

渔业养殖水体氯化消毒过程中腐殖酸转化

郭耀广¹, 刘志远^{1,2}, 娄晓祎², 关杰¹, 方长玲², 吴根英³

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 中国水产科学研究院 东海水产研究所, 上海 200090; 3. 丽水市生态环境局龙泉分局, 浙江 龙泉 323700)

摘要: 氯化消毒是渔业养殖水体消毒的一种常见工艺, 腐殖酸(HA)作为水体中天然有机质(NOM)的主要成分, 易与消毒剂反应生成卤代消毒副产物(H-DBPs)。研究反应时间、有效氯浓度、pH、温度、不同水体等因素对NaClO降解HA的影响, 并对以9种卤乙酸(HAAs)为代表的DBPs的形成潜力和HA在氯化过程中的转化机理进行了探讨。研究发现: 有效氯的浓度和水温对HA的去除和HAAs的产量有促进作用。水体pH在中性条件时HA的降解率最高, 在碱性条件下HAAs的产量最少。海洋养殖水体中Cl⁻、Br⁻的存在促成了Br-DBP的形成。在NaClO消毒系统中, HA大分子发生断裂, 被氧化成氯酚类中间产物, 随后氯酚类物质在活性氯的作用下与Cl⁻充分结合, 形成有毒的HAAs。这对评价养殖水体氯化消毒过程中HA的有效降解和H-DBPs的生成潜力具有重要意义。

关键词: 腐殖酸; 氯化; 消毒副产物; 卤乙酸

中图分类号: X52

文献标志码: A

Transformation of Humic Acid During Chlorination Disinfection Process in Aquaculture Water

GUO Yaoguang¹, LIU Zhiyuan^{1,2}, LOU Xiaoyi², GUAN Jie¹,
FANG Changling², WU Genying³

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;
2. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China;
3. Longquan Branch of Lishui Municipal Ecological Environment Bureau, Longquan 323700, Zhejiang, China)

Abstract: Chlorination is a common process for disinfection of aquaculture water. As the main component of natural organic matter (NOM), humic acid (HA) can easily react with disinfectants to form halogenated disinfection by-products (H-DBPs). The effects of reaction time, available chlorine concentration, pH, temperature and different types of water on the degradation of HA by NaClO were examined. The formation potential of DBPs represented by haloacetic acids (HAAs), and the conversion mechanism of HA during chlorination process were also discussed. The results indicated that the concentration of available chlorine and water temperature can promote both the removal of HA and the yields of HAAs. The degradation of HA was with the most favorable behavior under neutral pH condition, and the yields of HAAs were the lowest under alkaline condition. The existence of Cl⁻ and Br⁻ in mariculture water led to the formation of Br-DBPs. In the NaClO disinfection system, HA macromolecules were broken and oxidized to chlorophenols. Then chlorophenols were combined with Cl⁻ under the action of active chlorine to form toxic HAAs. It's of great significance to evaluate the

收稿日期: 2021-03-02

通信作者: 娄晓祎 (1990-), 女, 安徽淮北人, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为渔业养殖水体污染与治理。

E-mail: huoxingmayi@126.com

基金项目: 上海市扬帆计划 (18YF1429900, 19YF1459900), 上海市自然科学基金 (20ZR1421100), 国家自然科学基金 (52070127), 中央公益性科研机构基础研究基金 (2019T13, 2019T14), 上海第二工业大学培育学科 (XXKPY1601), 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD19YJ0079), 上海市教委重点建设课程项目基金资助

effective degradation of HA and the generation potential of H-DBPs during the chlorination process in aquaculture water.

Keywords: humic acid; chlorination; disinfection by-products; haloacetic acid

0 引言

渔业养殖业在世界上是一个蓬勃发展的产业,根据联合国粮食及农业组织 (FAO) 在 2014 年作的一份报告,全球渔业养殖产量在 2004~2014 年期间翻了一番,约占人类食用水产品的 50%^[1]。渔业养殖不仅解决了部分地区的温饱问题,还为人类提供了大量的蛋白质和营养。然而,随着养殖规模的迅速发展,养殖水体污染趋于复杂,为养殖业造成巨大损失。天然有机物 (NOM) 是在渔业养殖水体中普遍存在的一种复杂的有机物混合物,其浓度的增加最近已成为一个重大的环境问题。NOM 一般是指腐殖酸 (HA)、黄腐酸 (FA) 等大分子有机物,其中 HA 占总的 NOM 比重高达 50%~90%^[2]。HA 具有多种多样的分子和化学性质,再加上其在地理和季节上的不同浓度,为与环境的一系列相互作用提供了机会^[2]。

