

水中天然有机物的分类特性及其卤代活性

张永吉¹, 周玲玲², 刘志生³, 焦中志³, 李圭白³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 山东建筑工程学院环境工程系, 济南 250014; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 利用 XAD 树脂对原水中的天然有机物进行富集分类, 将其分为腐植酸、富里酸、亲水酸和其它亲水物质等 4 种有机组分。考察了原水中各有机组分的分布及其在加氯消毒过程中的三卤甲烷生成量、生成速度及耗氯量情况。研究结果表明, 原水中的主要成分是富里酸, 占有机物总量的 50.7%, 其它 3 种成分所占比例相对较小; 原水具有较高的三卤甲烷生成能力, 富里酸是生成三卤甲烷的主要有机组分; 对各有机组分卤代活性的研究表明, 腐植酸、富里酸和亲水酸具有较高的卤代活性, 其它亲水物质的卤代活性较低; 从各有机组分的三卤甲烷生成速度及与氯反应速度来看, 腐植酸、富里酸及亲水酸具有较快的三卤甲烷生成速度, 与氯的反应速度也较快, 而其它亲水物质的三卤甲烷生成速度及与氯的反应速度均较低。

关键词: 天然有机物; 消毒副产物; 卤代活性; 三卤甲烷

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0104-04

Characteristics and Chlorination Activity of Natural Organic Matter in Water

ZHANG Yong-ji¹, ZHOU Ling-ling², LIU Zhi-sheng³, JIAO Zhong-zhi³, LI Gui-bai³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Environmental Engineering, Shandong Architectural and Engineering Institute, Ji'nan 250014, China; 3. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: XAD resin adsorption technique is used to separate natural organic matter in the water into four fractions, namely: humic acid fraction, fulvic acid fraction, hydrophilic acid fraction and hydrophilic non acid fraction. Trihalomethane formation velocity and chlorination activity of each fraction are studied. Results show that fulvic acid is the main components which contained 50.7% of total organic carbon and produce more trihalomethane than other fractions in the raw water. Humic acid, fulvic acid and hydrophilic acid exhibited more chlorination activity and faster reactive velocity with chlorine than hydrophilic non acid fraction.

Key words: natural organic matter; disinfection by products; chlorination activity; trihalomethane

水中溶解性天然有机物(NOM)是饮用水加氯消毒过程中形成消毒副产物的主要前体物质^[1], 这些物质容易与氯反应生成三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等卤代消毒副产物。环境化学和环境医学的近期研究证实大部分消毒副产物都具有致癌作用^[2,3]。因此,有必要对氯消毒副产物进行控制,以提供安全放心的饮用水,保障人们的身体健康。

目前对氯消毒副产物控制的研究主要集中在去除原水中的天然有机物上,同时对它们的定性结构以及及各种消毒剂反应的量化关系开始了新的研究^[4]。但目前的研究对象主要是天然有机物的混合物,而对天然有机物中不同组分与消毒剂反应生成消毒副产物研究报道较少^[5]。

近年来发展的树脂富集技术为研究水中天然有机物不同组分的特性提供了一种有效的手段^[6,7]。本试验利用树脂富集技术将原水中天然有机物进行分离,以三卤甲烷为代表性消毒副产物,研究不同有机组分的三卤甲烷生成情况及卤代活性,从而为控

制消毒副产物的形成提供一定的理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验水样取自东北某林区河流,水样的主要水质情况见表1。从表1可以看出,原水具有较高的有机物含量和较高的色度。该河流流经森林,未受到工业污染,由于大量的天然有机物溶于水中,而使水体呈现出较高的色度。

表 1 原水典型水质情况

Table 1 The characteristics of the raw water

色度 /度	TOC / mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA / L·(m·mg) ⁻¹	pH	水温 / °C
35	11.04	0.274	3.04	6.8	10

1.2 水中天然有机物的富集及分类方法

收稿日期: 2004-02-12; 修订日期: 2004-05-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2002AA601140)

作者简介: 张永吉(1974~),男,博士后,主要研究方向为水质净化及饮用水消毒副产物控制技术。

原水依次通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱,按其在不同树脂上的吸附特性将其分为腐植酸、富里酸、亲水酸和其它亲水物质等 4 部分.其富集流程如图 1 所示,具体分离步骤如文献[6,7]所述.进行消毒试验时,将所分离的组分按其在总有机物中所占的比例用无氨蒸馏水稀释.

