

氯化对二级处理出水中溶解性有机物结构的影响

薛爽^{1,3}, 赵庆良^{1,2*}, 魏亮亮¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 3. 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036)

摘要:以哈尔滨市 W 污水处理厂污水为研究对象, 利用 XAD 树脂对二级处理出水中的溶解性有机物(DOM)进行分级分离. 按照 DOM 在不同树脂上的吸附特性将其分为 5 个部分: 疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性中性有机物(HPO-N)、过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(TPI-N)和亲水性有机物(HPI). 考察了二级处理出水中有机组分的组成分布、三卤甲烷生成势、紫外光谱和红外光谱. 结果表明, 二级处理出水中的主要成分是 HPO-A 和 HPI, 两者含量之和达 70.8%. HPO-A 是加氯消毒时产生三卤甲烷的主要有机组分, 其三卤甲烷生成活性(STHMFP)为 232.9 $\mu\text{g}/\text{mg}$. 而 HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 的 STHMFP 介于 100 ~ 125 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 之间. 氯化反应后, HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 HPI 的紫外-可见吸光度均降低, 而 TPI-N 则相反. 并且 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 中的 O—H、C=C 和苯环的含量降低, 而 C=O 的含量升高, 还生成了 C=O 和 C—Cl.

关键词:溶解性有机物; 分级; 三卤甲烷生成势; 三卤甲烷生成活性; 红外光谱

中图分类号: X799.3; X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0925-06

Effect of Chlorination on the Structure of Dissolved Organic Matters in Secondary Effluent

XUE Shuang^{1,3}, ZHAO Qing-liang^{1,2}, WEI Liang-liang¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Dissolved organic matter in the secondary effluent from the W wastewater treatment plant (Harbin) was fractionated using XAD resins into five fractions: hydrophobic acid (HPO-A), hydrophobic neutral (HPO-N), transphilic acid (TPI-A), transphilic neutral (TPI-N) and hydrophilic fraction (HPI). The distribution, trihalomethane formation potential (THMFP), UV-Vis and FTIR spectra of organic fractions in the secondary effluent were examined. XAD fractionation results showed that HPO-A and HPI dominated in the secondary effluent, collectively accounting for about 70.8%. HPO-A was the main precursors for THMFP following chlorination. HPO-A had the highest specific THMFP (STHMFP) and averaged 232.9 $\mu\text{g}/\text{mg}$. The STHMFP of HPO-N, TPI-A, TPI-N and HPI ranged from 100 $\mu\text{g}/\text{mg}$ to 125 $\mu\text{g}/\text{mg}$. Chlorination resulted in increased UV-Vis absorbance for TPI-N and decreased UV-Vis absorbance for HPO-A, HPO-N, TPI-A and HPI. After chlorination, O—H, C=C and aromatic ring were found to decrease while C=O was observed to increase for HPO-A, HPO-N, TPI-A and TPI-N. In addition, C=O and C—Cl were found to occur as by-products from the chlorination reaction.

Key words: dissolved organic matter; fractionation; trihalomethane formation potential; specific trihalomethane formation potential; infrared spectra

氯消毒具有杀菌效果好、使用方便、处理成本低和运行管理方便等优点, 是最普遍的消毒方式^[1]. 但是在加氯消毒过程中, 氯和溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)反应生成三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)等氯化消毒副产物^[2], 许多消毒副产物对人体都具有致癌作用^[3,4]. 为了更好地了解消毒副产物的形成机理, 有必要对 DOM 的化学行为特性进行研究. DOM 的组成非常复杂, 一直以来都没有恰当的方法对其进行完全的逐一分析, 近年来发展的树脂吸附分离技术为研究 DOM 不同组分的特性提供了一种有效手段^[5]. 国内外对 DOM 的研究主要集中在饮用水源水中的天然有机物(nature organic

matter, NOM)上, 而对于二级处理出水中 DOM 的研究还较少^[6]. 本研究采用 XAD 树脂吸附分离技术, 以哈尔滨市的 W 污水处理厂污水为研究对象, 对二级处理出水中 DOM 进行分级分离, 较为系统地研究了 DOM 各有机组分的组成分布、卤代活性及结构特点, 并重点研究了不同有机组分与氯反应前后结构的变化.

