

韩沁雨, 杜家豫, 林涛, 等. 陶瓷膜臭氧微纳米曝气工艺降解痕量毒死蜱的机制[J]. 净水技术, 2025, 44(5): 69-77.

HAN Q Y, DU J Y, LIN T, et al. Mechanism of process of ozone micro-nano bubble aeration generated by ceramic membrane for trace chlorpyrifos degradation[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(5): 69-77.

陶瓷膜臭氧微纳米曝气工艺降解痕量毒死蜱的机制

韩沁雨, 杜家豫, 林涛*, 刘威

(河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

摘要 【目的】近年来,大量残留农药通过雨水冲刷和地表径流等方式进入地表水和地下水中,严重危害水源地的质量和人类的生命健康。因农药具有持久性和难降解性的特点,常规饮用水处理工艺无法实现对农药的高效去除。臭氧是1种绿色高效的氧化剂,但目前饮用水处理厂中臭氧氧化单元大多使用钛扩散器曝气,其发生的毫米气泡具有比表面积小且气液传质效率低的缺点,对农药的去除效果有限。【方法】该研究以有机磷类农药毒死蜱(Chlorpyrifos)为目标污染物,提出使用陶瓷膜臭氧微纳米曝气体系(CA/O₃)代替传统的钛扩散器臭氧曝气体系(TA/O₃)。【结果】试验结果表明,臭氧微纳米气泡具有比表面积大、停留时间长等优势,因此,相较于传统的TA/O₃体系,CA/O₃体系对毒死蜱的降解速率提高了67%~85%。进气臭氧浓度显著影响臭氧传质速率和毒死蜱的降解效能。通过液相色谱-串联质谱联用(LC-MS/MS)精确分析CA/O₃体系中不同保留时间的降解产物共10种,其降解途径主要为磷硫双键(P=S)氧化、碳氧键(C—O)断裂以及羟基取代。使用生态毒性预测模型(ECOSAR)软件计算降解产物的急性毒性和慢性毒性,结果表明,产物毒性随着降解的进行均呈现下降趋势。【结论】研究表明,陶瓷膜臭氧微纳米曝气体系可以实现高效降解毒死蜱,并有效控制产物毒性,为去除农药这类新型难降解污染物提供了一种切实可行的方法。

关键词 臭氧微纳米曝气 陶瓷膜 毒死蜱 降解机理 毒性

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)05-0069-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.05.008

Mechanism of Process of Ozone Micro-Nano Bubble Aeration Generated by Ceramic Membrane for Trace chlorpyrifos Degradation

HAN Qinyu, DU Jiayu, LIN Tao*, LIU Wei

(College of Environment Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract [Objective] In recent years, a large number of residual pesticides have entered the surface water and groundwater through rainwater erosion and surface runoff, which has seriously endangered the quality of water sources and human life health. Because pesticides are persistent and difficult to degrade, conventional drinking water treatment processes cannot achieve efficient removal of pesticides. Ozone is a green and high-efficient oxidant, but most ozone oxidation units in drinking water treatment plants use titanium plate aeration, and the milli-bubbles generated by it have the disadvantages of small specific surface area and low gas-liquid mass transfer efficiency, and the removal effect of pesticides is limited. [Methods] In this study, Chlorpyrifos, an organophosphorus pesticide, was taken as the target pollutant, and ceramic membrane aeration system (CA/O₃) was proposed to replace the traditional titanium diffuser aeration system (TA/O₃). [Results] The experimental result showed that the degradation rate of chlorpyrifos in CA/O₃ system was increased by 67%~85% compared with TA/O₃ system because of the advantages of ozone micro-nano bubbles such as large specific surface area and long residence time. The inlet ozone concentration significantly affected the degradation efficiency of chlorpyrifos and the ozone mass transfer rate. By LC-MS/MS, there were 10 kinds of degradation products with different retention time

[收稿日期] 2024-10-02

[基金项目] 国家重点研发计划:定向去除抗生素等的氧化-生物协同技术研发与示范(2022YFC3203702)

[作者简介] 韩沁雨(2000—),女,硕士研究生,研究方向为饮用水处理研究,E-mail:hanqinyu717@163.com。

[通信作者] 林涛(1978—),男,教授,博士研究生,研究方向为饮用水安全保障、水厂节水与排泥水安全回用、突发水污染应急等,E-mail:hit_lintao@163.com。

in CA/O₃ system, and the main degradation pathways were phosphoms-sulfur clouble bond (P=S) oxidation, carbon-oxygen bond (C—O) cleavage and hydroxyl substitution. The acute toxicity and chronic toxicity of the degradation products were calculated by using ecological toxicity prediction model(ECOSAR) software, and the result showed that the toxicity decreased with the degradation.

[**Conclusion**] This study shows that the ceramic membrane ozone micro-nano aeration system can effectively degrade chlorpyrifos, and effectively control the toxicity, which provides a feasible method for removing new refractory pollutants such as pesticides.

Keywords ozone micro-nano aeration ceramic membrane chlorpyrifos degradation mechanism toxicity