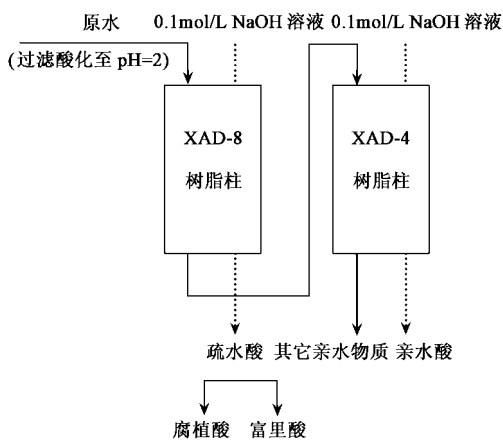


图 1 水中天然有机物分离流程

Fig.1 Flow scheme of natural organic matter fractionation

1.3 试验仪器与方法

TOC 和 UV₂₅₄ 分别采用日本岛津公司 CPN-TOC 分析仪和 UV-2550 型紫外可见光分光光度计测定;气相色谱为 Agilent4890 型气相色谱仪,色谱检测器为电子捕获检测器(ECD).

试验步骤及色谱条件如下:取 100 mL 水样,放入磨口容量瓶中,同时加入磷酸盐缓冲溶液调节水样 pH 值为 7.0 ± 0.1. 向水样中加入不同量的 NaClO 溶液(以 Cl₂ 计),加盖后将水样放入 20 °C ± 0.5 °C 的生化培养箱中,在避光条件下放置 24 h 后用抗坏血酸中止反应.反应生成的 THMs 用液-液萃取气相色谱法测定,步骤如下:在已中止反应的水样中加入 0.5 mL 正己烷和 0.5 mL 乙醚,剧烈振荡 2 min 后静置,待两相分层后,用微量进样器抽取 1 μL 有机相注入气相色谱仪进行测定.色谱条件为 ECD 检测室温度 300 °C,进样口温度 200 °C,色谱柱为石英毛细管柱,载气为高纯氮气.余氯采用 DPD 法测定^[8].

2 试验结果及讨论

2.1 水中天然有机物各组分的分布

图 2 是原水中各有机组分的分布情况.原水的总有机物(C)含量为 11.04 mg/ L,其中憎水部分占

64.1 %,亲水部分占 35.9 %,分别为 7.11 mg/ L 和 3.93 mg/ L.憎水部分可分为腐植酸和富里酸 2 部分,其含量分别占总有机物含量的 13.4 %和 50.7 %;亲水部分可分为亲水酸和其它亲水物质 2 部分,分别占有机物总量的 15.7 %和 20.2 %.可见富里酸是原水中主要有机组分,而腐植酸、亲水酸和其它亲水物质的含量与富里酸相比则较低.有研究表明,在天然有机物中,腐植酸的分子量最大,而其它有机组分的分子量相对较小,因此可以推测,在该水源水中的有机物主要以小分子量有机物为主^[9].

