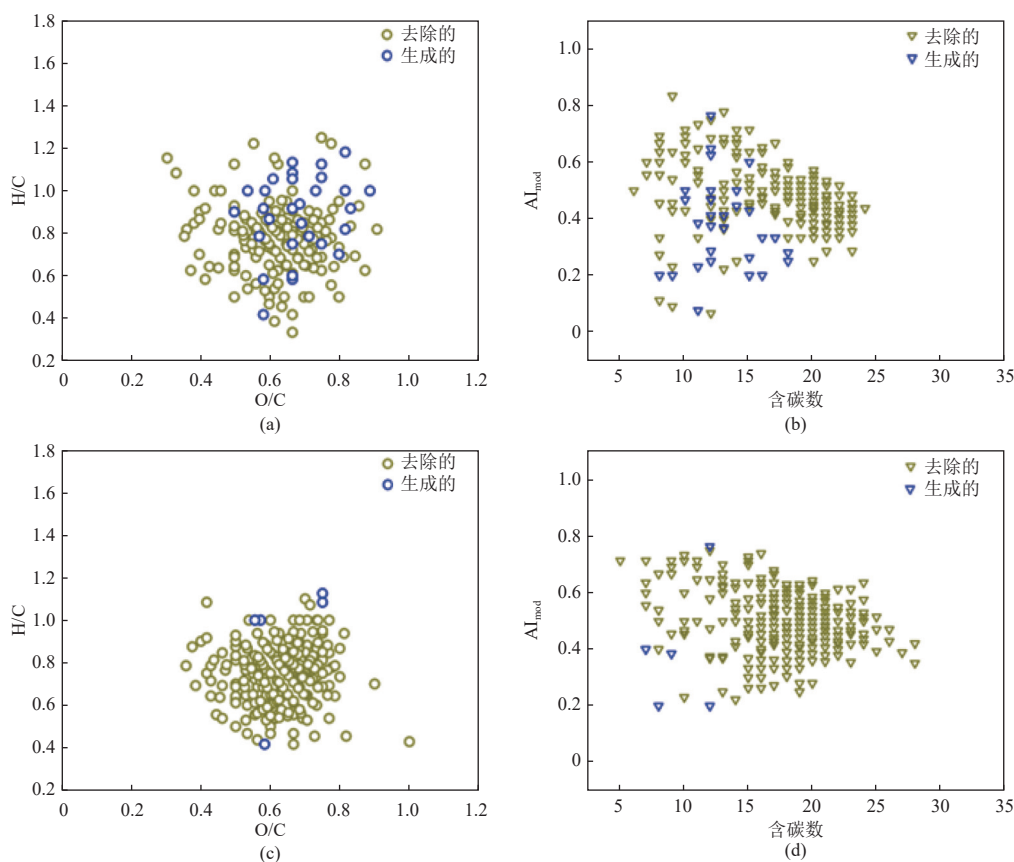
图 6 溴离子存在下(a~b)30 min 紫外/氯处理和(c~d)30 min 单独氯化处理后的 3 天后氯化阶段结束时生成的 CHOBr 化合物的 VK 图和 AI_{mod} 图

Fig. 6 Van Krevelen and AI_{mod} diagram of CHOBr compounds identified after treatment by (a-b) 30 min UV/chlorine AOP with bromide and (c-d) 30 min dark chlorination with bromide followed by 3 d post-chlorination

单独氯化时,含碳数减少的趋势更加明显。由图 6(b)(d)可看出,相较于单独氯化处理进行前处理,紫外/氯联用工艺进行前处理的样品中生成的 CHOBr 化合物的含碳数更高。造成这些结果的原因可能是紫外/氯体系中 CHOBr 化合物在 RBS 的影响下发生酮化反应、脱羧及酰化反应等^[33],使得反应后的 CHOBr 化合物结构更加稳定,在后氯化阶段不易与 HOCl 反应或发生脱卤反应;单独氯化处理后生成的 CHOBr 化合物在后氯化阶段易被去除,这也进一步证明了紫外/氯联用工艺中 RBS 对 CHOBr 化合物转化所起到的关键作用。