由于水处理供应源中的 NOM 数量显著增加,因此消毒对养殖水体预防流行病至关重要^[3]。目前渔业养殖水体消毒的主要方式包含氯化消毒、臭氧 (O₃) 消毒、紫外线 (UV) 消毒和高级氧化工艺消毒^[4-8]等。由于各种条件的限制,氯化消毒仍是目前最常用的水体消毒方式^[9]。

氯化消毒可以消灭水体中能够致病的细菌性和病毒性病原微生物。与此同时,消毒剂还会和水中以 HA 为代表的有机物发生反应,生成卤代酚 (HHBs)、三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 等较为普遍的卤代消毒副产物 (H-DBPs)^[10]。这些 H-DBPs 通常具有致畸、致突变和致癌毒性^[11],对渔业养殖安全造成潜在威胁。HAAs 类中常检测到的三氯乙酸 (TCAA) 和二氯乙酸 (DCAA) 已被确定为动物致癌性化合物,其致癌风险分别为三氯甲烷 (THMs) 的 100 倍和 50 倍^[12]。因此,渔业养殖水体氯化消毒过程中产生的 H-DBPs 可能对水生动物的健康构成威胁,进而威胁渔业经济和人类健康。所以,养殖水体消毒过程中 H-DBPs 归宿的变化是有效评估渔业健康风险的重要前提。

本文选取 HA 作为模型底物,NaClO 作为消毒

剂,以 HAAs 作为 H-DBPs 的研究目标,通过实验探究反应时间、有效氯浓度、pH、温度、不同水体等因素对 HA 降解影响,并对以 HAAs 为代表的 H-DBPs 的形成潜力和 HA 在氯化过程中的转化机理进行了探讨,为渔业养殖水体中 HA 为前体物的降解、检测及 HAAs 生成规律和环境风险控制提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验试剂与仪器

本文使用的试剂有: 9 种卤代乙酸 (一氯乙酸 (MCAA)、DCAA、TCAA、一溴乙酸 (MBAA)、一溴一氯乙酸 (BCAA)、一溴二氯乙酸 (BDCAA)、二溴乙酸 (DBAA)、一氯二溴乙酸 (CDBAA)、三溴乙酸 (TBAA)) 混标 (HAA9, 美国 Accustandard 公司); HA(BR, 上海源叶生物科技有限公司); NaClO (有效氯 [Cl₂] 含量为 10%, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司); 甲基叔丁基醚 (MTBE, HPLC 级, 上海安谱); 浓硫酸 (H₂SO₄, 98%), 碳酸氢钠 (NaHCO₃), 甲酸 (HCOOH), 甲醇 (CH₃OH), 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄), 磷酸氢二钾 (K₂HPO₄), 氢氧化钠 (NaOH), 氯化钠 (NaCl), 溴化钠 (NaBr), 抗坏血酸 (C₆H₈O₆) 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 所有溶液均使用中国上海和泰有限公司生产的超纯水 (电导率为 18.2 MΩ·cm) 制备。

本文使用的主要仪器有: Agilent 7890A 型气相色谱仪 (GC-ECD), 气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010), UV-2600 紫外可见分光光度计, pHSJ-5 型 pH 计, DF-101S 恒温磁力搅拌器, 101A-1 型电热干燥箱, KQ-800DE 数控超声波清洗器, XP1205AS 电子分析天平。

1.2 实验步骤

HA 标准储备液的配制: 准确称取一定量的 HA 标准样品配制得到 1 g/L 的 HA 标准储备液。将配置好的 HA 标准储备液放置在 4℃ 的冰箱里低温储存, 实验所需浓度的 HA 溶液均由此储备液稀释配制。

10 mmol/L 磷酸盐 (PBS) 缓冲溶液的配制: 分别

准确称取 1.360 9 g KH_2PO_4 和 1.741 8 g K_2HPO_4 配成 10 mmol/L 的两种盐的储备液, 将两种储备液混合配制成 pH 为 5~9 范围的 10 mmol/L 的 PBS 缓冲溶液。实验所需 pH 均由 10 mmol/L 特定 pH 的 PBS 缓冲溶液控制。

NaClO 氧化 HA 实验: 将初始浓度为 30 mg/L 的 HA 溶液放置在 150 mL 锥形瓶里面, 通过添加适当体积的 NaClO 储备溶液 (有效氯 $[\text{Cl}_2]$ 浓度为 100 mg/mL) 开始实验。在固定的时间间隔内, 用过量的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 快速猝灭 1 mL 样品以停止反应, 然后转移到紫外可见分光光度计中对数据进行动力学分析。反应液的 pH 用 10 mmol/L PBS 缓冲液 (pH=5~9) 维持。所有实验均进行 3 次平行实验, 图中给出了误差线。

