

引滦水中天然有机化合物的形态及紫外吸收特征

陶 澍 邓宝山 张朝生 刘文新 沈伟然 张文具

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

(天津市环境监测站, 天津 300191)

摘要 用改进的 Leenheer 法将引滦水中的天然有机化合物分离为悬浮态和溶解态两大类, 后者又分离成憎水有机物、腐殖酸类、强阴离子化合物和其它亲水化合物 4 种。溶解态有机物含量在 4—5mgC/L 之间, 其中半数左右为腐殖酸类, 其紫外吸收强度远在其其它形态之上。非极性憎水有机物在 5% 以下。

关键词 河水, TOC, DOC, 腐殖酸, 形态分析, UV。

近年来, 地表水中的天然有机化合物日益受到环境科学工作者的关注。这不仅因为作为重要的天然配位体和载体, 他们能在很大程度上改变甚至决定微量无机或有机污染物的迁移行为和生态毒性^[1], 而且可能在供水系统的氯化工艺过程中生成具致突变作用的有机卤化物, 从而构成对人体健康的直接威胁。^[2]

水生天然有机物是成千上万种有机化合物的混合物。它们的地球化学行为及环境意义各不相同, 但由于实际上不可能对所有化合物进行逐一测定, 研究者往往根据它们的某些特性将其分离为不同组分(或称形态)然后分别加以研究。Sirotkina 等曾用冷冻干燥、离子交换及凝胶色谱法将河水中的天然有机物分离为多种形态^[3], Leenheer 则采用 XAD 树脂及阴、阳离子交换树脂按化合物的极性和电荷特性将它们分离为亲水与憎水酸、碱和中性化合物等 6 种组分^[4]。其后, 该方法又被简化来将这些有机物分离为腐殖酸类、亲水有机酸类及中性化合物 3 大类^[5]。本研究针对河水中天然有机物的组成特征, 采用改进的 Leenheer 方法将引滦水中的天然有机物分离成特性各异的组分, 并研究了各组分的紫外(UV)特征, 以便为深入探讨不同组分的水化学特性和工程化学特性提供基础手段与理论依据。

1 研究方法

河水样品于 1990 年夏采自引滦渠道宜兴埠泵站。水样用玻璃器皿盛放, 送至实验室后尽快分离与测定。XAD 树脂吸附柱和阴离子交换柱用内径 8mm 的玻璃柱制成, 前者选用 XAD-8, 后者型号为 Dowex1 × 4。装柱高度均为 150mm。树脂按有关方法清洗后使用^[6]。

分离的第一步用 0.45 μ 滤膜去除原水中的悬浮固体。滤出液经 XAD-8 树脂柱后分为两部分。一部分用 HCl 酸化(pH=2)后流经第二根 XAD-8 柱, 另一部分直接通过阴离子交换柱, 其出水再酸化至 pH=2 后通过第三根 XAD-8 柱。上述分离程序如图 1 所示。系统流速控制在 5ml/min 左右。不同步骤的出水分别用 W1 至 W6 标记。在分离样品之前先用双蒸水通过同样的分离程序, 得到的各步出水用作系统空白。

为避免洗脱过程中造成的损失和污染, 直接测定各步出水的总有机碳含量和 UV 吸收光谱。系统空白用作各种测定的对照。最后用差减法获得不同组分的 TOC 含量和 UV 谱图。TOC 和 UV 分别用岛津公司的 TOC-10B 总

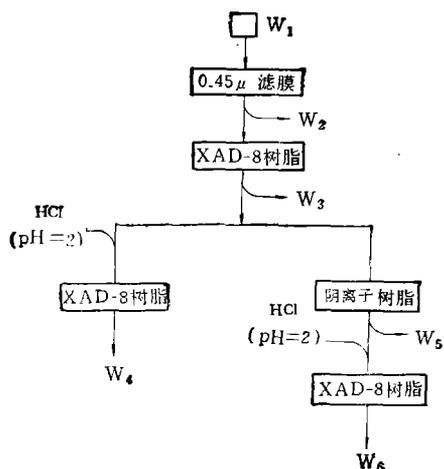


图1 水样分离步骤

有机碳测定仪和 UV-240 紫外分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 引滦水中天然有机物的含量与组成