近年来,水源中残留农药的高检出率和高浓度对传统饮用水处理工艺提出严峻的挑战^[1-2],在原有水厂的处理工艺上进行改造升级成为必然的趋势。农药具有疏水性,难以被水中悬浮颗粒或絮凝剂吸附,因此很难在混凝沉淀单元被去除^[3]。臭氧氧化技术已被证实可以有效去除部分农药^[4],但后续的加氯消毒工艺可能导致农药降解产物的毒性增加^[5]。因此,为了饮用水的安全保障,有必要开发一种可以在氯化消毒前有效降低农药及其降解产物含量及毒性的方法。臭氧作为一种绿色高效的氧化剂^[6],可以有效减少消毒副产物前体物的生成。目前,饮用水处理厂的臭氧氧化单元基本使用钛扩散器曝气,但毫米级气泡因比表面积小,气液传质效率低^[7],对难降解的农药去除效果有限。近年来,臭氧微纳米气泡(直径为 10~50 μm 的微米气泡及直径小于 1 μm 的纳米气泡)技术逐步发展^[7-8],该工艺利用微纳米气泡比表面积大的优势,有效提高气液传质效率^[9],从而提高液相臭氧浓度,提高污染物的去除效率。现有的臭氧微纳米曝气方式主要包括电解法、溶气-加压曝气法^[10]和水力剪切等。但以上方法往往伴随着操作复杂、能耗高等问题。近年来,多孔膜曝气技术因其操作方便、能耗低^[11-12]、高效可控等优点受到广泛关注。该项技术通过压力使气体在通过膜孔时发生剪切,分割为大量微纳米气泡^[13]。相比有机膜的高孔隙率和低机械强度,陶瓷膜因其疏水特性和独特的微结构具有一定优势^[14],其化学性质较为稳定,且在高压条件下机械结构稳定,可以长期暴露在臭氧水中,拥有较长的使用寿命。

此研究利用陶瓷膜臭氧微纳米曝气体系降解痕量农药毒死蜱,评估其在降解农药和气液传质方面的性能,并结合密度泛函理论(DFT)和质谱技术,讨论分析降解产物及其路径。此外,使用生态毒性预测模型(ECOSRA)评估降解产物的毒性变化。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

色谱纯甲醇、乙腈(纯度为 99.8%)购买自 Sigma-Aldrich,毒死蜱、色谱纯二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃(纯度为 99.2%)、丙酮(纯度为 97%)、碳酸氢钠、硫酸钠、氯化钠、黄腐酸购买自阿拉丁,Na₂S₂O₃、浓硫酸、乙二醇四乙酸(EDTA)二钠盐均从国药购买。使用毒死蜱固体标准品(纯度≥99%)和乙腈配制 100 mg/L 毒死蜱乙腈母液备用,而后使用超纯水将其稀释成 10 mg/L 毒死蜱溶液,根据毒死蜱初始浓度的要求添加至反应柱中。多孔陶瓷膜和钛扩散器均由深圳乐天中清科技提供,其性能参数如表 1 所示。臭氧发生器(ZJC-WS02)、气态臭氧浓度监测仪和液相臭氧浓度监测仪(PLT300-O3)由上海众净环保有限公司提供。OASIS C18 6 mL/500 mg 固相萃取柱从 Waters 购买。

表 1 陶瓷膜和钛扩散器性能参数

Tab. 1 Performance Parameters of Ceramic Membrane and Titanium Diffuser

曝气装置	平均孔径/μm	孔隙率	材料	形状和规格/mm
陶瓷膜	1	35%~45%	无机陶瓷材料	矩形面板(80×90)
钛扩散器	10	30%~40%	钛粉	球面式[直径(φ)为 60]

1.2 试验方法

如图 1 所示,通过陶瓷膜发生臭氧微纳米气泡和钛扩散器发生毫米级气泡的试验均在反应柱(内径为 110 mm,高为 1 000 mm)中进行,配备高压的臭氧发生器将氧气制备为臭氧,通过气态臭氧浓度检测仪(装置前配备滤尘器,装置后配备废气收集装置(KI 溶液,质量分数为 2%) and 流量控制阀校正臭氧投加量后,分别由平板陶瓷膜(80 mm×90 mm)和钛扩散器(直径为 60 mm 的半球形模型)发生臭氧气泡。在不同臭氧氧化时间下跟踪污染物的浓度变化,并向样品中加入 1 mL Na₂S₂O₃(0.01 mol/L)作为反应终止剂。所有管路材质均使用聚四氟乙烯

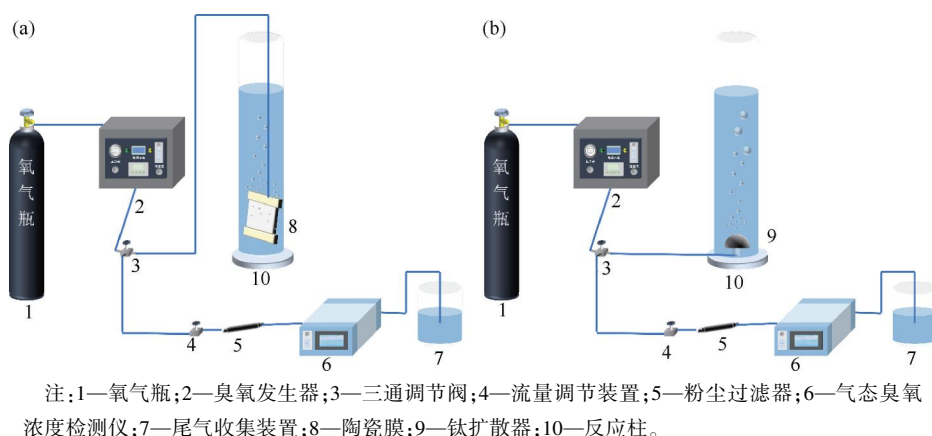


图 1 (a) 陶瓷膜臭氧微纳米曝气体系; (b) 钛扩散器臭氧曝气体系

Fig. 1 (a) Ceramic Membrane Aeration System; (b) Titanium Diffuser Aeration System