本研究进一步对比了 30 min 前处理以及 3 d 后氯化处理的样品中生成的 CHOBr 化合物的分子组成(图 7)。结果表明紫外/氯联用工艺前处理的样品(222 个 CHOBr 化合物)与其对应的后氯化阶段的样品(101 个 CHOBr 化合物)有 72 个相同的 CHOBr 化合物。紫外/氯联用工艺处理中生成的 72 个 CHOBr 化合物在后氯化阶段依旧未被去

除,其余 150 个 CHOBr 化合物在后氯化阶段被去除,这些被去除的 CHOBr 化合物大多含碳数较高(图 7(b))。另外,由图 7(c)可以看出,当前处理是单独氯化时,CHOBr 化合物在后氯化阶段易被去除,且不易生成新的 CHOBr 化合物。这进一步证实了 RBS 在紫外/氯联用工艺中对 CHOBr 化合物的生成所起着重要作用。紫外/氯联用工艺处理生成的 CHOBr 化合物在后氯化阶段不易被去除,因而可能在环境中保留时间较长,需要引起特别关注。此外,Br⁻存在时,紫外/氯联用工艺前处理及后氯化处理后的样品中识别出 579 个 CHOCl 化合物,单独氯化前处理及后氯化处理后的样品中识别出 472 个 CHOCl 化合物。当体系中不存在 Br⁻时,紫外/氯联用工艺前处理及后氯化处理后的样品中识别出 1 461 个 CHOCl 化合物,单独氯化前处理及后氯化处理后的样品中识别出 1 295 个 CHOCl 化合物。这些数据表明,Br⁻的存在也极大影响了体系中 CHOCl 化合物的生成。



注:实验条件为 $[DOC]_0=3.0 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{游离氯}]_0=10.0 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]=9.7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 紫外光强 0.36 mW cm^{-2} , 时长 30 min。

图 7 3 天后氯化过程与(a~b)30 min 紫外/氯前处理、(c~d)30 min 单独氯化前处理相比 CHOBr 化合物的去除、生成的 VK 图和 AI_{mod} 图

Fig. 7 Van Krevelen and AI_{mod} diagram of CHOBr compounds which produced/removed in 3 d post chlorination compared to (a-b) 30 min UV/chlorine AOP or (c-d) 30 min dark chlorination pre-treatment

3 结 论

本研究通过 FT-ICR MS, 探究了 Br^- 在紫外/氯联用工艺中对 NOM 转化和氯代、溴代消毒副产物生成的影响。

Br^- 存在时, 与单独氯化相比, 紫外/氯联用工艺会使 NOM 中更多的 CHO 化合物发生转化, 特别是芳香性较高的物质; 同时, 新生成的 CHO 化合物主要集中在单宁酸类及富含羧基的脂环类分子(CRAMs)的区域内, 这类物质具有相对较低的芳香性。紫外/氯体系中 Br^- 与活性氯以及自由基反应产生的 RBS(例如 Br^\cdot 、 BrO^\cdot 、 Br_2^\cdot 和 BrOH^\cdot) 促进羟基化产物的形成, 最终导致高含氧量化合物生成。

Br^- 的加入很大程度上影响了紫外/氯体系中 DBPs 的生成。相比于无 Br^- 时, Br^- 存在时体系中 CHOCI 的生成被显著降低。紫外/氯联用工艺中生成的 Br-DBPs 对应的前体物与单独氯化处理相比, 具有较低的 O/C 值以及较高的 H/C 值, 这类前体物属于 NOM 中的木质素类似物, 以及一些高度不饱和类和酚类化合物。在紫外/氯联用工艺中, 加入 Br^- 后生成的 CHOBBr 化合物对应的前体物与无 Br^- 加入时生成的 CHOCI 化合物对应的前体物相比, 具有明显的低 H/C 值特征。

