

不同性质天然有机物对水中颗粒稳定性影响的机理研究

郭瑾, 马军*

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以不同来源天然有机物(NOM)及其各分离组份和模型颗粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为研究对象, 考察了 pH 值、二价金属离子 Ca^{2+} 以及 NOM 的特性等因素对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒稳定性的影响, 并通过研究几种 NOM 吸附性能和吸附前后的特性变化, 进一步探讨了 NOM 对颗粒稳定性的影响机理. 结果表明, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的等电点 pH_{iep} 出现在 pH5~6 之间, 吸附态有机物是造成颗粒稳定性提高的主要原因, 溶液中自由态 Ca^{2+} 离子能够起到压缩双电层的作用, 降低吸附态 NOM 之间的静电斥力, 减小表面负电性, 增加 pH_{iep} ; 吸附络合态 Ca^{2+} 离子对颗粒表面负电性影响较小, 但能够强化 NOM 在颗粒表面的吸附. NOM 作为聚合态阴离子, 在颗粒表面的吸附行为不符合 Langmuir 吸附模型, 最大吸附发生在 pH 4 左右, 吸附作用能够去除几种 NOM 中分子量较大的部分, 并减小其羧基官能团的相对含量, NOM 中大分子量、芳香性高的成分是造成水中颗粒稳定性提高的主要原因.

关键词: 天然有机物; 颗粒稳定性; Zeta 电位; 等电点 pH_{iep} ; 分子量分布; 官能团滴定

中图分类号: X131.2; TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)03-0461-08

Effect of Isolated NOM and Its Fractions on Colloidal Stability in Water

GUO Jin, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of different NOM on colloidal stability in water was conducted by electrophoresis experiments with a model particle $\text{Al}(\text{OH})_3$ and the characteristic transformation of the isolated NOM after adsorption on the particle was discussed. The pH value, Ca^{2+} and characteristics of isolated NOM were evaluated as the main factors. The results indicated that the pH_{iep} of $\text{Al}(\text{OH})_3$ was 5~6, and the adsorbed organic matter is the principal factor that decrease Zeta potential. It is the free Ca^{2+} in solution that reduces the electrostatic repulsion between adsorbed NOM molecules and make the particle surface less negatively charged; The "Cation Bridge" effect of complexed Ca^{2+} promoted the adsorption of isolated NOM although contributed little to particle stability. As polyanions, the adsorption of isolated NOM onto metal hydroxide did not follow the Langmuir adsorption model. The fraction with higher molecular weight and carboxylic acidity in different NOM was mainly removed by adsorption and the larger molecular weight and aromaticity fraction in NOM contributed to the increase of particle stability.

Key words: NOM; particle stability; Zeta potential; pH_{iep} ; MWD; potentiometric titration

水中胶体颗粒的稳定性取决于颗粒表面的电荷密度、水溶液中相反电荷的离子浓度以及表面吸附离子和分子的作用^[1]. 天然有机物(Natural Organic Material, NOM)作为一种复杂的有机物质综合体, 通常以溶解、胶体、吸附 3 种形态广泛存在于地表水中, 很大程度上控制着水中胶体颗粒的稳定性. 矿物颗粒表面吸附的天然有机物会起到天然分散剂的作用, 增加颗粒间的排斥势能垒, 干扰颗粒间的相互作用, 使其稳定性大大增加^[1,2], 严重地影响了水中胶体颗粒的自然沉降过程, 同时使胶体颗粒呈现出 NOM 而非颗粒物本身的特性. 有关 NOM 在胶体颗粒表面吸附造成其负电性增加的现象曾为许多研究人员所报道^[1,3~6].

Gu 等人^[7]将 NOM 吸附于矿物颗粒表面的作

用力概括为物理作用力和化学作用力. 影响上述作用力发挥的几个主要因素有: pH 值、离子强度、二价或多价金属离子、NOM 分子量大小和相应的官能团特性等等. 其中, pH 值对 NOM 在矿物颗粒表面的吸附产生很大影响^[1,7~9], pH 值的变化能够改变 NOM 的离子化程度^[1,2,8]. 因而改变 NOM 的带电特性, 又能够在很大程度上影响胶体颗粒表面的带电特性^[2]; 二价金属离子 Ca^{2+} 的电中和效应 (Charge Neutralization), 阳离子架桥作用 (Cation Bridge)^[3] 及其与 NOM 的强络合能力, 通常能够强化 NOM 的吸附过程并降低胶体颗粒的负电性, 负

收稿日期: 2005-01-13; 修订日期: 2005-03-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505)

作者简介: 郭瑾(1979~), 女, 博士研究生, 研究方向为给水深度处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

面报道也相应存在^[11];大量的研究结果^[1, 5, 8, 10, 11]表明, NOM 中憎水性较强、分子量及芳香性较高的部分主宰着 NOM 的吸附行为, 因而是提高颗粒稳定性和降低碰撞效率因子的主要原因, 然而, 有关 NOM 中哪种官能团对 NOM 的吸附起主导作用的报道, 还存在着很多不一致的地方^[11, 12, 14].

本文以不同来源 NOM 及其各分离组分和模型颗粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为研究对象, 考察了 pH 值、二价金属离子 Ca^{2+} 以及 NOM 的特性等因素对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒稳定性的影响, 并通过研究几种 NOM 吸附性能和吸附前后的特性变化, 进一步探讨了 NOM 对颗粒稳定性的影响机理.