水样分离过程各步骤出水的 TOC 测定结果如图 2 所示。所有测定均经双蒸水空白（经同样分离步骤）校正。其中除 W1 外，都是两次平行测定结果的均值。由于 W1 样品（即原水样）含悬浮固体，摇匀后测定值仍有很大波动，

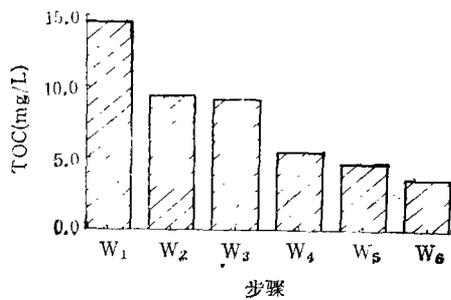


图2 经分离后各步骤出水的 TOC 测定结果

故取 10 次平行测定结果的算术均值。

根据所采用的分离程序，引滦水样品中不同组分天然有机物的类别与含量列于表 1。表 1 还给出了有机物含量的计算方法。例如由于阴离子树脂吸附部分不仅包括非腐殖酸类阴离子有机物，还包括部分腐殖酸类化合物^[6]。前者的计算据 W4—W6 而不是 W5—W3。

据表 1 中列举的结果可知，引滦水中的悬浮态和溶解态天然有机物含量分别为 2.50mgC/L 和 4.75mgC/L。前者与水流流速、水深、季节、降水状况甚至采样位置等诸多因素有密切关系，其数值波动范围很大。本研究得到的悬浮态有机物含量的比例略高于世界均值^[7]，这显然与本研究在雨季进行采样有关。相比之下，溶解态天然有机物的含量相对稳定。如果仅仅考虑溶解态有机物，其百分分布如图 3 所示。

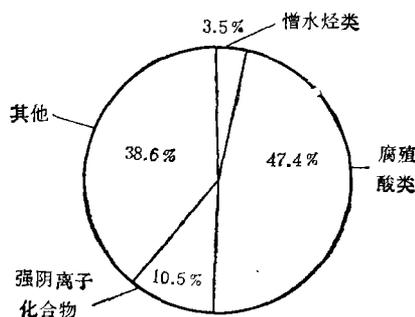


图3 引滦水中溶解态有机物的百分分布

图 3 所示结果与有关报道^[7]大体相当。作为非污染水体，引滦水中的憎水有机化合物含量很低是正常的。此类非极性物质具有较强的去除倾向，它们或者被悬浮物或沉积物所吸附，或者聚集在水-气界面附近。包括河水在内的天然水体中，溶解态有机物中一半左右为腐殖

表 1 引滦水中不同形态天然有机物的类型及含量

形态	组分	计算方法	含量(mgC/L)	百分含量(%)
固态有机物	悬浮固体中的有机物	W1—W2	2.50	34.6
憎水有机物	烃类等	W2—W3	0.17	2.3
溶解态腐殖酸类	富里酸,胡敏酸	W3—W4	2.25	31.0
强阴离子有机物	亲水酸等	W4—W6	0.50	6.9
其它亲水有机物	碳水化合物、氨基酸等	W6	1.83	25.2

酸类化合物,丰水期引滦水也不例外。本次采集样品中腐殖酸类物质恰好占溶解态有机物的一半,该含量与滦河河水水生腐殖酸含量测定结果(4.56mg/L,即为2.28mgC/L)基本一致^[6]。一般认为这部分有机物为土壤淋溶与沉积物释放双重起源,其中分子量较小且溶解度较高的富里酸占腐殖酸总量的80—90%^[17]。