探究 HAAs 的生成实验: 取 40 mL 反应 24 h 的氯化水样转移至 100 mL 离心管中, 添加 2 mL 浓 H_2SO_4 使溶液的 pH 低于 0.5, 快速添加 9 g 烘焙过的 NaCl, 摇匀溶解。用 4 mL MTBE 提取水样两次, 每次提取摇匀 5 min, 静置 5 min, 最终合并提取物。取 3 mL 提取物置于 50 mL 离心管中, 加入新配制的 10% 硫酸甲醇溶液 3 mL, 混匀后放置在 50 °C 恒温水浴中 2 h 对水样进行衍生化。待衍生后的水样冷却, 向其中加入 7 mL 250 g/L 的 NaCl 溶液, 迅速摇匀。水样静置 5 min 后, 用移液管除去水相, 向有机相中缓慢加入 1 mL 饱和 NaHCO_3 溶液, 缓慢排出气体。最后, 将 1 mL 上层有机相置于 1.5 mL 棕色样品瓶中进行 GC-ECD 分析。

1.3 分析方法

HA 浓度的检测方法: 采用岛津的 UV-2600 紫外可见分光光度计, 检测波长为 254 nm。

9 种 HAAs 浓度的分析方法: 采用 Agilent 7890A 型 GC-ECD, 配以 DB-5 柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 和电子捕获检测器 (ECD)。进样温度为 210 °C, 进样量为 1 μL , 氮气作为载气。气相色谱柱程序升温模式, 初始温度 40 °C, 保温 5 min, 先以 5 °C/min 的速率升温至 65 °C, 然后以 1 °C/min 的速率升温至 75 °C, 再以 5 °C/min 的速率升温至 135 °C, 然后以 20 °C/min 的速率升温至 280 °C, 在此温度下保持 5 min。采用外标法定量分析。

HA 氯化中间产物鉴定: 采用液-液萃取 (CH_2Cl_2 溶剂) 预处理样品, 提取和浓缩不同极性

和挥发性的化合物。中间产物在预处理后使用气相色谱-质谱 (岛津 GCMS-QP2010 plus) 鉴定。参考 NIST05 质谱库数据库进行物质分析 (仪器参数设定以及色谱图参照文献 [13] 中相关研究)。

2 结果与讨论

2.1 不同氯化时间下 HA 降解的规律

为了探究不同反应时间下 HA 的降解规律, 本文配制初始浓度为 30 mg/L 的 HA 溶液 ($[\text{HA}]_0=30 \text{ mg/L}$), 控制体系 pH=7 ($\text{pH}_{\text{ini}}=7$), 控制反应温度为 20 °C ($T=20 \text{ °C}$), 并向其中加入 150 mg/L 的有效氯溶液反应 ($[\text{Cl}_2]_0=150 \text{ mg/L}$), 分别在 0、2、6、12、24、48、72 h 取样, 实验结果如图 1 所示 (C/C_0 均为 HA 在不同反应时刻浓度与初始浓度的比值)。

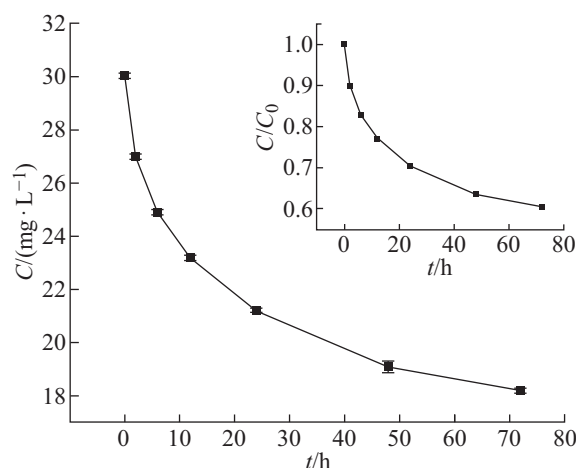


图 1 氯化时间对 HA 降解的影响

Fig. 1 Effect of chlorination time on HA degradation

由图 1 可知, HA 的氯化降解主要发生在前 24 h, 浓度下降到 21.19 mg/L, 之后 HA 的降解速度逐渐变缓, 在之后的 48 h 里浓度只下降了 3.01 mg/L。这与 Li 等 [14] 在研究 UV-氯工艺处理饮用水中腐殖质发现的规律相一致。因此在以下的影响因素探究实验中, 反应时间确定为 24 h。