收稿日期: 2007-04-20; 修订日期: 2007-07-28

基金项目: 教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目; 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505)

作者简介: 薛爽(1977~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为废水再生回用, E-mail: xueshuang666@sina.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: qlzhao@hit.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验水质分析

本研究以哈尔滨市 W 污水处理厂污水为研究对象. W 污水处理厂主要接受生活污水, 采用活性污泥法作为二级生物处理工艺. 该污水处理厂二级处理出水水质见表 1(2005 ~ 2006 年).

表 1 W 污水处理厂二级处理出水水质情况($n = 20$)			
Table 1 Water quality data for WWTP secondary effluent($n = 20$)			
参数	数值	参数	数值
pH	7.8 ± 0.1	UV-254/ m^{-1}	16.3 ± 0.7
TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	19.68 ± 1.3	氨氮(以 N 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	12.0 ± 1.5
DOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	14.08 ± 0.9	总磷/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.3 ± 0.2

1.2 试验方法

1.2.1 溶解性有机物分级分离

经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后的水样依次通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱. 按照 DOM 在不同树脂上的吸附特性将其分为疏水性有机酸(hydrophobic acid, HPO-A)、疏水性中性有机物(hydrophobic neutral, HPO-N)、过渡亲水性有机酸(transphilic acid, TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(transphilic neutral, TPI-N)和亲水性有机物(hydrophilic fraction, HPI)等 5 部分. 其分级分离流程如图 1 所示, 具体步骤如文献[7, 8]所述.

1.2.2 三卤甲烷生成势测定

三卤甲烷生成势(trihalomethane formation potential, THMFP)是指在保证加氯量足够的条件下, 与氯反应足够长的时间后, 水样中所能产生的 4 种三卤甲烷的最大量. 具体测定步骤为: 将所分离的各有机组分按其占总有机物中所占的比例用高纯水(Milli-Q water)稀释. 取 100 mL 水样, 放入磨口玻璃瓶中, 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 NaClO 溶液, 投加量按公式 $[\text{Cl}_2] = 3 \times [\text{DOC}] + 7.5 \times [\text{NH}_4^+]$ 计算^[9]. 加盖后将水样放入 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的生化培养箱中, 在避光条件下, 放置 120 h . 120 h 后用硫代硫酸钠终止反应. 取 25 mL 已中止反应的水样, 加入 2 mL 甲基叔丁基醚(MTBE)和 $10 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$, 剧烈振荡直至 Na_2SO_4 全部溶解, 静置分层, 待两相分层后用微量进样器抽取 $1 \mu\text{L}$ 有机相注入气相色谱仪进行测定.

1.2.3 紫外-可见吸收光谱

将所分离的各有机组分用高纯水稀释至 DOC 为 1 mg/L , 调节水样 pH 值为 7 ± 0.1 , 然后按公式^[9] $[\text{Cl}_2] = 3 \times [\text{DOC}] + 7.5 \times [\text{NH}_4^+]$ 加氯, 在 $20.0^\circ\text{C} \pm$

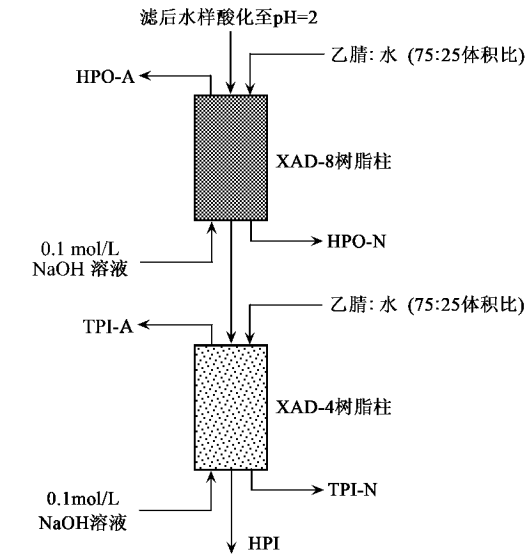


图 1 溶解性有机物分级流程
Fig.1 Schematic diagram of the procedure for DOM fractionation

0.5°C 的生化培养箱中避光放置 120 h 后, 用硫代硫酸钠终止反应. 取加氯反应前后的水样置于 1 cm 石英比色皿中进行紫外-可见扫描, 扫描范围为 $240 \sim 500 \text{ nm}$, 用高纯水作空白.