(PTFE), 管路接头均使用不锈钢材质。

1.3 检测方法

本试验需要检测痕量毒死蜱的浓度变化情况, 水样的预处理和固相萃取步骤如下。水样经 0.45 μm 滤膜过滤, 加入体积比为 3 : 7 (硫酸 : 水) 的硫酸溶液调节 pH 值 < 2, 加入 1 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液 (0.2 mol/L)。使用 5 mL 甲醇、5 mL 水和 5 mL pH 值 = 2 的稀硫酸, 以 2 mL/min 的流速通过亲水亲脂平衡 (HLB) 固相萃取柱进行活化, 余 3/4 的水待富集。将试验收集水样匀速通过固相萃取柱进行富集。富集完成后, 使用 5 mL 超纯水淋洗柱子。结束后开泵缓慢加压抽干小柱 20~30 min。用 4 mL 四氢呋喃洗脱。40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴氮吹至近干, 使用复溶液定容至 1 mL。使用 PTFE 0.22 μm 膜过滤后待检测。

分别使用气态臭氧浓度仪和液相臭氧浓度仪监测进气臭氧浓度和液相臭氧浓度。使用总有机碳分析仪 (Shimadzu TOC-L Ltoccpn, Japan) 测定总有机碳。使用 LC-MS/MS (Agilent) 1290/6460 三重四级杆质谱, 配备 Eclipse Plus C18 RRHD (填料粒径为 1.8 μm , 内径为 2.1 mm, 柱长为 50 mm) 色谱柱测定毒死蜱浓度。流动相采用体积分数为 0.1% 的甲酸水溶液 (A 相) 和乙腈 (B 相), 流速为 0.2 mL/min, 柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积为 10 μL 。质谱检测参数为: 母离子质荷比 (m/z) 为 349.9, 定量离子 m/z 为 197.9 (碰撞能量为 16 eV), 扫描方式为正负离子源全扫描。 m/z 扫描值为 50~500。

1.4 传质系数计算方法

根据双膜理论计算臭氧表观传质系数, 臭氧从气相向液相传质的过程的速率方程如式 (1)。

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L A \times (C_L^* - C_L) - k_d C_L \quad (1)$$

其中: C_L ——液相中臭氧质量浓度, mg/L;

C_L^* ——液相中臭氧平衡质量浓度, mg/L;

k_L ——液膜传质系数, m/min;

A ——气液比表面积, m^2/m^3 ;

dC_L/dt ——液相臭氧浓度随时间的变化速率;

k_d ——臭氧自分解系数, min^{-1} ;

t ——曝气时间, min。

积分如式 (2)。

$$\ln \left(\frac{X^* - X_0}{X^* - X_t} \right) = (k_L A + k_d) t \quad (2)$$

其中: X^* ——液相中臭氧平衡质量浓度, mg/L;

X_t —— t 时刻对应的液相臭氧质量浓度, mg/L;

X_0 ——初始时刻的液相臭氧质量浓度, mg/L。

即绘制 $\ln[(X^* - X_0)/(X^* - X_t)]$ 随 t 变化的曲线, 直线的斜率即为 $k_L A + k_d$ 。

1.5 降解路径分析和毒性评估

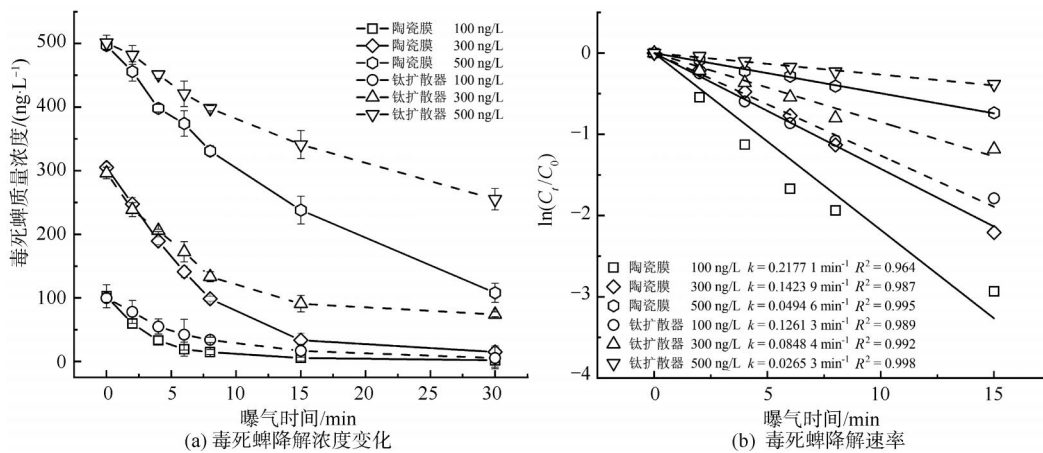
本研究使用 Materials Studio 中的 DMol3 模块, 模拟测定分子结构的福井函数和前线轨道, 其中 HOMO 代表最高占据分子轨道, LUMO 代表最低未占据分子轨道。使用 ECOSAR 软件预测陶瓷膜臭氧微纳米曝气体系降解毒死蜱产生的降解产物对于绿色藻类、鱼类和水蚤的急性毒性 (EC/LC_{50}) 和慢性毒性 (Chv) 的变化情况。

2 结果和讨论

2.1 不同体系对毒死蜥降解的影响

本试验在 pH 值为 7, 水温为 10 ℃ 的条件下进行。如图 2(a) 所示, 相同曝气条件下陶瓷膜臭氧微纳米曝气 (ceramic membrane aeration system, CA/O₃) 体系对毒死蜥的降解效果明显优于钛扩散器曝气 (titanium diffuser aeration system, TA/O₃) 体系。曝气 30 min 时, CA/O₃ 体系可以基本去除 100 ng/L 和 300 ng/L 的毒死蜥, 对于 500 ng/L 毒死蜥的去除率也达到 78.27%。但 TA/O₃ 体系对于较高底物浓度的降解效果受到限制, 对于 500 ng/L 毒死蜥的去除率仅有 49.1% 左右。CA/O₃ 体系相较于 TA/O₃ 体系对 100、300、500 ng/L 毒死蜥的去除效果分别提升 12.95%、18.98%、29.17%。由于试验投加的臭氧浓度远高于毒死蜥浓度, 因此, 在反应过程中臭氧消耗的浓度变化可忽略不计, 降解过程可简化为毒死蜥浓度随时间的指数衰减, 符合伪一级反应动力学的假设。其伪一级动力学模型如图 2(b) 所示, 拟合结果均表现出良好的线性关系, R^2 均大于 0.95。CA/O₃ 体系对毒死蜥的反应速率常数为 0.049 46、0.142 39、0.217 71 min⁻¹, 比同条件下的 TA/O₃ 体系的反应速