2.2 有效氯浓度对 HA 氯化以及 HAAs 产量的影响

探究有效氯浓度对 HA 降解的影响实验条件为 HA 初始浓度 30 mg/L 不变, 有效氯初始浓度分别为 90、150、210、270 mg/L, 调节溶液 pH=7, 控制反应温度为 20 °C, 分别在 0、2、6、12、24 h 取样分析。考察有效氯浓度对 HAAs 产量的影响时, 在降解实验的基础上反应 24 h 取样分析, 实验结果如图 2 所示。

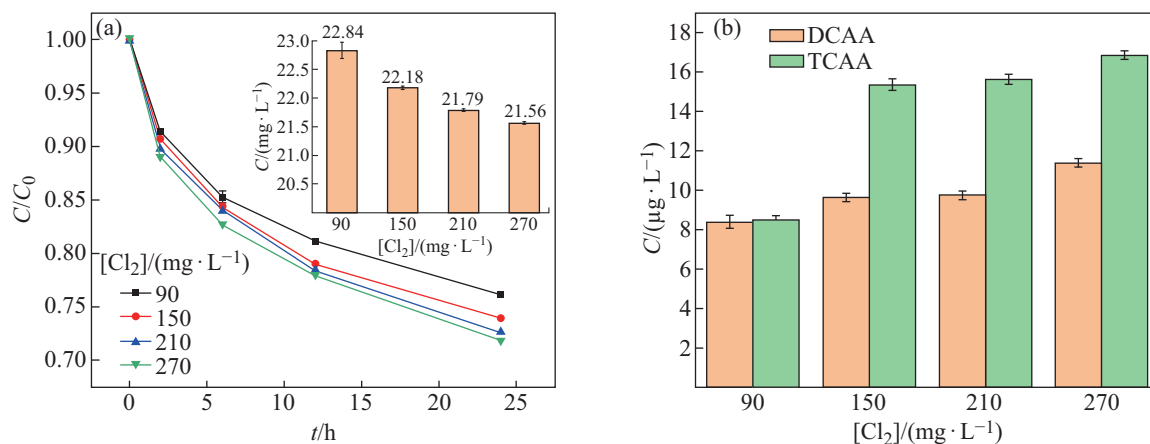


图 2 有效氯浓度对 (a) HA 降解的影响, (b) HAAs 产量的影响

Fig. 2 Effect of available chlorine concentration on (a) HA degradation, (b) HAAs production

由图 2(a) 可知, 随着有效氯浓度的升高, HA 的降解程度略有加深, 24 h 后体系剩余 HA 浓度分别为 22.84、22.18、21.79、21.56 mg/L。实验结果表明加大消毒剂的使用量有助于水体中有机物的去除。然而从图 2(b) 中可以看到, 随着有效氯浓度逐渐加大, DCAA 和 TCAA 的浓度呈上升趋势。因此, 在实际应用中对渔业养殖水体氯化消毒时要严格考虑氯投加量。在保证消毒效果情况下, 降低氯化消毒剂的使用量, 确保消毒后渔业养殖水体的水质达到安

全标准。

2.3 pH 对 HA 氯化以及 HAAs 产量的影响

为了探究 pH 对 HA 降解的影响, 本文配制了初始浓度为 30 mg/L 的 HA 溶液, 调节体系 pH 分别为 5、6、7、8、9, 控制反应温度为 20 ℃, 并向其中加入 150 mg/L 的有效氯溶液反应, 分别在 0、2、6、12、24 h 取样分析。在考察 pH 对 HAAs 产量的影响时, 在降解实验的基础上反应 24 h 取样分析, 结果如图 3 所示。