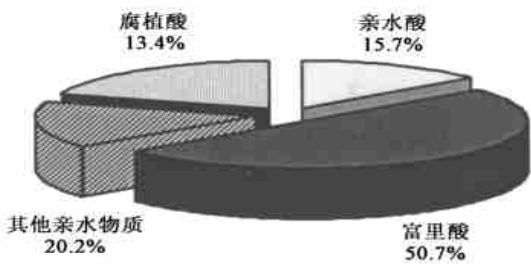


图 2 原水中天然有机物各组分的分布

Fig.2 The distribution of different fraction of natural organic matter

2.2 不同有机组分的三卤甲烷生成情况

图 3 是原水中各有机组分在不同投氯量下的三卤甲烷生成情况.从图 3 可以看出,随着氯投量的增加,各组分的三卤甲烷生成量都有所增加.其中,富里酸的三卤甲烷生成量最大,而腐植酸、亲水酸和其它亲水物质的三卤甲烷生成量较小.如投氯量为 6 mg/ L 时,富里酸的三卤甲烷生成量为 152 μg/ L,而腐植酸、亲水酸和其它亲水物质的生成量分别为 57.4 μg/ L、59.5 μg/ L 和 19.54 μg/ L.投氯量为 18 mg/ L 时,富里酸的三卤甲烷生成量增至 194.5 μg/ L,而腐植酸、亲水酸和其它亲水物质的三卤甲烷生成量基本保持不变.可见,富里酸是原水中加氯消毒时产生三卤甲烷的主要前体物质,而其它

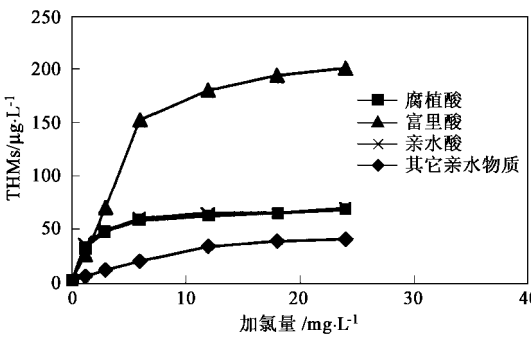


图 3 不同有机组分的三卤甲烷生成情况

Fig.3 THMs formation of different fraction

几种有机组分可能由于含量较低,三卤甲烷生成量较低.

2.3 不同有机组分的卤代活性比较

单位质量有机物的三卤甲烷生成量称为该有机物的卤代活性,代表了该有机物与氯反应生成三卤甲烷的能力.图 4 研究了不同有机组分的卤代活性.从图 4 可以看出,随着氯投量的增加,各有机组分的卤代活性也随着增加.在 4 种有机组分中,腐植酸和富里酸具有较高的卤代活性,其次是亲水酸部分,其它亲水物质的卤代活性较低.如投氯量为 18 mg/L 时,腐植酸、富里酸和亲水酸的卤代活性分别为 42.9 μg/mg、34.8 μg/mg 和 33.3 μg/mg,而其它亲水物质仅为 17.5 μg/mg,说明腐植酸、富里酸及亲水酸部分与其它亲水物质相比具有更强的三卤甲烷生成能力.因而在相同的有机物含量下,如果原水中的腐植酸、富里酸或亲水酸含量较高,相应的三卤甲烷生成量就会较高,若其它亲水物质是主要成分时,则三卤甲烷生成量就会较低.由图 1 可知,富里酸在原水中的含量较高,因其卤代活性较高,其三卤甲烷生成量也较高.而腐植酸和亲水酸部分虽然卤代活性较高,但在原水中的所占比例较小,相对含量较低,而使其三卤甲烷生成量较低,一些研究者也得出相同的结论^[9,10].