1 材料与方法

1.1 天然有机物的提取和分离

原水经微滤和阳离子交换后, 采用便携式反渗透系统进行浓缩, 收集浓缩的 NOM 于 4℃ 下保存, 将部分浓缩的 NOM 调至 pH 2, 流经 Amberlite[®] XAD-7HP 大孔树脂进行憎水部分 (Hydrophobic Fraction, 简称 HyO) 和亲水部分 (Hydrophilic Fraction, 简称 HyI) 的分离, 部分憎水有机物调至 pH 1, 沉淀 24 h 后, 将沉淀物质腐殖酸 (Humic Acid, 简称 HA) 与溶解部分富里酸 (Fulvic Acid, 简称 FA) 进行离心分离, 商用腐殖酸 (Commercial Humic Acid, 简称 CHA) 为上海恒信试剂有限公司生产.

1.2 吸附实验

实验中采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微粉作为模型颗粒物质, 粒径为 2~10 μm , 颗粒物投加量为 500 mg/L, 采用 NaCl 和 NaHCO_3 将溶液的离子强度调节至 10 mmol/L, 分别由 9 mmol/L NaCl 和 1 mmol/L NaHCO_3 构成, 后者在提供离子强度的同时能够起到一定的缓冲作用, pH 值采用 HCl 和 NaOH 调节, 并保持在 ± 0.1 范围内变化, 颗粒物投加后进行磁力搅拌使其充分分散, 再度调节 pH 值后于恒温振荡器中 (25℃ ± 1 ℃) 混合 12 h, 平衡后进行 Zeta 电位和溶解性有机碳 DOC 的测定.

1.3 Zeta 电位测定

采用 JS94G+ 型微电泳仪 (上海中晨数字设备有限公司) 测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的 Zeta 电位, 电极用银、铂和钛金属丝制成, 光源为半导体发光近场光学系统, 电源采用恒压低频转换, 正负换向时间为 0.30~1.20 s, 适于颗粒粒径 0.5~10 μm 的分散体系, 测定所需样品量 0.5 mL, 系统误差 < 5%. 为防

止颗粒的聚集, 样品测定前应进行超声分散, 同一样品测定时, 至少重复 10 次并取其均值.

1.4 天然有机物的表征方法

1.4.1 溶解性有机碳 DOC 测定

DOC 测定采用日本岛津公司生产的 TOC-VCPN 型总有机碳分析仪, NOM 及其分离组分以及商用腐殖酸的含量均以 TOC 来表征.

1.4.2 官能团滴定

采用 2 mL 的微量滴定管, 用 0.1 mol/L 的无二氧化碳 NaOH 进行滴定, 滴定起点为 pH 3, 由 0.1 mol/L 的 HNO_3 进行调节, 滴定终点为 pH 10, 滴定前, 通入氮气对水样进行吹脱至少 10 min, 并且在整个滴定过程中始终通入氮气, 以防二氧化碳干扰有机酸度的测定, 整个滴定过程中进行磁力搅拌, 每滴入 0.04 mL NaOH, 记录 pH 计 (PHS-3C 型, 上海雷磁仪表厂) 稳定后相应的数值, 所有水样和空白都使用 NaCl 将离子强度调节至 0.1 mol/L, 并将温度控制在 20℃ ± 1 ℃, 空白样重复滴定 3 次并取其均值, 滴定结果扣除相应空白消耗 NaOH 的体积.

1.4.3 分子量分布

分子量分布采用日本岛津公司生产的 LC-10A 型液相色谱仪进行测定, 由高压液相色谱泵、SPD-10A VP 紫外检测器、自动进样器、凝胶色谱柱等部件构成. 采用的标准物质为聚苯乙烯磺酸钠盐 PSS (分子量分别为 17 000、4 300 和 2 400), 流动相采用磷酸盐缓冲溶液 (1.39 g/L Na_2HPO_4 + 0.73 g/L KH_2PO_4) 和 0.1 mol/L NaCl 以维持一定的 pH 值和离子强度, 减少凝胶柱非体积排阻效应造成的误差, 流动相使用前用超声波进行脱气, 并在全玻璃的真空过滤装置中采用 0.2 μm 的滤膜过滤, 流速控制在 1.0 mL/min. 样品测定前需要经过 0.45 μm 的滤膜过滤, 进样量为 200 μL , 所用紫外检测器测定波长为 254 nm.

1.4.4 紫外可见光谱扫描

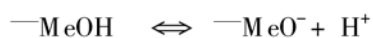
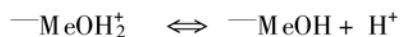
紫外光谱扫描仪为日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见光分光光度计, 扫描范围为 400~200 nm, 蒸馏水作空白.

2 结果与讨论

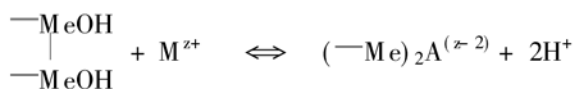
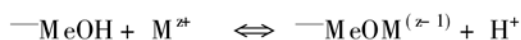
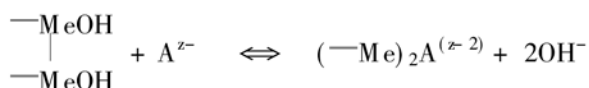
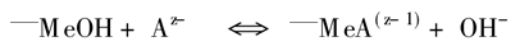
2.1 不同来源 NOM 及其各分离组分对颗粒稳定性的影响