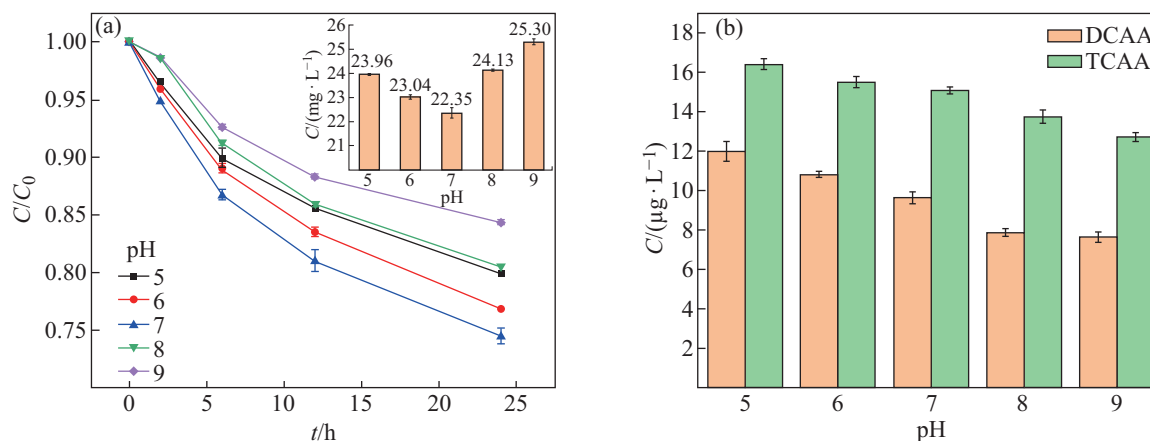


图 3 pH 对 (a) HA 降解的影响, (b) HAAs 产量的影响

Fig. 3 Effect of pH on (a) HA degradation, (b) HAAs production

从图 3(a) 可以看出, 随着 pH 从 5 升至 9, HA 的降解速率先增快后减慢, 在 pH=7 时反应速率最快。主要是因为: (1) pH 影响 NaClO 在水体中的存在形态^[15]。HClO 的 pK_a 为 7.49^[16], 在酸性和中性条件下, NaClO 主要以 HClO 的形态存在, 在碱性条件下, NaClO 主要以 ClO⁻ 的形态存在; HClO 的氧化能力远大于 ClO⁻^[15], 因此在酸性和中性环境中 HA 的

降解速率比碱性环境中要快。(2) pH 影响 HA 在水体中的存在形式^[17]。在酸性和中性条件下 HA 分别以质子态和分子态的形式存在于水体中, 质子态的 HA 提供电子能力相对于较弱, 因此中性环境中 HA 的降解速率快于酸性环境。

由图 3(b) 可知, 随着 pH 的上升, 反应生成 DCAA 和 TCAA 的浓度逐渐降低, 这是由于碱性

条件下 NaClO 主要以 ClO^- 的形态存在, 氧化能力相对较弱导致。实际养殖用水的 pH 在 7~9 内, 在此环境下氯化消毒可以减少 HAAs 类 DBPs 的产生。

2.4 水温对 HA 氯化以及 HAAs 产量的影响

考察水温对 HA 氯化的影响时, HA 初始浓度为 30 mg/L, 有效氯初始浓度为 150 mg/L, 体系 pH=7, 控制反应温度分别为 10、20、30、40 °C, 分别在 0、2、6、12、24 h 取样分析。在考察水温对 HAAs

产量的影响时, 在降解实验的基础上反应 24 h 取样分析, 实验结果如图 4 所示。

由图 4(a) 可知, 水温从 10 °C 上升到 40 °C, HA 的降解速率逐渐加快。实验反应 24 h 后, 体系剩余 HA 浓度分别为 23.89、22.86、20.52、19.31 mg/L, 表明高温有利于 HA 的降解。然而生成 DCAA、TCAA 的浓度逐渐变大, 如图 4(b) 所示, 可见随着水温的升高, HA 降解程度加深, 产生的 HAAs 的量也越大。