除上述两种类型外,在不同pH条件下均不被XAD-8树脂吸附的溶解态有机物主要为阴离子化合物。其中的强阴离子化合物以亲水酸为主,其余部分则为带弱负电荷的简单化合物。

2.2 不同组分溶解态天然有机物的UV谱图
在300—220nm范围内测定了引滦水分离过程中各步出水的UV吸收值,用经过同样分离步骤的双蒸水样作双光路校正,所得谱图如图4。

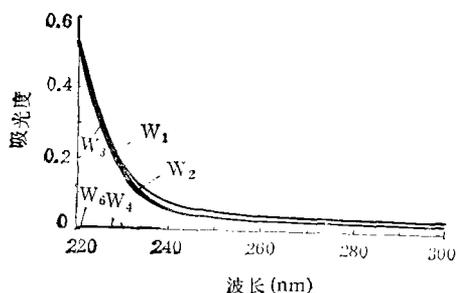


图4 引滦水不同分离步骤出水的UV谱图

从分离的第一步开始,随着样品经过不同步骤,出水的UV吸收越来越低。但从图4不难看出,不同分离步骤对UV吸收组分的去除效果大不相同。与图2相比还可以发现,不同步骤对UV吸收组分的去除率与对TOC的去除率也不完全一致。

原水(W1)对UV的吸收包括两种成分,即为悬浮固体与溶解态有机物的吸收迭加所致。其中悬浮固体的吸收应跨越整个可见—紫外波段,且随波长减小略呈上升趋势。正因为如此,与其余所有图谱相比,它与其他组分吸收强度的差别有向可见波段方向逐渐增强的一般趋势。

过滤水(W2)谱图代表了溶解态有机物在该波段范围内的紫外吸收,其形状与W1谱图颇为相似。仅在波长较长的方向上吸收强度略有下降。W2与W1谱图的差别即反映了悬浮固体的吸收,这种差别随波长增加而增加。

引滦水样中溶解态憎水有机物含量极低(表1),W3与W2谱图几无差别。尽管如此,仔细比较两者不难发现,它们的不同主要表现在220nm以下波段。换言之,引滦水中溶解态憎水有机物在200—220nm紫外波段有其特征吸收带。

从W3到W4,紫外吸收强度急剧下降。这说明第二根XAD-8柱除去了大部分具有紫外吸收能力的物质。腐殖酸类物质虽然只占总溶解态有机物的50%左右,但其对总溶解态有机质紫外吸收(W2)的贡献却远在一半以上,这在240nm以下波段尤为明显。若按谱图面积估算,溶解态有机物的紫外吸收中90%以上为腐殖酸组分所致。在表1所列各类溶解态有机物中,唯有腐殖酸类是高度芳构化的。尽管对其芳构化程度有新的争论^[16,17],但最新研究结果证实,天然腐殖酸仍有较高的芳构化程度^[6],其中河水中溶解态腐殖酸的芳族成分最高也最恒定,按总有机碳计在20—25%范围内^[12]。虽然 α 、 β -不饱和烃和酮类以及二羰基化合物这样的脂族化合物也具有紫外吸收能力^[13],但溶解态水生有机物中最重要的紫外吸收物质无疑是芳族生色团。不仅这些芳族结构本身具有很强的紫外吸收能力,普遍存在的羟基与羧基在芳环上的取代更增强了这样的吸收^[15]。

由于阴离子树脂去除的不仅包括非腐殖酸类强阴离子有机物,还包括一部分腐殖酸类化合物,因此在不同形态有机物含量差减计算时并未使用W5,其吸收谱图也没有在图4中给出。这里只须指出,图中W4与W6曲线间的差别即代表了强阴离子有机物的吸收。W6本身吸收则包括弱阴离子化合物以及去除过程所残留的腐殖酸等。