水溶液中金属氧化物的表面覆盖着表面羟基, 以水合氧化物 MeOH 的形式出现, 因而金属的水合氧化物和氢氧化物都具有两性特征, 其表面电荷强

烈依赖于 pH 值:

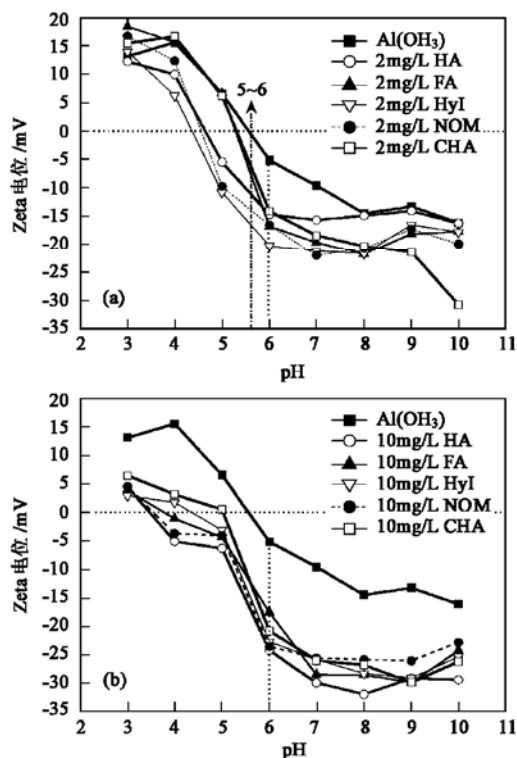


低 pH 值时, 表面正电荷占优势; 高 pH 值时, 表面负电荷占优势, 表面净电荷为 0 时对应的 pH 值称作颗粒物的等电点 pH_{iep} , 即颗粒表面无电动电荷时对应的 pH 值, 当溶液中除 H^+ 和 OH^- 离子以外没有其它可专属吸附的离子时, 等电点 pH_{iep} 与 0 质子状态点 pH_{zpc} 相等. 当溶液中存在可专属吸附的配位阴离子 A^{z-} 时, 水合氧化物表面的配体交换会导致 OH^- 离子从表面上放出, 因而减少颗粒表面的净余电荷, 使 pH_{iep} 减小; 当溶液中存在可专属吸附的配位阳离子 M^{z+} 时, 则会与质子相互争夺表面上可用的配位基, 因而增大颗粒表面的净余电荷, 使 pH_{iep} 增大, pH_{iep} 的变化恰好与 0 质子状态点 pH_{zpc} 的变化相反^[16].



曾有报道指出^[11], 表面清洁的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 pH 为 7.5 时带有少量正电荷, 但是仅加入 0.4 mg/L 的腐殖酸, 就会使 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面很快转为负电性. 本实验结果如图 1(a) 所示, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的等电点 pH_{iep} 出现在 pH5~6 之间, 由于不同来源 NOM 及其各分离组分都具有配位阴离子的性质, 2 mg/L 上述物质的加入均使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的负电性增加, pH_{iep} 降低. pH 值为 6 时, 颗粒负电性增加最大, 随着 pH 值的进一步升高, Zeta 电位几乎不受 pH 值的影响, 产生这一现象的主要原因是由于 NOM 存在 2 个电离常数 $\text{p}K_1$ 和 $\text{p}K_2$, 分别为羧基官能团的电离常数 6.0 和酚羟基官能团的电离常数 8.0, NOM 在 pH 值为 3 时只有很少部分发生电离, 因而对 Zeta 电位的影响较少, 当 pH 值为 6 时, NOM 中羧基官能团几乎全部电离, 以 $\text{R}-\text{COO}^-$ 的形式吸附在颗粒的表面, 颗粒表面的负电性显著增加, pH 值进一步升高, 颗粒表面电荷以 —MeO^- 居多, 从而对 $\text{R}-\text{COO}^-$ 产生排斥作用. Chandrakanth 和 Amy 的研究结果表明^[5], 不同来源 NOM 的存在都使颗粒表面的负电性增强, 然而相对分子量较大、憎水性较强的 NOM

吸附性较好, 同时使负电性增加的程度最大. 本实验结果表明, 由于 Zeta 电位代表了颗粒与水溶液间滑动界面上具有的电势, 很难反映颗粒表面专属吸附存在的差异, 随着 pH 值的增加, CHA 对负电性的影响有进一步下降的趋势; HA 使 Zeta 电位降低的程度最小, FA 造成 Zeta 电位降低的幅度较大, 当总有机碳含量达到天然水水平 10 mg/L 时(图 1b), 几乎整个 pH 范围内 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面都以负电荷为主, 颗粒表面具有较高的有机物吸附密度, 不同性质 NOM 之间的差异减弱.



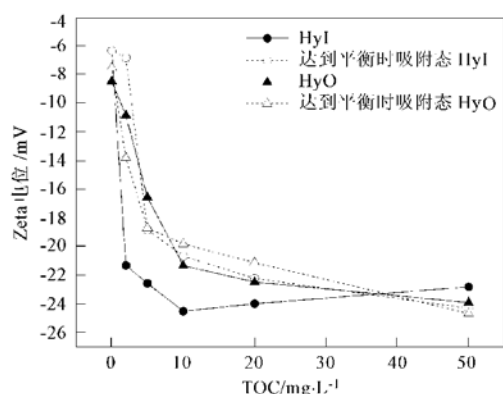
HA: 腐殖酸, FA: 富里酸, HyI: 亲水部分, NOM: 天然有机物,