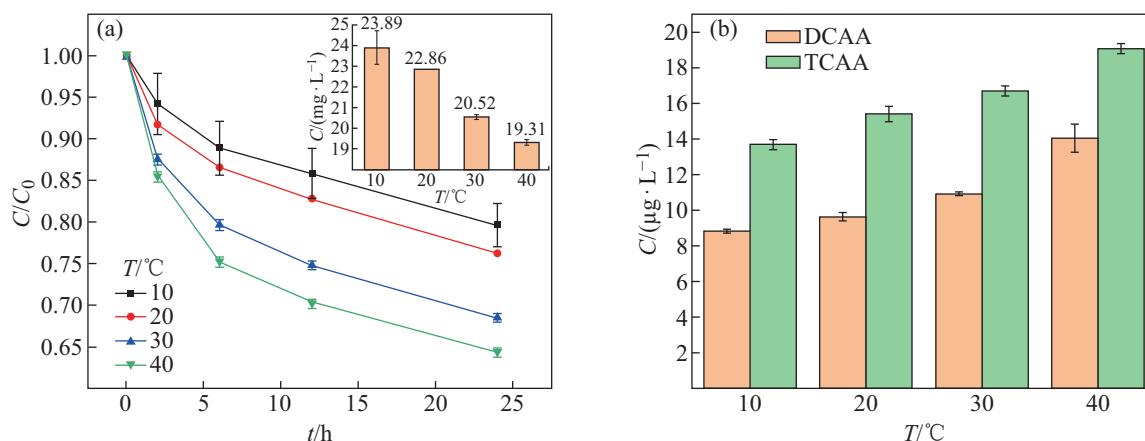


图4 水温对 (a) HA 降解的影响, (b) HAAs 产量的影响

Fig. 4 Effect of water temperature on (a) HA degradation, (b) HAAs production

2.5 不同水体对 HA 氯化以及 HAAs 产量的影响

考察不同水体对 HA 氯化的影响时, 分别配制模拟淡水 (超纯水)、模拟海洋养殖水 (Cl^- 浓度为 6.6 g/L, Br^- 浓度为 22 mg/L) 和模拟海水 (Cl^- 浓度为 19 g/L, Br^- 浓度为 65 mg/L) 作为不同水体^[18], 其中 HA 初始浓度为 30 mg/L, 有效氯初始浓度为 150 mg/L, 使用 10 mmol/L 的 PBS 缓冲溶液控制体系 pH=7, 反应温度 20 °C, 分别在 0、2、6、12、24 h 取样分析。在考察不同水体对 HAAs 产量的影响时, 在降解实验的基础上反应 24 h 取样分析, 实验结果

如图 5、图 6 所示。

从图 6(a) 可以观察到, HA 的降解速率依次为淡水 > 海洋养殖水 > 海水。在海洋养殖水和海水体系下, DCAA 和 TCAA 的生成量小于淡水体系, 但是总的 HAAs 产量远大于淡水体系, 如图 6(b) 所示。原因是海洋养殖水和海水中存在高浓度的 Cl^- 、 Br^- , 而 Cl^- 和 Br^- 的存在为 HAAs 的产生提供大量的卤素基团, 同时在 Br^- 作用下部分 DCAA 和 TCAA 转化成 BCAA、BDCAA、DBAA、CDBAA、TBAA 等 Br-HAAs (见图 5, 甲基化产物对应的 HAAs 色谱

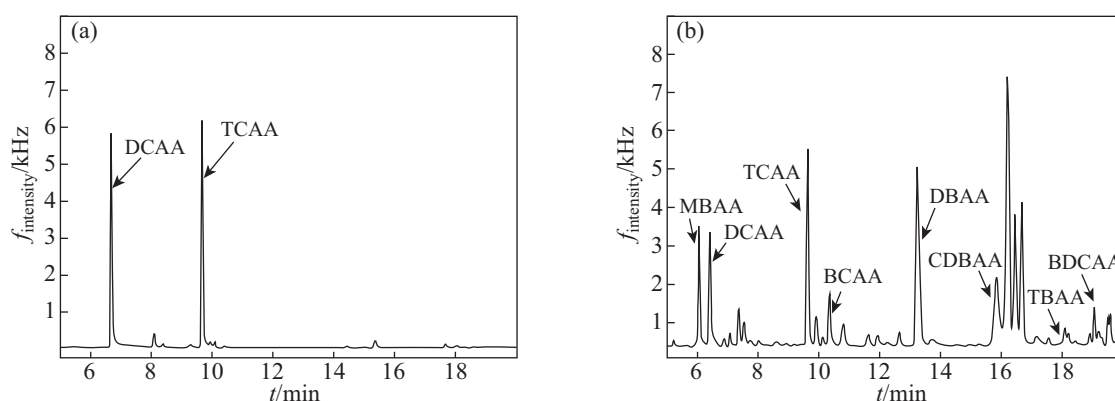


图5 模拟淡水 (a)、模拟海水 (b) 养殖水中反应产物气相色谱图

Fig. 5 GC chromatogram of the reaction products in (a) the freshwater, (b) the simulated seawater

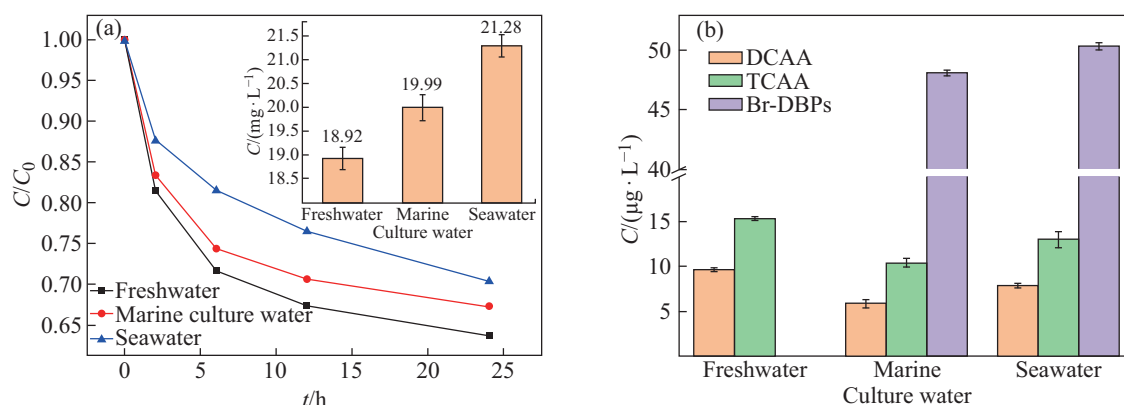


图 6 不同水体对 (a) HA 降解的影响, (b) HAAs 产量的影响
Fig. 6 Effects of different water bodies on (a) HA degradation, (b) HAAs production