率常数增长 67%~85%。研究表明, CA/O₃ 体系生成的气泡尺寸通常为 40~75 μm^[13], 而 TA/O₃ 生成的气泡尺寸多为毫米级别, 因此, 微纳米气泡具有更大的比表面积, 可以显著提高臭氧的气液传质速率。同时, 微纳米气泡的尺寸小, 可承受的浮力小, 在液体中的停留时间更长, 因而部分气泡可以实现完全溶解^[15], 可以提高臭氧在液相中的实际浓度, 进而增强对毒死蜥的降解效能。而 TA/O₃ 生成的常规毫米气泡上升速度快, 臭氧溶解时间短, 导致毒死蜥的降解效率更低。此外, 在相同接触时间内, 臭氧投加量对毒死蜥的降解有显著影响。尽管 CA/O₃ 和 TA/O₃ 体系中的进气臭氧浓度均为 85 g/(N·m³), 但当进气臭氧流量为 0.2 L/min 时, CA/O₃ 体系的入口压力需要为 0.14 MPa, 而 TA/O₃ 体系的进口压力只需要为 0.02 MPa。由于气体膨胀效应, CA/O₃ 体系中的实际臭氧投加量高于 TA/O₃ 体系。此外, 根据亨利定律, 较高的曝气压力会增加气体在水中的溶解度。微泡的界面效应在毒死蜥降解中也起着重要作用^[16], 微泡的带电表面促进了毒死蜥悬浮颗粒的吸附。微泡表面破裂, 同时释放出大量能量, 形成局部高温高压区, 加速了降解过程。



注: 进气臭氧浓度 = $(85 \pm 2) \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m}^3)$, 进气臭氧流量 = 0.2 L/min, 温度为 10 ℃, pH 值 = 7, 毒死蜥质量浓度分别为 100、300、500 ng/L; C_t 为 t 时刻毒死蜥的质量浓度, C_0 为 0 时刻毒死蜥的质量浓度, 下同。

图 2 不同体系中毒死蜥降解效能差异

Fig. 2 Degradation Efficiency of Chlorpyrifos in Different Systems

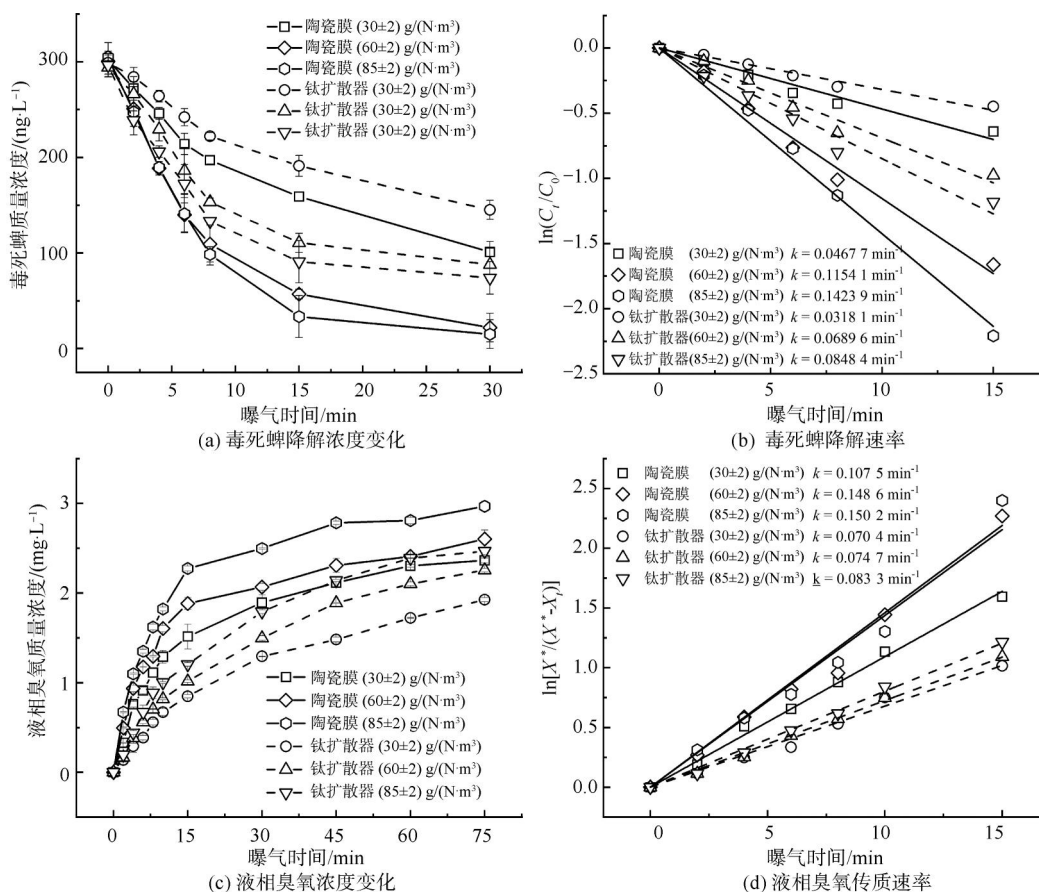
2.2 不同臭氧投加量对毒死蜥降解的影响

图 3 显示了不同系统中不同进气臭氧浓度对毒死蜥降解的影响。当进气臭氧浓度为 30、60 g/(N·m³) 和 85 g/(N·m³) 时, 曝气 30 min 后, CA/O₃ 体系中初始质量浓度为 300 ng/L 的毒死蜥去除效率分别