CHA: 商用腐殖酸, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 投量 = 500mg/L

图 1 不同来源 NOM 及其各分离组分对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒稳定性的影响

Fig. 1 Zeta potential of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with respect to pH

简单配位阴离子在金属氧化物表面的吸附通常能够满足 Langmuir 吸附模型, 当 pH 值保持不变时, 随着阴离子与表面官能团 $\text{Me}-\text{OH}_2^+$ 或 $\text{Me}-\text{OH}$ 的配位交换, 表面还会有官能团不断质子化以补充配位中心. 但对于分子量较大的聚合阴离子 NOM 而言, 由于只有部分官能团能够参与吸附络合中的配位交换, 剩余的负电部分会产生相互斥力, 并且随着吸附量的增多而加剧, 因此难以用 Langmuir 吸附模型来说明, 一些研究人员为此重新构建了 NOM 在氧化物表面的吸附模型^[7]. 图 2 所



HyI: 亲水部分, HyO: 憎水部分, $\text{pH} = 6 \pm 0.1$,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 投量 = 500 mg/L

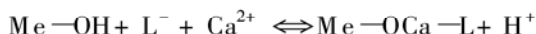
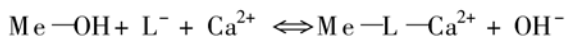
图 2 有机物浓度变化对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒稳定性的影响

Fig. 2 Zeta potential of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with respect to
 concentration of HyI and HyO

示的结果也表明, 无论 NOM 的憎水部分还是亲水部分, 当浓度增加到一定程度后, 吸附 NOM 分子之间的排斥造成 Zeta 电位不再进一步降低. 将达到吸附平衡的颗粒物质进行离心分离, 蒸馏水冲洗后再度分散至同样离子强度和 pH 值的蒸馏水中, 其负电性并没有因为溶解态 NOM 的减少而减小, 说明了吸附态 NOM 是造成颗粒表面 Zeta 电位降低的主要原因.

2.2 二价金属离子 Ca^{2+} 对颗粒稳定性的影响

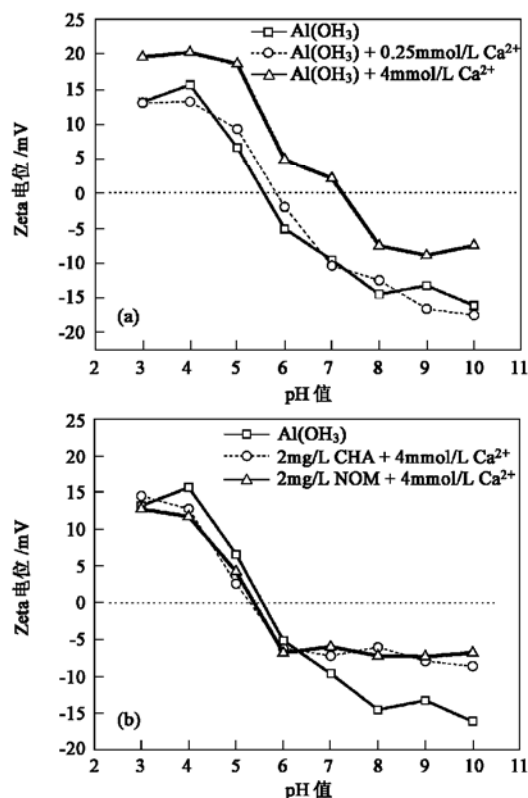
如图 3 所示, 当 Ca^{2+} 浓度为 0.25 mmol/L 时, 等电点 pH_{iep} 略微增加; 当 Ca^{2+} 离子浓度达到 4 mmol/L 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的负电性在整个 pH 范围内显著减小, 等电点 pH_{iep} 明显右移. NOM 与 Ca^{2+} 离子共同存在时, Ca^{2+} 离子的加入能够降低吸附态 NOM 之间的静电斥力, 但尽管颗粒表面的负电性相对减小, 等电点 pH_{iep} 几乎没有变化, 这可以通过三重表面络合模型(Ternary surface complex model)来解释:



由于配位取代和质子争夺现象可能会同时发生, 因此, 阴、阳配位离子共同存在时对等电点 pH_{iep} 的影响更加复杂. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ 时, 由于颗粒表面电荷以 $-\text{MeO}^-$ 居多, Ca^{2+} 离子易于吸附在颗粒表面, 因而对表面负电性影响较大.

图 4 分别为不同性质 NOM 在浓度为 2 mg/L 和 10 mg/L 时, Ca^{2+} 离子浓度变化对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒 Zeta 电位的影响结果. 如图所示, Ca^{2+} 离子浓度增

加到 10 mmol/L 时, 负电性显著降低, 但是没有发生电荷逆转现象, 说明 Ca^{2+} 离子主要起到了压缩双电层的作用, 静电作用力发挥了主要作用, 与一些报道相一致^[15]. NOM 浓度为 2 mg/L 时, 随着 Ca^{2+} 离子浓度的增加, 颗粒表面的 Zeta 电位逐渐趋于恒定; NOM 浓度为 10 mg/L 时, 颗粒表面的 Zeta 电位则很快趋于恒定, 表明高浓度有机物在颗粒表面的吸附能够在 Ca^{2+} 离子的作用下更快达到吸附平衡. 如图 4(a) 所示, CHA 产生的负电性随着 Ca^{2+} 离子浓度的增加表现出不断减小的趋势, 而 NOM 及其分离组分产生的负电性, 则几乎在 Ca^{2+} 离子浓度为 $1.0 \sim 4.0 \text{ mmol/L}$ 之间趋于恒定.