单独氯化前处理生成的 Br-DBPs 大部分在后氯化阶段被去除, 然而紫外/氯联用工艺前处理生成的 Br-DBPs 在后氯化阶段没有被大量去除, 需要关注紫外/氯联用工艺作为前处理时后氯化阶段 Br-DBPs 的生成风险。

参考文献 (References) :

- [1] LI Ke, HOKANSON D R, CRITTENDEN J C, et al. Evaluating UV/ H_2O_2 processes for methyl tert-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: Effect of pretreatment options and light sources[J]. *Water Research*, 2008, 42(20): 5045-5053.
- [2] KEEN O S, MCKAY G, MEZYK S P, et al. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2014, 50: 408-419.
- [3] SEDLAK D L, VON GUNTEN U. The chlorine dilemma[J]. *Science*, 2011, 331(6013): 42-43.
- [4] MAGAZINOVIC R S, NICHOLSON B C, MULCAHY D E, et al. Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4): 329-335.
- [5] AGUS E, VOUTCHKOV N, SEDLAK D L. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review[J]. *Desalination*, 2009, 237(1-3): 214-237.
- [6] GRUHLIK Y, TAN J, ALLARD S, et al. Impact of bromide and iodide during drinking water disinfection and potential treatment processes for their removal or mitigation[J]. *Water*, 2014, 41: 38-43.
- [7] SOLTERMANN F, ABEGGLEN C, GÖTZ C, et al. Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 9825-9834.
- [8] HUA Zhechao, LI Dan, WU Zihao, et al. DBP formation and toxicity alteration during UV/chlorine treatment of wastewater and the effects of ammonia and bromide[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116549.
- [9] CHENG Shuangshuang, ZHANG Xinran, YANG Xin, et al. The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1806-1816.
- [10] KUMAR K, MARGERUM D W. Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid[J]. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26(16): 2706-2711.
- [11] HEEB M B, CRIQUET J, ZIMMERMANN STEFFENS S G, et al. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—A critical review[J]. *Water Research*, 2014, 48: 15-42.
- [12] ALLARD S, TAN J, JOLL C A, et al. Mechanistic study on the formation of Cl-/Br-/I-trihalomethanes during chlorination/chloramination combined with a theoretical cytotoxicity evaluation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 11105-11114.
- [13] HUA Guanghui, RECKHOW D A, KIM J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(9): 3050-3056.
- [14] LANGSA M, HEITZ A, JOLL C A, et al. Mechanistic aspects of the formation of adsorbable organic bromine during chlorination of bromide-containing synthetic waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5146-5155.
- [15] ECHIGO S, ITOH S, NATSUI T, et al. Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(5): 321-328.
- [16] KOMAKI Y, PALS J, WAGNER E D, et al. Mammalian cell DNA damage and repair kinetics of monohaloacetic acid drinking water disinfection by-products[J]. *Environmental*