达到 63%、90% 和 95%。而在相同条件下, TA/O₃ 体系中相同初始浓度的毒死蜥去除率仅为 53%、68% 和 75%。此外, 毒死蜥在 CA/O₃ 中的表观速率常数 (k_{obs}) 比在 TA/O₃ 中高 47%~70%。在进气臭氧流量恒定的情况下, 进气臭氧浓度的增加

导致臭氧投加量增加,从而显著提高毒死蜱的降解效率。对于 CA/O₃ 体系,随着进气臭氧浓度从 30 g/(N·m³) 增加到 85 g/(N·m³),30 min 时所对应的液相臭氧质量浓度从 1.8 mg/L 增长到 2.5 mg/L,臭氧传质速率也从 0.107 5 min⁻¹ 增加

到 0.150 2 min⁻¹ (提高了约 40%)。相比之下,TA/O₃ 体系仅增加了 19%。这种差异源于微泡周围存在较薄的液膜或扩散层^[17],这缩短了气体分子的扩散路径并降低了传质阻力,这种影响在高臭氧浓度下尤为明显。



注:进气臭氧流量=0.2 L/min,温度为 10 ℃,pH 值=7,毒死蜱质量浓度为 300 ng/L, X^* 为对应条件下液相臭氧饱和浓度, X_t 为 t 时刻液相臭氧浓度。

图 3 不同臭氧进气浓度条件下毒死蜱降解效能和液相臭氧传质效能差异

Fig. 3 Degradation Efficiency of Chlorpyrifos and Mass Transfer Rate of Ozone under Different Inlet Ozone Concentrations

2.3 不同浓度腐植酸对毒死蜱降解的影响

由于腐植酸广泛存在于地表水和地下水中,因此,本研究通过添加不同浓度的腐植酸模拟实际水环境条件。如图 4 所示,不同浓度的腐植酸对陶瓷膜臭氧微纳曝气体系中毒死蜱的降解效能呈现明显差异。在腐植酸质量浓度为 0、1、5、10 mg/L 时,毒死蜱的去除率分别为 95.1%、90.4%、77.2%、68.1%。随着腐植酸浓度的升高,毒死蜱的降解率及伪一级反应速率常数均降低。腐植酸含有芳香环、不饱和键和羟基等功能团,因此在与臭氧反应的过程中会导致羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等自由基的生

成^[18]。同时,腐植酸本身也可以视作自由基清除剂,与 $\cdot\text{OH}$ 等自由基发生反应,和毒死蜱形成竞争关系,导致毒死蜱降解效能的降低。本节试验中所加入的腐植酸浓度远远高于毒死蜱浓度,因此,腐植酸在体系中对自由基的抑制作用高于促进作用,从而导致毒死蜱降解效能的降低^[19]。腐植酸浓度的升高会加速体系中 $\cdot\text{OH}$ 的消耗,降低毒死蜱的降解效能,而传统的混凝沉淀工艺可以有效降低腐植酸的浓度^[20]。因此,在水厂实际应用中,为了提高该工艺对毒死蜱等难降解农药的降解效率,建议将陶瓷膜臭氧微纳曝气体系放置于传统混凝沉淀工艺

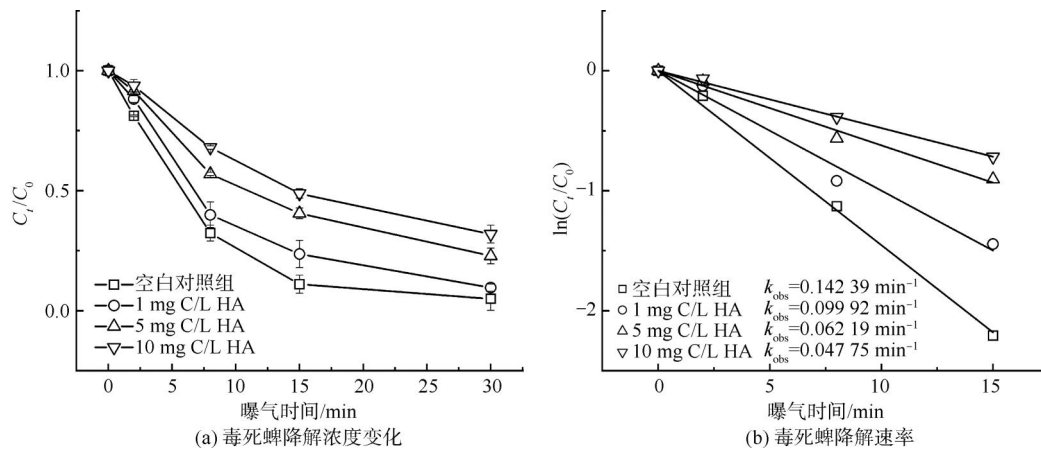


图4 不同腐植酸浓度下毒死蜱降解效能

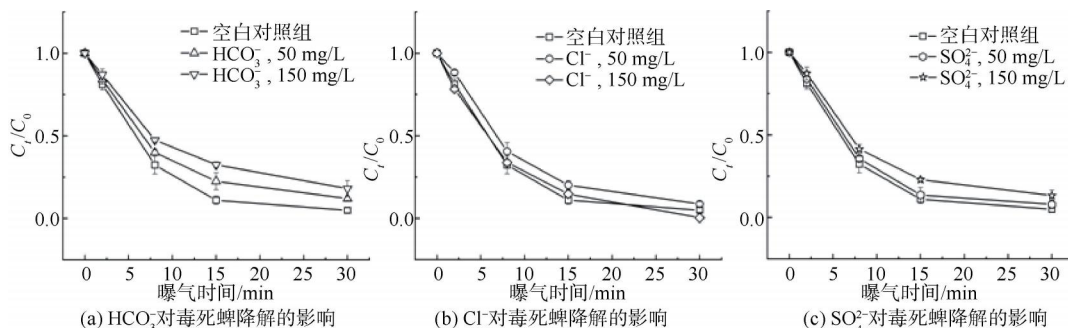
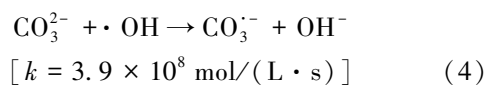
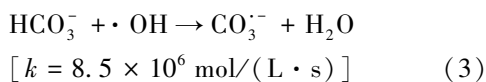
Fig. 4 Degradation Efficiency of Chlorpyrifos under Different Humic Acid Concentrations