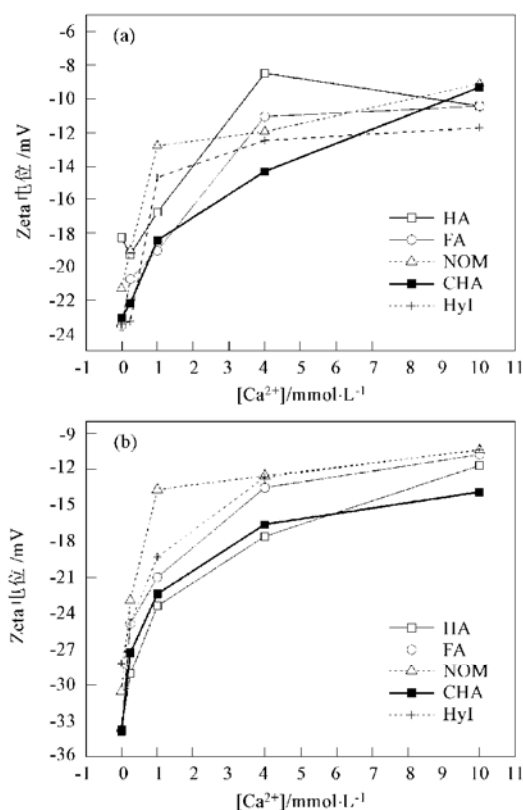


NOM: 天然有机物, CHA: 商用腐殖酸, $\text{pH} = 6 \pm 0.1$,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 投量 = 500 mg/L

图 3 Ca^{2+} 离子对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒稳定性的影响

Fig. 3 Zeta potential of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with respect to pH,
 $[\text{Ca}^{2+}]$, CHA and NOM

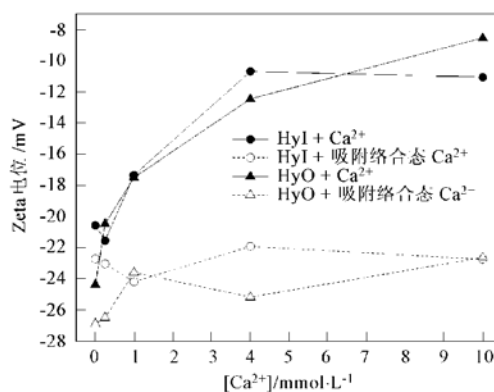
为了验证 Ca^{2+} 离子的静电作用力, 本实验进一步对溶液中吸附态 Ca^{2+} 离子和自由态 Ca^{2+} 离子的作用进行了区别研究, 将不同 Ca^{2+} 离子浓度下达到吸附平衡的颗粒物质重新分散到同 pH 值和离子强度的蒸馏水中. 图 5 的结果表明, 当 pH 值保持恒定, 无论 NOM 的憎水部分还是亲水部分, 吸附或络合态的 Ca^{2+} 离子对颗粒物质的负电性几乎没有影



HA: 腐殖酸, FA: 富里酸, HyI: 亲水部分, NOM: 天然有机物, CHA: 商用腐殖酸, pH= 6±0.1, Al(OH)₃ 投量= 500mg/L