- Science & Technology, 2009, 43(21): 8437-8442.
- [17] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research[J]. *Mutation Research/ Reviews in Mutation Research*, 2007, 636(1-3): 178-242.
- [18] GAO Zechen, LIN Yili, XU Bin, et al. Effect of bromide and iodide on halogenated by-product formation from different organic precursors during UV/chlorine processes[J]. *Water Research*, 2020, 182: 116035.
- [19] XIE Yuefeng. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2001, 35(6): 1599-1602.
- [20] BALUHA D R, BLOUGH N V, DEL VECCHIO R. Selective mass labeling for linking the optical properties of chromophoric dissolved organic matter to structure and composition *via* ultrahigh resolution electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9891-9897.
- [21] KELLERMAN A M, DITTMAR T, KOTHAWALA D N, et al. Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3804.
- [22] STUBBINS A, SPENCER R G M, CHEN Hongmei, et al. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(4): 1467-1477.
- [23] LAVONEN E E, GONSIOR M, TRANVIK L J, et al. Selective chlorination of natural organic matter: Identification of previously unknown disinfection byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(5): 2264-2271.
- [24] ZHANG Haifeng, ZHANG Yahe, SHI Quan, et al. Study on transformation of natural organic matter in source water during chlorination and its chlorinated products using ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4396-4402.
- [25] ZHANG Haifeng, ZHANG Yahe, SHI Quan, et al. Characterization of low molecular weight dissolved natural organic matter along the treatment trail of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5197-5204.
- [26] HAO Zhineng, YIN Yongguang, CAO Dong, et al. Probing and comparing the photobromination and photoiodination of dissolved organic matter by using ultra-high-resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5464-5472.
- [27] DONG Huiyu, CUTHBERTSON A A, PLEWA M J, et al. Unravelling high-molecular-weight DBP toxicity drivers in chlorinated and chloraminated drinking water: Effect-directed analysis of molecular weight fractions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18788-18800.
- [28] VARANASI L, COSCARELLI E, KHAKSARI M, et al. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2018, 135: 22-30.
- [29] KOCH B P, DITTMAR T, WITT M, et al. Fundamentals of molecular formula assignment to ultrahigh resolution mass data of natural organic matter[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(4): 1758-1763.
- [30] HERZSPRUNG P, HERTKORN N, VON TÜMPLING W, et al. Understanding molecular formula assignment of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry data of natural organic matter from a chemical point of view[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(30): 7977-7987.
- [31] SLEIGHTER R L, HATCHER P G. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 110(3-4): 140-152.
- [32] LEI Yu, LEI Xin, YU Yafei, et al. Rate constants and mechanisms for reactions of bromine radicals with trace organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(15): 10502-10513.
- [33] GUO Kaiheng, ZHENG Shanshan, ZHANG Xuewen, et al. Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV/bromine process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6415-6426.
- [34] CRIQUET J, RODRIGUEZ E M, ALLARD S, et al. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts—Electrophilic aromatic substitution and oxidation[J]. *Water Research*, 2015, 85: 476-486.
- [35] HUA Guanghui, RECKHOW D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. *Water Research*, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [36] WESTERHOFF P, CHAO P, MASH H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1502-1513.
- [37] DE LAURENTIIS E, MINELLA M, MAURINO V, et al. Assessing the occurrence of the dibromide radical ($\text{Br}^{\cdot-}$) in natural waters: Measures of triplet-sensitised formation, reactivity, and modelling[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 439: 299-306.
- [38] ROOK J. Haloforms in drinking water[J]. *Journal- American Water Works Association*, 1976, 68(3): 168-172.
- [39] GALLARD H, VON G U. Chlorination of phenols: Kinet-

- ics and formation of chloroform[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5): 884-890.
- [40] ZHAI Hongyan, ZHANG Xiangru. Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2194-2201.
- [41] NOWELL L H, HOIGNÉ J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—I. degradation rates[J]. *Water Research*, 1992, 26(5): 593-598.
- [42] LIU Jiaqi, ZHANG Xiangru, LI Yu. Photoconversion of chlorinated saline wastewater DBPs in receiving seawater is overall a detoxification process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 58-67.
- [43] LEI Yu, LEI Xin, WESTERHOFF P, et al. Reactivity of chlorine radicals (Cl^\cdot and Cl_2^\cdot) with dissolved organic matter and the formation of chlorinated byproducts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 689-699.
- [44] WANG Wenlong, ZHANG Xue, WU Qianyuan, et al. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity[J]. *Water Research*, 2017, 124: 251-258.
- [45] SIVEY J D, AREY J S, TENTSCHER P R, et al. Reactivity of BrCl , Br_2 , BrOCl , Br_2O , and HOBr toward dimethenamid in solutions of bromide + aqueous free chlorine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1330-1338.
- [46] MARGERUM D W, HUFF H. Role of halogen(I) cation-transfer mechanisms in water chlorination in the presence of bromide ion[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(1): 20-26.
- [47] LIU Q, MARGERUM D W. Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1127-1133.
- [48] DEBORDE M, VON GUNTEN U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: A critical review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 13-51.
- [49] LIU Chao, ERSAN M S, PLEWA M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination of algal organic matter extracted from freshwater and marine algae[J]. *Water Research*, 2018, 142: 313-324.