尽管按总有机碳含量计,强阴离子有机物(W4—W6)约占溶解态有机物的十分之一左右,

W6 占溶解态有机物的三分之一强(见图 3),但两者按单位总有机碳计的紫外吸收能力都相当弱。

3 结论

(1) 本研究所采集丰水期引滦水样中溶解态有机物为 4.75mgC/L, 悬浮态有机物含量则受采样条件影响有较大波动。

(2) 引滦水中溶解态天然有机物中的一半左右为水生腐殖酸, 略高于 2mgC/L, 非极性憎水有机物只占极小比例(3.5%), 强阴离子化合物为 10%, 其余部分包括弱阴离子化合物等。

(3) 引滦水中不同形态有机物对紫外的吸收能力有很大差别。以单位总有机碳浓度计芳构化程度很高的水生腐殖酸具有最强的紫外吸收能力。其余组分的紫外吸收能力均较弱, 但其中憎水有机物似在 200—240nm 之间有特征吸收带。

参 考 文 献

1 Clapp. C E 5th International Meeting of IHSS, Nagoya,

- Japan, 1990
- 2 Rook J J. *Water Treat. Exam.*, 1974, 23: 234—243
- 3 Sirotkna I S, G M Varshall, Y Y Lure, and N P Stepanova. *Zh. Anal. Khim.*, 1974, 29: 1626
- 4 Leenheer. J A *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15(4): 578
- 5 Leenheer J A and T I Noyes. *USGS Water Supply Paper*, No 2230, 1984
- 6 Hongve D. *Water Res.*, 1989: 23, 1451
- 7 Thurman E M. *Org. Geochem. of Natural Waters*, Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985.
- 8 陶澍, 陈静生, 邓宝山等. *环境科学学报*, 1988, 8(3): 286
- 9 Malcolm, R L, G R Aiker, D M Mcknight, et al. eds., In: *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Wiley-Intersci, New York, 1985: 181—209
- 10 Barron P F, M A Wilson, J F Stephens, B A Cornell, and K R Tate, *Nature* (London), 1980, 286: 585
- 11 Schnitzer M and S V Khan. *Humic Substances in the Environ.* Dekker, New York, 1972
- 12 Hatcher P G, M Schnitzer, L W Dennis and G E Maciel. *Soil Sci. Am. J.*, 1981, 45: 1089
- 13 Malcolm, R L *Anal. Chim. Acta.* 1990, 232: 19
- 14 Bloom P R and J A Leenheer, M H B Hayes, P MacCarthy et al. eds. In: *Humic Substances II*, Wiley-Intersci, New York, 1989: 409—446
- 15 Brown S B, S B Brown eds. In: *An Introduction to Spectroscopy for Biochemists*, Academic Press, New York, 1980: 1—15

· 环境信息 ·

NOAA 建议建立“海洋原野保护区”

美国国家海洋与大气管理局(NOAA)首席科学家 Sylvia Earle 指出, 海洋原野保护区系统, 将在过度开发和污染使一些物种遭受灭绝危险和导致其他物种种群量剧增之前, 保护全球海区。海洋荒野保护区概念将被列入联合国环境与发展大会议程。据美国东西方中心的 Joseph Morgan 说, 这些保护区应是相对不受

人类影响的地区。他说, 海洋动物“与作为生态系统组成部分的其他生物和睦相处, 其中一些包含生产性渔业所依靠的重要组分……我们必须设法保护整个生态系统, 而不仅仅是保护个别鱼种”。

小康译自 *ES&T*, 1992, 26(3): 419

环境问题是 在中欧和东欧国家投资的主要障碍

据世界银行和经济合作与发展组织(OECD)的一项调查结果表明, 环境问题成为阻碍在中欧和东欧国家投资的主要因素。首要问题是对遭受危险废物污染的场地负有义务; 其他问题包括: 不清楚即将出现的环境要求和依从费用。波兰环境保护部部长 Stefan Kozłowski 承认, 由于过去环境执法不严, 所以存在危险的“热点”。为了消除投资者的顾虑, 他认为这一问