图 4 Ca²⁺ 离子浓度对 Al(OH)₃ 颗粒稳定性的影响

Fig. 4 Zeta potential of Al(OH)₃ with respect to [Ca²⁺], isolated NOM and CHA



pH= 6±0.1, Al(OH)₃ 投量= 500mg/L, TOC= 10mg/L, HyO: 憎水部分, HyI: 亲水部分

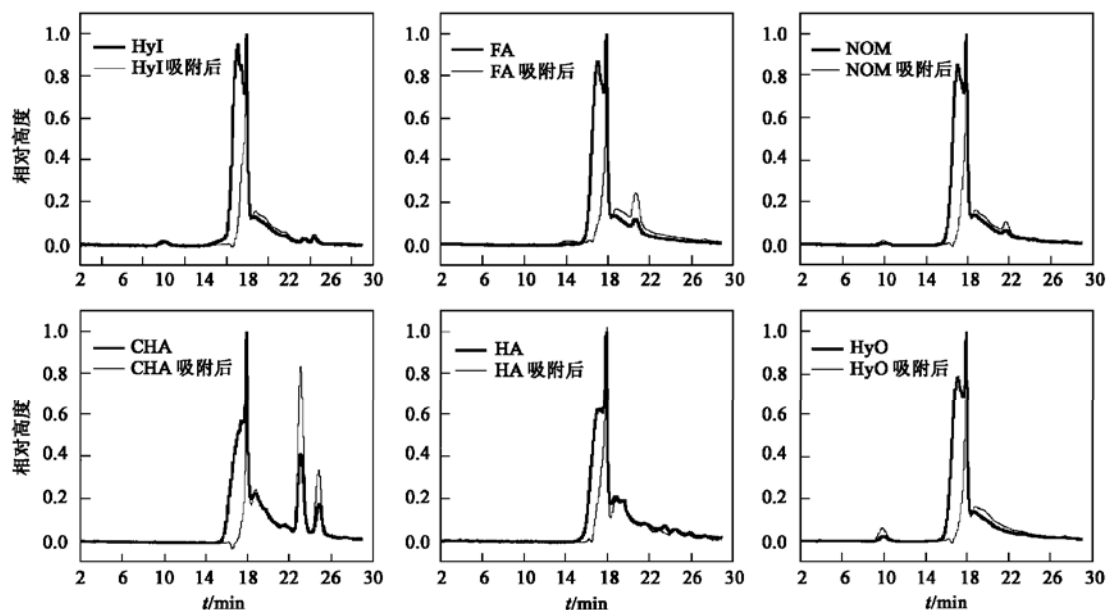
图 5 自由、络合态 Ca²⁺ 对 Al(OH)₃ 颗粒稳定性的影响

Fig. 5 Zeta potential of Al(OH)₃ with respect to free or complexed Ca²⁺

响,然而,溶液中自由态 Ca²⁺ 离子能够起到压缩双电层的作用,使颗粒表面的负电性显著降低。

2.3 不同来源 NOM 及其各分离组分的特性对其吸附性能的影响

如图 6 所示,尽管不同来源 NOM 及其各分离组分的分子量分布存在差异,吸附作用均能够去除其中分子量较大的部分,与多数研究结果一致^[8, 10, 11]。其中,CHA 的分布以小分子物质居多,分子量表现为 NOM ≈ HyI > HyO > FA > HA > CHA 递减的趋势。



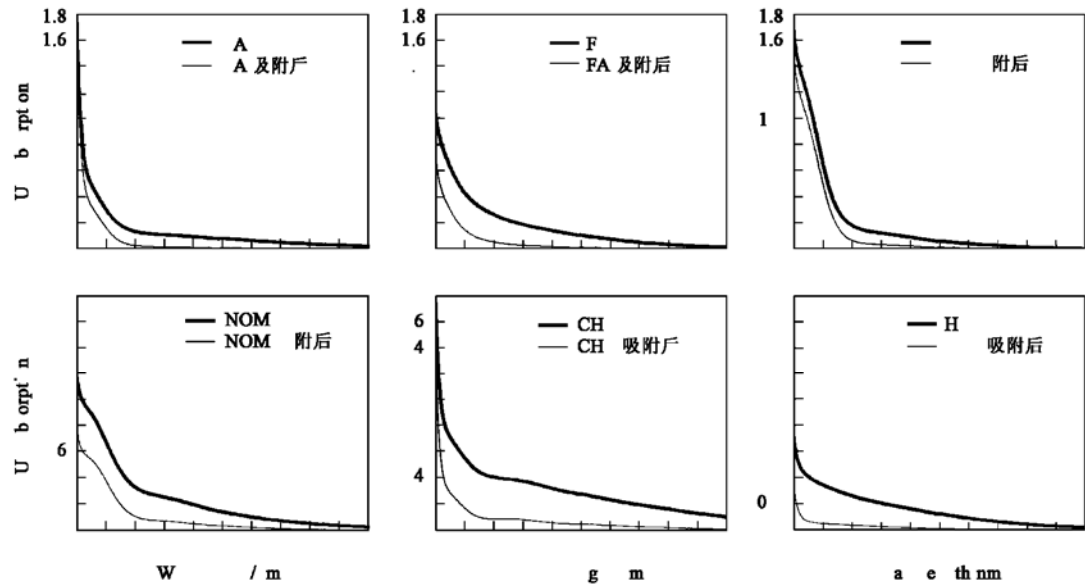
HA: 腐殖酸, FA: 富里酸, HyI: 亲水部分, NOM: 天然有机物, HyO: 憎水部分, CHA: 商用腐殖酸, pH= 5±0.1, Al(OH)₃= 500mg/L, TOC= 10mg/L

图 6 不同来源 NOM 及其各分离组分吸附前后分子量分布变化

Fig. 6 MWD of isolated NOM and CHA after adsorption

吸附前后紫外扫描的结果表明(图7),经吸附去除的 NOM 及其各分离组分,其结构仍然复杂,多种官能团之间相互干扰,紫外光谱扫描曲线无特征吸收峰,呈现出整体下降的趋势,下降程度因 NOM 的性质不同而存在差异:CHA> HyO> NOM ≈ FA > HA> HyI. 参照图6所示分子量分布的结果,CHA 的分布以小分子物质居多,但吸附后紫外扫描

曲线下降的程度最大;在 NOM 各分离组分中,HA 分子量最小,吸附后其紫外扫描曲线下降的程度也较小;HyI 部分尽管分子量较高,其紫外扫描曲线下降程度最小. 因此,对不同来源 NOM 或者同一 NOM 的不同分离组分吸附去除的判断,不能仅根据分子量大小的不同判断其吸附性能的差异,尽管吸附作用均能够去除其中分子量较大的部分.



HA: 腐殖酸, FA: 富里酸, HyI: 亲水部分, NOM: 天然有机物, HyO: 憎水部分, CHA: 商用腐殖酸,
pH= 5 ±0. 1, Al(OH)₃= 500mg/L, TOC= 10mg/L

图7 不同来源 NOM 及其各分离组分吸附前后紫外扫描

Fig. 7 UV scanning of isolated NOM and CHA after adsorption

有关 NOM 中哪种官能团更易于吸附去除的报道的不一致性,主要是由测定方法的差异造成:当采用官能团滴定测定吸附前后 NOM 官能团含量变化时,曾有报道指出^[14],相对于羧基官能团而言, NOM 官能团中的酚羟基官能团更易于吸附在金属氧化颗粒的表面;然而采用核磁共振 NMR 和红外光谱 FTIR 分析的结果表明^[7], NOM 中的羧基官能团更易吸附在金属氧化物颗粒的表面. 曾有研究^[12]专门针对上述原因进行了系统分析. 结果表明,由于