之后,而非前端的预臭氧阶段。

2.4 不同阴离子对毒死蜱降解的影响

2.4.1 碳酸氢根离子(HCO₃⁻)的影响

不同浓度 HCO₃⁻ 存在条件下,毒死蜱在 CA/O₃ 体系中降解变化如图 5(a) 所示。试验结果表明,随着 HCO₃⁻ 的质量浓度从 50 mg/L 上升到 150 mg/L,毒死蜱的去除效率降低,说明溶液中的 HCO₃⁻ 对该体系降解毒死蜱存在一定的抑制作用。由于 HCO₃⁻ 与·OH 发生快速反应[式(3)],导致体系中的·OH 被 HCO₃⁻ 捕获。此外,CO₃²⁻ 也是·OH 的捕获剂[式(4)],进而导致体系中·OH 的快速消耗。尽管 CO₃²⁻ 也可能有助于降解污染物,但与大多数污染物的反应速率都远远低于·OH。



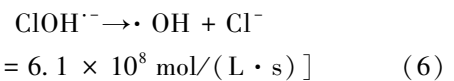
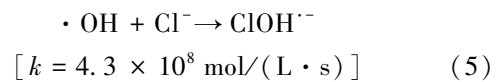
注:进气臭氧浓度=(85±2) g/(N·m³),进气臭氧流量=0.2 L/min,温度为10℃,pH值=7,毒死蜱质量浓度为300 ng/L。

图5 不同无机阴离子浓度影响下毒死蜱降解效能

Fig. 5 Degradation Efficiency of Chlorpyrifos under Different Inorganic Anion Concentrations

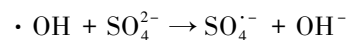
2.4.2 Cl⁻的影响

如图 5(b) 所示,当体系中的 Cl⁻ 质量浓度分别为 50 mg/L 和 150 mg/L 时,CA/O₃ 体系对毒死蜱的降解效能均没有发生显著影响。因为尽管·OH 与 Cl⁻ 会发生反应形成 ClOH⁻[式(5)],但其会迅速发生逆反应再次生成·OH[式(6)]。



2.4.3 SO₄²⁻的影响

SO₄²⁻ 对 CA/O₃ 体系降解毒死蜱的影响如图 5(c) 所示。SO₄²⁻ 也会与·OH 发生反应如式(7),一定程度上抑制降解反应的进行,但其反应速率较慢,因此对毒死蜱的降解效能的影响并不显著。

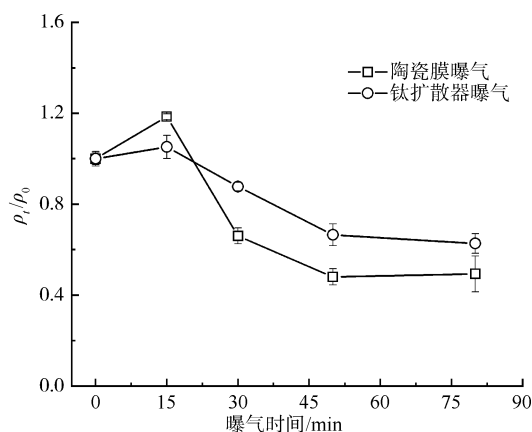


$$[k = 3.5 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] \quad (7)$$

2.5 臭氧微纳米曝气降解毒死蜱机理分析及路径推导

测定陶瓷膜臭氧微纳米曝气降解毒死蜱过程中总有机碳 (TOC) 的变化情况如图 6 所示。结果表明, CA/O₃ 体系在反应进行 30 min 时矿化率达到 43%, 说明毒死蜱并没有完全矿化成 CO₂ 和 H₂O, 而是转化为其他中间产物。使用 Materials Studio 软件中的 DMol3 模块计算毒死蜱分子的 HOMO 和 LUMO, 并结合 LC-MS/MS 精确分析不同保留时间下毒死蜱的中间产物。之前的研究^[21]表明, 臭氧体系中的氧化主要分为 O₃ 分子主导的直接氧化和 ·OH、¹O₂、O₂⁻ 等自由基主导的间接氧化。图 7(a) 表明, 毒死蜱分子的高 HOMO 区域集中在硫磷双键 (P=S) 以及磷原子周围的脂肪链上, 容易被 O₃ 和 ·OH 攻击, 促成 C3-C5 和 C6-C7 这 2 条路径的生成。如图 7(b) 所示, 毒死蜱分子的低 LUMO 区域集中在氯代吡啶环上, 易与 O₂⁻ 这类亲核试剂反应, 因此会导致氯代吡啶环上的氯原子被羟基取代, 生成 C1-C2 这条路径; 同时 10 号氧原子也易发生断键, 生成 C8-C10。而质谱检测中并未发现可能的开环

结构, 这可能是因为氯代吡啶环高度共轭的 π 电子体系导致环结构十分稳定。综上所述, CA/O₃ 体系降解毒死蜱生成的中间产物共 10 种, 其降解路径如图 7(c) 所示, 其主要降解途径为 P=S 氧化、碳氧键 (C—O) 断裂以及羟基取代反应。