题不象某些人想象的那么广泛; 他呼吁中欧和东欧国家政府制订净化日程表以及提出清洁环境标准和实施水平。这项调查结果和 Kozłowski 的报告是 5 月中旬在华沙召开的一次私有化会议上提出的。

淮海译自 *ES&T*, 1992, 26(8): 1473

Study on Water Quality Control Plan of Yongjiang River of Zhejiang Province. Huang Mingrong, He Qiang, Cheng Shengtong, Jing Wenyong et al. (Institute of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 2—6

Yongjiang River flows through Ningbo city, whose flourishing economy makes the river polluted worse and worse. The old industry mixes with the new, and the drainage system in the old district is imperfect. These are the common problems for the coastal cities opening to the outside world. based on the combination of the principles of concentration control for degradable pollutants, and determination of water quality index system according to its real conditions and comprehensive analysis of pollution control scenario, technologies, reception capacity of pollutants of the environment and economic response of the old and new enterprises, a chart of pollution load—capital cost—environmental effect was drafted. It was concluded that Ningbo needs only to invest 190 million Yuan (58% less than the secondary treatment scheme) and remove BOD load 2.5 t/d from leading sources to keep the water quality for Yongjiang River to its 1987 level.

Key words: Yongjiang-river, pollution control, Programme.

The Effect of COD/SO₄²⁻ Ratio on the Anaerobic Digestion of Sulfate Wastewater. Ding Qiong et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 7—12

The effect of COD/SO₄²⁻ ratio on anaerobic digestion of sulfate containing high strength organic wastewater was studied with batch test method. Experimental results show that COD/SO₄²⁻ ratio is an important factor which influences the anaerobic digestion of the wastewater. In this study, when COD/SO₄²⁻ was more than 15, the reduction of sulfates had little or basically no inhibition effect on the anaerobic digestion. When COD/SO₄²⁻ was between 5 to 15, the reducti-

on of sulfates had slight inhibition effect on the anaerobic digestion and the relative methane-producing rate was 79.2% to 94.7%. When COD/SO₄²⁻ was 0.5 to 5, the inhibition effect of sulfate reduction on anaerobic digestion was moderate and the relative methane-producing rate was 61.6% to 79.2%. When COD/SO₄²⁻ was below 0.5, the anaerobic digestion would be severely inhibited. Experimental results also show that when COD/SO₄²⁻ was greater than 1, a linear relationship between relative methane-producing rate and COD/SO₄²⁻ ratio existed.

Key words: sulfate reduction, COD/SO₄²⁻ ratio, anaerobic inhibitive, relative methane-producing rate.

Fractionation of TOC in Water from Yinluan Channel. Shu Tao, Deng Baoshan et al. (Dept. of Urban & Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp.13—16

Organic compounds in water from Yinluan Channel was fractionated into five fractions of solids, hydrophobic compounds, humic substances, anions, and other dissolved hydrophilic compounds by filtration, adsorption on XAD-8 resin at different pH values, and adsorption on anion exchange resin. The total amount of DOC was found to be 4.75 mgC/L, half of which is humic substances. The fractions were characterized by UV spectrometry and over 90% of the UV absorption is attributed to the fraction of humic substances.

Key words: TOC, DOC, fractionation, humic substances; UV spectrometry.

Study on the Catalytic Activity of Ce-Cr/ Diatomite Catalysts for the Oxidation of Several Organic Compounds. Luo Mengfei, Yuan Xianxin et al. (Dep. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1) 1993, pp. 17—19

The influence of addition of alumina on the pore volume, mean pore size and surface area of diatomite was investigated. The activity of Ce-Cr, Ce-Cr-Mn, etc. complex oxide supported catalysts