NOM 中官能团相互之间干扰较大,羧基官能团在 pH 为 6 时难以全部离解,因此 NOM 中表现为弱酸性质的官能团是羧基官能团而非酚羟基官能团. 本研究主要采用了官能团滴定法,表1所示的结果为吸附前后官能团含量的变化,与以往报道不同的是,吸附后羧基官能团和酚羟基官能团的含量都略有增加,一方面可能是由于吸附后 TOC 含量相对于 2 种官能团的去除较多,由整体误差造成;另一方面是大分子量有机物的吸附去除可能造成小分子量有机酸

表1 吸附前后 NOM 及其各分离组分以及商用腐殖酸的官能团含量变化¹⁾/ meq·g⁻¹

Table 1 Total organic acidity, carboxylic and phenolic acidity of isolated NOM and CHA after adsorption/meq·g⁻¹

项目	官能团含量	NOM	亲水	憎水	富里酸	腐殖酸	商用腐殖酸
吸附前	总有机酸	13. 0	14. 1	11. 2	12. 0	10. 4	12. 5
	羧基官能团	9. 9(76%)	8. 8(62%)	8. 8(79%)	10. 4(87%)	8. 0(77%)	10. 3(82%)
	酚羟基官能团	3. 1(24%)	5. 3(38%)	2. 4(21%)	1. 6(13%)	2. 4(23%)	2. 2(18%)
吸附后	总有机酸	15. 7	16	13. 3	13. 9	13. 0	14. 9
	羧基官能团	10. 7(69%)	9. 8(61%)	9. 8(74%)	11. 3(81%)	9. 2(71%)	11. 4(77%)
	酚羟基官能团	4. 9(31%)	6. 2(39%)	3. 5(26%)	2. 6(19%)	3. 8(29%)	3. 5(23%)

1) 括号内数值表示羧基或酚羟基官能团含量占总有机酸度的百分比

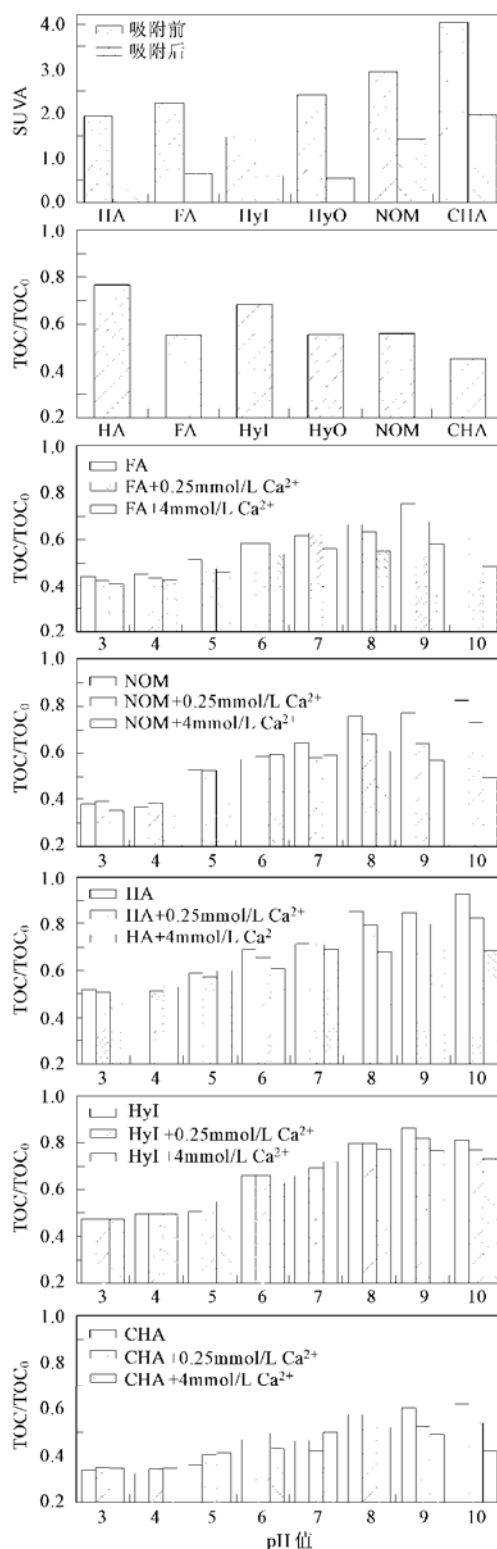
的释放,这些小分子有机酸官能团之间干扰较小,表现出较强的酸性.然而,从羧基官能团和酚羟基官能团的相对含量可以看出,吸附后不同性质 NOM 的酚羟基官能团相对含量均有所增加,而羧基官能团的相对含量均有所减小,从某种程度上说明了羧基官能团相对于酚羟基官能团而言,对 NOM 的吸附起主导作用.如表 1 所示,不同性质的 NOM 中,富里酸 FA 和商用腐殖酸 CHA 的羧基官能团相对含量较高,分别为 87% 和 82%,参照图 1(a) 所示的结果,FA 和 CHA 对 Zeta 电位的影响随着 pH 值的增加,变化的幅度最大,因此不同性质 NOM 使颗粒表面负电性增加的程度与其羧基官能团的相对含量存在一定的关系.