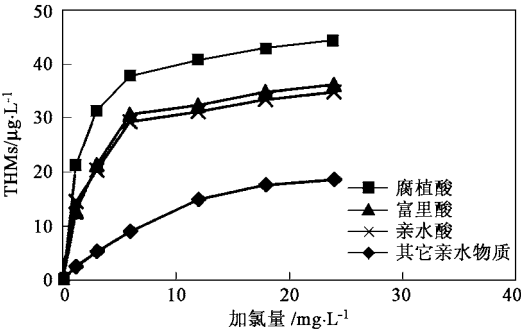


图 4 不同有机组分的卤代活性比较

Fig.4 The chlorination activity of different fraction

2.4 不同有机组分的三卤甲烷生成量随时间的变化

图 5 是在相同有机物含量条件下 (TOC = 10 mg/L),原水中各有机组分的三卤甲烷生成量随时间变化情况.从图 5 可以看出,腐植酸、富里酸和亲水酸部分的三卤甲烷生成量较高,并且随时间变化幅度较大,而其它亲水部分的三卤甲烷生成量较低,随时间变化幅度也较小.结合 2.3 节所述可知,腐植酸、富里酸及亲水酸部分具有较高的卤代活性,

在相同有机物浓度下,其三卤甲烷生成量较高,生成速度也较快,而其它亲水物质的卤代活性很低,因而其三卤甲烷生成量和生成速度均低于其它几种有机组分.

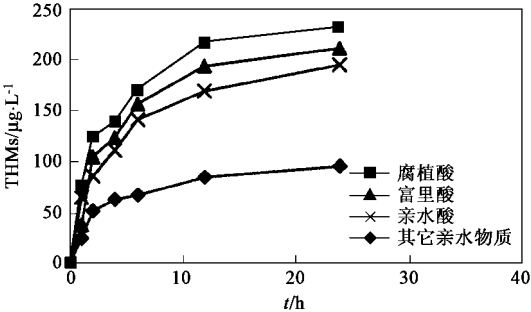


图 5 各有机组分的三卤甲烷随时间变化情况

Fig.5 THMs formation of different fraction as a function of time

2.5 不同有机组分的余氯量随时间的变化

余氯的变化在一定程度上可以反映出水中有机物与氯的反应活性及生成三卤甲烷的情况.图 6 是在相同有机物含量 (TOC = 10 mg/L),加氯量为 10 mg/L 时原水中各有机组分的余氯随时间变化情况.从图 6 可以看出,各有机组分对氯的消耗情况是不同的,其中腐植酸、富里酸和亲水酸部分的耗氯量要高于其它亲水物质的耗氯量.从曲线的斜率来看,

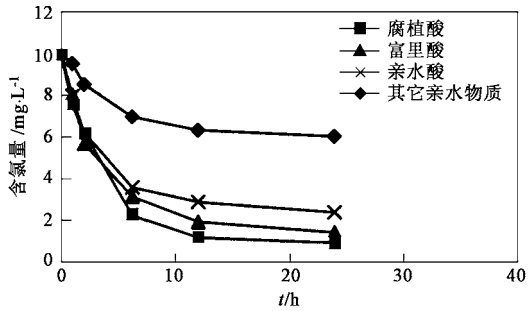


图 6 不同有机组分的余氯变化情况

Fig.6 The changing of residual chlorine of different fraction

腐植酸、富里酸和亲水酸部分与氯的反应的速度也明显高于其它亲水物质,说明这 3 种有机物中可能含有更多易于与氯反应的有机物或反应活性基团,这些基团与氯作用后,具有较强的三卤甲烷生成能力,从而使其三卤甲烷生成量较高.而其它亲水物质的耗氯量较小,与氯的反应速度也较低,说明其它亲水物质与氯反应活性较低,其三卤甲烷生成量因而也较低.

2.6 不同有机组分的 SUVA 值

SUVA 值是 UV_{254} 与 DOC 的比值,其大小可以反映出水中有机物的某些特性,如腐植化程度及不饱和双键或芳香环有机物相对含量的多少等^[11~13].Chin^[14]等人用核磁共振技术研究了富里酸的碳碳不饱和双键及芳香环含量与 SUVA 值的关系,认为 SUVA 值与芳香环及碳碳双键的含量之间有良好的线性关系.从图 7 可以看出,腐植酸、富里酸及亲水酸的 SUVA 值较高,其它亲水物质的 SUVA 值较低,说明在腐植酸、富里酸及亲水酸中,不饱和双键或芳香环有机物的含量较高,而其它亲水物质中不饱和双键和芳香环的含量相对较低. Martin 通过对 9 个地表水的研究结果也说明腐植酸和富里酸部分具有较高的 SUVA 值,较高的芳香度和较高的卤代活性^[15],这与本研究结论一致.