图)^[19]。因此在海洋养殖水体氯化消毒时,更应该严控氯化消毒剂的投加量,或者寻求更为先进、绿色的消毒工艺,减少 DBPs 的产生。

2.6 氯化过程中 HA 的反应途径

在淡水养殖水体中,除母体 HA 和最终两

种 DBPs (DCAA、TCAA) 外,通过 GC-MS 检测了 NaClO 消毒系统中 HA 的几种主要转化产物,如表 1 所示。基于先前的研究^[14,20-22]和对实验结果的合理分析,降解途径和 HAAs 的潜在形成途径如图 7 所示。

表 1 NaClO 降解 HA 的中间产物信息

Tab. 1 Information of intermediate products of HA degradation by NaClO

number	characteristic ions m/z (auxiliary ions m/z)	structure	number	characteristic ions m/z (auxiliary ions m/z)	structure
p1	128(65)		p3	97(132)	
p2	162(64)		p4	232(131)	

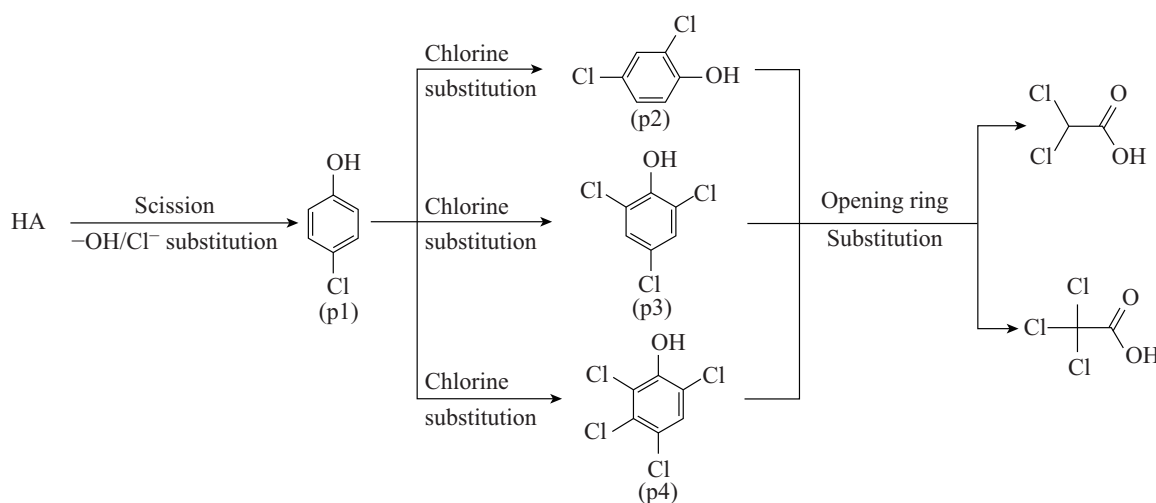


图 7 渔业养殖水体氯化过程中 HA 可能的反应途径
Fig. 7 Proposed reaction pathways of HA during chlorination of aquaculture water

由图7可知, HA的反应途径大致可描述如下: 首先, 在活性氯的氧化作用下, HA大分子结构被破坏, 断裂形成小分子芳香化合物。这些小分子芳香化合物发生 $-OH$ 或 Cl^- 取代反应, 生成中间产物4-氯酚(p1)。接着, 4-氯酚的苯环上的氢被氯取代, 形成多氯酚(p2~p4)^[22]。最后, 多氯酚在有效氯的作用下可以直接裂解, 在随后的氯化过程中与 Cl^- 充分结合, 产生大剂量的HAAs^[23]。

3 结 论

淡水养殖水体氯化消毒过程中, 有效氯的浓度和水温对HA的去除和HAAs的产量有促进作用。水体pH在中性条件时HA的降解率最高, 在碱性条件下HAAs的产量最少。由于 Cl^- 和 Br^- 的存在为HAAs的产生提供大量的卤素基团, 海洋养殖水体在氯化消毒过程中产生了大量的Br-DBPs。在淡水NaClO消毒系统中, HA大分子发生断裂, 被氧化成氯酚类中间产物, 随后氯酚在活性氯的作用下与 Cl^- 充分结合, 最终形成有毒的HAAs。

参考文献:

- [1] LIU X, STEELE J C, MENG X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 161-169.
- [2] 王亚军, 马军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(6): 1155-1165.
- [3] 姜礼燾. 渔业用水的强化消毒 [J]. *淡水渔业*, 1997 (9): 20-21.
- [4] SANAWAR H, XIONG Y H, ALAM A, et al. Chlorination or monochloramination: Balancing the regulated trihalomethane formation and microbial inactivation in marine aquaculture waters [J]. *Aquaculture*, 2017, 480: 94-102.
- [5] 杨帅, 余晓敏, 郭学博, 等. 二氧化氯对典型磺胺类抗生素的降解机制 [J]. *环境化学*, 2019, 38(1): 34-41.
- [6] GONCALVES A A, GANNON G A. Ozone application in recirculating aquaculture system: An overview [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(5): 345-367.
- [7] 李树铭, 王锦, 王海潮, 等. UV、 O_3 及UV/ O_3 削减耐药菌和抗性基因性能 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(12): 5145-5153.
- [8] SHARRER M J, SUMMERFELT S T. Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system [J]. *Aquacultural Engineering*, 2007, 37(2): 180-191.
- [9] 颜朝阳, 魏群. 水处理消毒技术现状及研究进展 [J]. *甘肃科技*, 2006, 22(8): 131-133.
- [10] DUAN X C, LIAO X B, CHEN J F, et al. THMs, HAAs and NAs production from culturable microorganisms in pipeline network by ozonation, chlorination, chloramination and joint disinfection strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140833.
- [11] ARNAUD F, ALEXIS H, PHILIPPE H. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2011, 214(6): 461-469.
- [12] PARK K Y, CHOI S Y, LEE S H, et al. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 314-321.
- [13] GUO Y G, ZHAO Y L, LOU X Y, et al. Efficient degradation of industrial pollutants with sulfur (IV) mediated by LiCoO₂ cathode powders of spent lithium ion batteries: A "treating waste with waste" strategy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123090.
- [14] LI T, JIANG Y, AN X Q, et al. Transformation of humic acid and halogenated byproduct formation in UV-chlorine processes [J]. *Water Research*, 2016, 102: 421-427.
- [15] LI B, ZHANG T. pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2012, 46(11): 3703-3713.
- [16] WANG X F, ZHOU B H, SHAO X. Determination of acid dissociation constants and reaction kinetics of dimethylamine-based PPCPs with O_3 , NaClO, ClO_2 and $KMnO_4$ [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2019, 54(6): 518-525.
- [17] WASTON M A, TUBIĆ A, AGBABA J, et al. Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 150-158.
- [18] ZHANG Y Y, RONG C, SONG Y Q, et al. Oxidation of the antibacterial agent norfloxacin during sodium hypochlorite disinfection of marine culture water [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 245-254.
- [19] KIM D, AMY G L, KARANFIL T. Disinfection by-product formation during seawater desalination: A review [J]. *Water Research*, 2015, 81: 343-355.
- [20] JI Q H, LIU H J, HU C Z, et al. Removal of disinfection by-products precursors by polyaluminum chloride coagulation coupled with chlorination [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(2): 464-469.

- [21] ALEJANDRO M L, RINCON A G, PULGARIN C, et al. Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2012, 229(1): 46-52.
- [22] GAN W H, SHARMA V K, ZHANG X, et al. Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 197-204.
- [23] 姬李雪. 化学预氧化对酚类化合物在消毒过程中副产物生成的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.

简 讯

我校科研成果荣获 2020 年度上海市自然科学奖三等奖

5 月 25 日, 2020 年度上海市科学技术奖揭晓, 我校环境与材料工程学院李靖等老师完成的科研成果“纳米复合高效能量存储与转换电化学材料的构筑及性能调控”荣获上海市自然科学奖三等奖。

该科研成果主要以在能量转换与存储等领域具有重大应用背景的典型材料为研究对象, 聚焦超级电容器储能、电化学催化的形成机理、微观结构、影响因素和性能优化, 探讨纳米复合材料表面、界面物理化学性质对超级电容器储能性能的影响, 阐明电化学催化特性与各主要因素直接的关联性, 旨在建立合理有效的高容量电极材料的制备新方法与新技术。

近年来, 我校教师依托学科建设, 围绕国家战略和区域社会发展需求, 积极开展团队建设和应用基础研究, 取得一系列原创性和代表性科研成果, 多项技术成果获得行业认可和荣获省部级科技奖项。下一步, 学校将进一步优化完善政策制度, 为教师开展科技创新创造良好条件, 不断激发教师的创新潜力和从事科研的动力, 使教师能够深耕专业技术领域, 形成自主知识产权, 不断产出新的硕果, 提升学校科技创新、成果转化和服务社会的能力。