图 8 所示的结果表明,不同来源 NOM 及其各分离组分的芳香性存在差异, SUVA 值 (即: $V_{254}/(TOC \times 100)$) 依次以 $CHA > NOM > HyO > FA > HA > HyI$ 递减,值得注意的是, SUVA 值与官能团滴定测得的酚羟基官能团含量没有相关性: SUVA 最小的 HyI 其酚羟基官能团含量最高. TOC 去除率依次以 $CHA > NOM \approx HyO \approx FA > HyI > HA$ 逐渐降低,除 HA 以外, TOC 的去除与有机物的芳香性存在较好的相关性,芳香性高 SUVA 值较大的部分容易被吸附过程所去除.因而, NOM 中大分子量、芳香性高的成分是造成水中颗粒稳定性提高的主要原因.不同来源 NOM 及其各分离组分吸附去除的最佳 pH 值为 4,随着 pH 值升高, NOM 的吸附量显著降低:一方面说明 NOM 容易以分子态吸附在 $Al(OH)_3$ 表面,另一方面是由于氧化物表面吸附配位中心 $Me-OH^{2+}$ 或 $Me-OH$ 随着 pH 值的升高逐渐减少,负电中心 $Me-O^-$ 增加,静电斥力的加剧造成 NOM 的吸附量减少. Ca^{2+} 离子在 pH 值较高的时候具有较好的强化作用,并且随着 Ca^{2+} 离子浓度增加,效果越明显,几种 NOM 中,亲水部分 HyI 受 Ca^{2+} 离子的影响较小,与图 5 的结果相比,尽管吸附络合态的 Ca^{2+} 对 Zeta 电位的影响远小于溶液中自由态 Ca^{2+} 的作用,络合态 Ca^{2+} 能够起到络合架桥的作用,强化不同性质 NOM 在颗粒表面的吸附.

3 结论

模型颗粒 $Al(OH)_3$ 的等电点 pH_{iep} 出现在 pH5 ~ 6 之间,吸附态有机物是造成颗粒稳定性提高的主要原因,颗粒表面负电性增加的程度与 NOM 羧基官能团的相对含量有关.溶液中自由态 Ca^{2+} 离子能够起到压缩双电层的作用,降低吸附态 NOM 之

间的静电斥力,减小表面负电性,增加 pH_{iep} ; 吸附络合态 Ca^{2+} 离子对颗粒表面负电性影响较小,但能够



HA: 腐殖酸, FA: 富里酸, HyI: 亲水部分,
HyO: 憎水部分, NOM: 天然有机物, CHA: 商用腐殖酸,
pH = 5 ± 0.1, $Al(OH)_3$ = 500mg/L, TOC = 10mg/L

图 8 不同来源 NOM 及其各分离组分的吸附去除以及 Ca^{2+} 的影响

Fig. 8 Adsorption removal of isolated NOM and the effect of Ca^{2+}

起到架桥作用, 强化 NOM 在颗粒表面的吸附. NOM 作为聚合态阴离子, 在颗粒表面的吸附行为不符合 Langmuir 吸附模型, 最大吸附发生在 pH 4 左右, 尽管吸附作用能够使 NOM 的分子量分布向小分子量偏移, 并减小其羧基官能团的相对含量, 但难以根据分子量大小和官能团相对含量进行不同性质 NOM 吸附性能的判断, 芳香性较高的 NOM 具有较好的吸附性能. NOM 中大分子量、芳香性高的成分是造成水中颗粒稳定性提高的主要原因.

参考文献:

- [1] Martin R Jekel. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances[J]. Wat. Res., 1986, **20** (12): 1543~ 1554.
- [2] Narkis N, Rebhun M. The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances[J]. JAWWA, 1975, **2**: 101~ 108.
- [3] William B Dowbiggin, Philip C Singer. Effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization[J]. JAWWA, 1989, **6**: 77~ 85.
- [4] Mysore S Chandrakanth, Gary L Amy. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**(2): 431~ 443.
- [5] Mysore S Chandrakanth, Gary L Amy. Effects of NOM source variations and calcium complexation capacity on ozone-induced particle destabilization[J]. Wat. Res., 1998, **32**(1): 115~ 124.
- [6] Ronald J Gibbs. Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1983, **17** (4): 237~ 240.
- [7] Baohua Gu, Jürgen Schmitt, Zhihong Chen, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28** (1): 38~ 46.
- [8] James A Davis, Rolf Gloor. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide: effect of molecular weight[J]. Environ. Sci. Technol., 1981, **15**(10): 1223~ 1228.
- [9] Wu Chung-Hsin, Lin Cheng-Fang, Ma Hwong-Wen, *et al.* Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto γ - Al_2O_3 [J]. Wat. Res., 2003, **37**: 743~ 752.
- [10] Gloor R, Leidner H, Wuhrmann K, Fleischmann Th. Exclusion chromatography with carbon detection: a tool for further characterization of dissolved organic carbon[J]. Wat. Res., 1981, **15**: 457~ 462.
- [11] Specht C H, Kumke M U, Frimmel F H. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography[J]. Wat. Res., 2000, **34** (16): 4063 ~ 4069.
- [12] Marc Edwards, Mark M Benjamin, Joseph N Ryan. Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, **107**: 297~ 307.
- [13] Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, **45**: 191 ~ 199.
- [14] James A Davis. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/ water interface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, **46**: 2381~ 2393.
- [15] Christine L Tiller, Charles R O' Melia. Natural organic matter and colloidal stability: models and measurements[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993, **73**: 89~ 102.
- [16] Werner Stumm. Chemistry of the Solid-Water Interface[M]. Canada: John Wiley & Sons. Inc., 1992. 13~ 83.