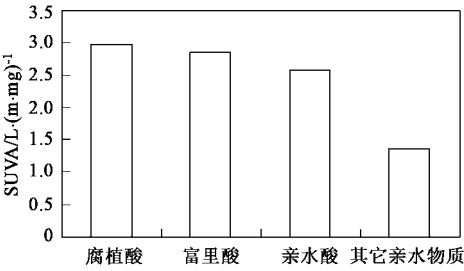


图 7 不同有机组分的 SUVA 值

Fig.7 The SUVA value of different fraction

3 结论

(1) 利用 XAD 树脂对原水进行富集分离的结果表明,富里酸部分是原水的主要成分,其它几种有机组分的含量相对较低.

(2) 不同各有机组分与氯作用的三卤甲烷生成量不同,富里酸的三卤甲烷生成量最大,是该水体中生成三卤甲烷的主要前体物质.

(3) 对原水中各有机组分卤代活性的研究表明,虽然在原水中富里酸是主要的三卤甲烷前体物质,但其卤代活性并非最高.在各有机组分中,腐植酸具有最高的卤代活性,其次为富里酸和亲水酸,其它亲水物质的卤代活性最低.

(4) 腐植酸、富里酸及亲水酸具有较高的耗氯量和较快的三卤甲烷生成速度,而其它亲水物质的耗氯量及三卤甲烷生成速度均较低.

(5) 与其它亲水物质相比,腐植酸、富里酸和亲

水酸具有较高的 SUVA 值,碳碳不饱和双键及芳香环的含量也较高,因而具有较高的卤代活性.

参考文献:

[1] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, Patania N L. The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water [J]. J. AWWA, 1989, 81(8) :41 ~ 53 .

[2] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Wat. Sci. Technol., 1999, 40 (9) :25 ~ 30 .

[3] Rodriguez M L, Drtofrd J. Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach [J]. J. Wat. SRT., 2000, 49(2) :57 ~ 73 .

[4] Biber M V, F O Gulacar, J Buffle. Seasonal variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis GC/ MS[J]. Environ. Sci. & Tech., 1996, 30 :3501 ~ 3507 .

[5] Earl M Thurman, Ronald L Malcolm. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. Envir. Sci. Tech., 1981, 15(4) : 463 ~ 466 .

[6] Aiken G R, Mcknight D M, Thurman E M. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins[J]. Organic Geochem., 1992, 18(4) :567 ~ 573 .

[7] Malcolm R L, MacCarthy P. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water[J]. Environ. Int., 1992, 18:597 ~ 607 .

[8] APHA/ AWWA/ WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. 20th ed, Washington DC, USA: 1998 .

[9] Krasner S W, Croue J P, Buffle J. Three approaches for characterizing NOM[J]. J. AWWA, 1996, 88(6) :66 ~ 79 .

[10] Croue J P, Korshin G V, Benjamin M. Characterisation of natural organic matter in drinking water[A]. AWWARF Report No. 90780[C], 1999 .

[11] Goel S H, Raymond M, Bouwer E J. Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose[J]. J. AWWA, 1995, 85 : 90 ~ 105 .

[12] James K Edzwald, John E Tobiason. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40 (9) :63 ~ 70 .

[13] Edzwald J K, Becker W C, Wattier. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors[J]. J. AWWA, 1985, 77(4) : 122 ~ 132 .

[14] Chin Y, G Aiken, O' Loughlin. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. Environ. Sci. & Tech., 1994, 28:1853 ~ 1858 .

[15] Martin, Mousset B, J P Croue. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters[J]. Water Res., 1997, 31:541 ~ 553 .