注: 进气臭氧浓度 = $(85 \pm 2) \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m}^3)$, 进气臭氧流量 = $0.2 \text{ L}/\text{min}$, 温度为 10°C , pH 值 = 7, 毒死蜱质量浓度为 $2 \text{ mg}/\text{L}$, ρ_t 为 t 时刻 TOC 质量浓度, ρ_0 为 0 时刻 TOC 质量浓度。

图 6 不同体系中 TOC 变化情况

Fig. 6 Changes of TOC in Different Systems

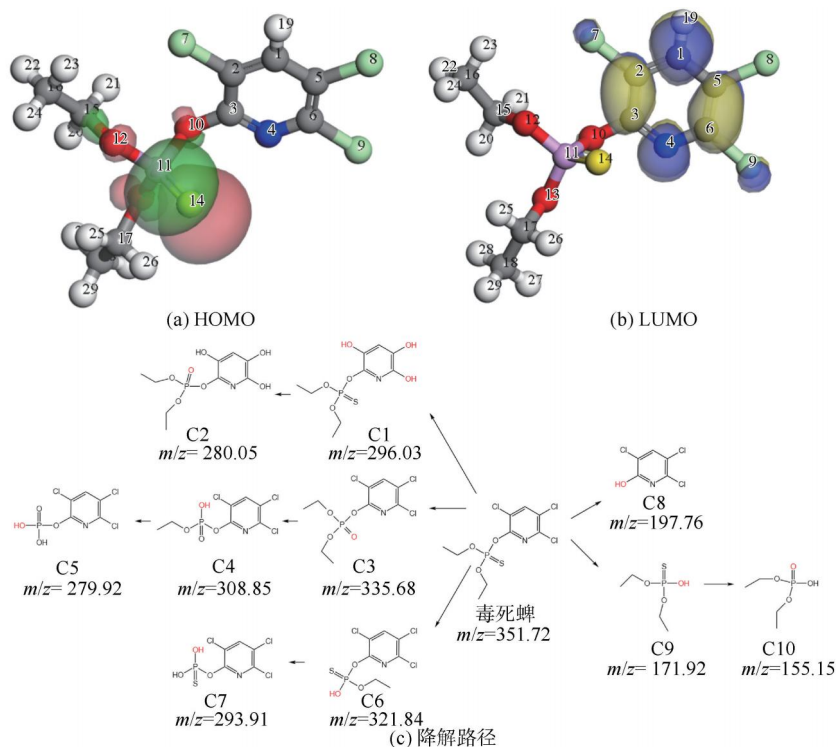


图 7 毒死蜱的 HOMO 和 LUMO 计算结果及降解路径

Fig. 7 Calculation Results of HOMO and LUMO of Chlorpyrifos and Degradation Pathways

污染物在分解过程生成的中间体有可能会增加体系的毒性,因此评估毒死蜱和上述推导所得的中间产物的毒性具有重要意义。使用 ECOSAR 软件预测毒死蜱及其中间产物的对鱼类、水蚤和藻类的毒性如表 2 所示。计算结果表明,毒死蜱的急性毒性被认为对鱼类(0.456 mg/L)、水蚤(0.352 mg/L)、绿藻(0.859 mg/L)有较大毒性,其慢性毒性被认为对鱼类有毒(0.064 mg/L)、水蚤

(0.076 mg/L)有毒、绿藻(0.426 mg/L)有害。在经过陶瓷膜体系处理后,毒死蜱降解产物的急性毒性和慢性毒性基本呈现下降趋势(对于鱼类和水蚤降低 3~4 个数量级,对于绿藻降低 2~3 个数量级)。以上结果表明,CA/O₃ 体系可以在实现高效降解毒死蜱的同时有效控制体系中的毒性,最大程度降低中间体带来的二次污染问题,是非常有效的水处理方式。

表 2 毒死蜱及其中间产物理论急性毒性和慢性毒性(单位:mg/L)
Tab. 2 Acute and Chronic Toxicity of Chlorpyrifos and the Intermediates (Unit: mg/L)

物质名称	急性毒性			慢性毒性		
	鱼类(LC ₅₀)	水蚤(LC ₅₀)	绿藻(EC ₅₀)	鱼类	水蚤	绿藻
毒死蜱	0.456	0.352	0.859	0.064	0.076	0.426
C1	226.028	128.745	97.159	22.176	12.666	25.623
C2	8 226.177	3 980.896	1 531.315	665.912	248.823	280.917
C3	43.354	26.732	28.002	4.671	3.279	8.811
C4	123.148	72.193	61.366	12.499	7.695	17.255
C5	346.875	193.329	133.353	33.17	17.903	33.506
C6	1.328	0.955	1.891	0.172	0.180	0.839
C7	3.759	2.570	4.130	0.458	0.421	1.637
C8	20.282	12.639	13.833	2.213	1.597	4.457
C9	116.121	66.482	51.248	11.462	6.635	13.671
C10	4047.436	1 968.758	773.561	329.632	124.826	143.540

注:根据《全球化学品统一分类和标签制度》可将急性毒性和慢性毒性分为剧毒、有毒、有害和无害 4 个等级。具体分级标准如下:急性毒性[≤1 mg/L(剧毒), 1<x≤10 mg/L(有毒), 10<x≤100 mg/L(有害), >100 mg/L(无害)];慢性毒性[≤0.01 mg/L(剧毒), 0.01<x≤0.1 mg/L(有毒), 0.1<x≤1 mg/L(有害), >1 mg/L(无害)]。

3 结论

(1)相较于 TA/O₃ 体系,本研究提出的 CA/O₃ 体系在曝气 30 min 内可以去除 90%以上的毒死蜱,且降解速率提高 67%~85%。

(2)通过增加进气臭氧浓度可以增大臭氧投加量,此时液相臭氧浓度随之增大,有利于促进毒死蜱的降解。

(3)体系中的腐植酸浓度会影响毒死蜱的降解效果,而 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 等无机阴离子对反应的影响并不显著。

(4)CA/O₃ 体系降解毒死蜱过程中鉴定出 10 种中间产物,且产物的理论毒性都随着降解的进行降低,这说明 CA/O₃ 体系可以有效控制产物毒性,是一种高效安全的水处理工艺。

参考文献

[1] TAO H, FU J J, LUO Y X, et al. The distribution and fate of

pesticides in full-scale drinking water treatment plants [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 64: 105659. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105659.

[2] SAHA A, DAS B K, SARKAR D J, et al. Trace metals and pesticides in water-sediment and associated pollution load indicators of Netravathi-Gurupur estuary, India: Implications on coastal pollution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2024, 199: 115950. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115950.

[3] TAYLOR A C, MILLS G A, GRAVELL A, et al. Pesticide fate during drinking water treatment determined through passive sampling combined with suspect screening and multivariate statistical analysis [J]. Water Research, 2022, 222: 118865. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118865.

[4] DONG H Y, XU L, MAO Y X, et al. Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123986. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123986.

[5] HAN W R, WANG W L, YANG Z W, et al. Toxicity and assimilability evolution of oxidation byproducts during ozonation of

- trace organic contaminants [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 381: 134879. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134879.
- [6] KALANTARY R R, BARZEGAR G, JORFI S. Monitoring of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers using Monte Carlo simulation in Behbahan City, Iran [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131667. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131667.
- [7] 杨晓龙, 刘雯, 胡胜华, 等. 微纳米曝气技术在环保领域的研究进展及应用 [J]. *广东化工*, 2020, 47(13): 134-136, 152. YANG X L, LIU W, HU S H, et al. Research progress and application of micro-nano aeration technology in environment protection [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(13): 134-136, 152.
- [8] 郜银梁, 王澜, 李红桔, 等. 微纳米曝气技术在水环境治理中的应用 [J]. *广州化工*, 2020, 48(12): 93-95. GAO Y L, WANG L, LI H J, et al. Research progress and application of micro-nano aeration technology in environmental protection [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(12): 93-95.
- [9] JOHN A, CARRA I, JEFFERSON B, et al. Enhancement of ozonation using microbubbles-Micropollutant removal, mass transfer and bromate formation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 283: 119369. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119369.
- [10] LIU Y, WANG S, SHI L, et al. Enhanced degradation of atrazine by microbubble ozonation [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(6): 1681-1687.
- [11] AHMED A K A, SHALABY M, NEGIM O, et al. Eco-friendly enhancement of secondary effluent characteristics with air and oxygen nanobubbles generated by ceramic membrane filters [J]. *Environmental Processes*, 2023, 10(13). DOI: 10.1007/s40710-023-00628-9.
- [12] WANG B, XIONG X, SHUI Y, et al. A systematic study of enhanced ozone mass transfer for ultrasonic-assisted PTFE hollow fiber membrane aeration process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 678-688. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.188.
- [13] HAN W R, WANG W L, QIAO T J, et al. Ozone micro-bubble aeration using the ceramic ultrafiltration membrane with superior oxidation performance for 2,4-Delimination [J]. *Water Research*, 2023, 237: 119952. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119952.
- [14] ZHAO M, LIU Y, ZHANG J, et al. Janus ceramic membranes with asymmetric wettability for high-efficient microbubble aeration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 671: 121418. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121418.
- [15] LI C L, TENG F M, WU F M, et al. Enhanced cavitation dose and reactive oxygen species production in microbubble-mediated sonodynamic therapy for inhibition of *Escherichia coli* and biofilm [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2024, 105: 106853. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2024.106853.
- [16] VERINDA S B, MUNIROH M, YULIANTO E, et al. Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution using ozone microbubbles: Spectroscopic, kinetics, and antibacterial analysis [J]. *Heliyon*, 2022, 8(8): e10137. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10137.
- [17] LI X, LIU C, LIU F, et al. Substantial removal of four pesticide residues in three fruits with ozone microbubbles [J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138293. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.138293.
- [18] 马艳, 吴俊, 周维. 基于微纳米气泡臭氧曝气的饮用水厂有机物强化处理技术研究 [J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(4): 1141-1150. MA Y, WU J, ZHOU W. Research on the enhanced treatment of organic matter in drinking water plant based on micro-nano bubble ozone aeration [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(4): 1141-1150.
- [19] GUO Y, YU G, GUNTEN U V, et al. Evaluation of the role of superoxide radical as chain carrier for the formation of hydroxyl radical during ozonation [J]. *Water Research*, 2023, 242: 120158. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120158.
- [20] ELFIKRIE N, HO Y B, ZAIDON S Z, et al. Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tengri River Basin, Malaysia [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136540. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136540.
- [21] GUO Y, ZHAN J H, YU G, et al. Evaluation of the concentration and contribution of superoxide radical for micropollutant abatement during ozonation [J]. *Water Research*, 2021, 194: 116927. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116927.

(上接第6页)

- TIAN G L. The Course, evolution and development of water price reform in China—Commemorating 40 years of price reform [J]. *Price: Theory & Practice*, 2018(11): 5-10.
- [7] 潘桂娥. 基于 AHP 法的水价结构研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008. PAN G E. Research on water price structure based on AHP method [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [8] 郭昕, 陈新颖, 杨玉川, 等. 丹麦水环境管理经验与启示 [J]. *世界环境*, 2022(4): 75-79. GUO X, CHEN X Y, YANG Y C, et al. Experience and enlightenment of water environment management in Denmark [J]. *World Environment*, 2022(4): 75-79.