1.2.4 红外光谱

将所分离的 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 这 4 种有机组分用高纯水稀释, 调节 pH 值为 7.0 ± 0.1 , 按公式 $[\text{Cl}_2] = 3 \times [\text{DOC}] + 7.5 \times [\text{NH}_4^+]$ 加氯, 在 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的生化培养箱中避光放置 120 h 后, 用硫代硫酸钠终止反应. 然后将已终止反应的水样经过脱盐(离子交换树脂)、旋转蒸发后, 真空冷冻干燥成粉末. 取加氯反应前后的 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的粉末样品进行红外扫描, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

1.3 试验仪器

DOC 采用 Shimadzu TOC-V_{CN} 型总有机碳分析仪测定. 紫外可见分光光度计为 Shimadzu UV-2550 型. 红外光谱仪为 PerkinElmer Spectrum One B 型. 气相色谱仪为 Agilent 4890 型, 色谱检测器为电子捕获检测器(ECD).

2 结果与讨论

2.1 二级处理出水中 DOM 的组成分布

图 2(a)是 W 污水处理厂二级处理出水中 DOM 各有机组分的分布情况. 该二级处理出水中总溶解性有机碳的含量为 14.52 mg/L , 其中疏水性部分占 53.7% , 过渡亲水性部分占 19.0% , 亲水性部分占

27.3%. 疏水性部分包括 HPO-A 和 HPO-N 两组分, 含量分别为 43.5% 和 10.2%. 过渡亲水性部分包括 TPI-A 和 TPI-N 两组分, 含量分别为 10.9% 和 8.1%. HPO-A 和 HPI 是该二级处理出水中的主要有机组分, 两者含量之和达 70.8%, 尤其是 HPO-A 的含量最高, 接近 50%. 而 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的含量均较低.

THMFP 间接代表了水中三卤甲烷前体物的多少[图 2(b)], 这 5 种有机组分对 THMFP 和 DOC 的贡献具有一致性, 排序均为: HPO-A > HPI > TPI-A > HPO-N > TPI-N. HPO-A 对 THMFP 的贡献大于其对 DOC 的贡献, 而 HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 对 THMFP 的贡献均小于其对 DOC 的贡献.

2.2 DOM 各组分的三卤甲烷生成活性

三卤甲烷生成活性 (specific trihalomethane formation potential, STHMFP) 是单位质量有机物的三卤甲烷生成势, 代表了有机物与氯反应生成三卤甲烷的能力. 从表 2 可知, HPO-A 的 STHMFP 为 232.9 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 远高于其他 4 种有机组分. 而 HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 的 STHMFP 差别不大, 介于 100 ~ 125 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 之间, 其中 HPI 的 STHMFP 最低, 为 106.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$. 这一实验结果和前人的结论一致: HPO-A 是生成三卤甲烷的主要有机组分. Singer^[10]指出在自然水体中, HPO-A 与氯反应生成三卤甲烷的能力比其他有机组分强.

表 2 不同有机组分的 STHMFP 和 SUVA¹⁾

Table 2 STHMFP and SUVA values for DOM fractions

有机组分	STHMFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	SUVA/ $\text{L}\cdot(\text{m}\cdot\text{mg})^{-1}$
HPO-A	232.9	3.0
HPO-N	124.4	4.2
TPI-A	125.4	1.6
TPI-N	132.3	1.8
HPI	106.4	0.9

1) SUVA = UV-254 × 100/DOC

在这 5 种有机组分中, HPO-A 的含量最高 (43.5%), 其 STHMFP 也最高, 是二级处理出水加氯消毒时产生三卤甲烷的主要前体物质. 而 HPI 的 STHMFP 虽然最低, 但由于含量较高 (27.3%), THMFP 也较大. HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 由于含量和 STHMFP 均较低, THMFP 也较低.

2.3 DOM 各组分与氯反应前后结构的变化

2.3.1 紫外-可见吸收光谱

由于 DOM 有机组分结构复杂, 多种官能团相互干扰, 其紫外-可见吸收光谱均无明显特征吸收峰.

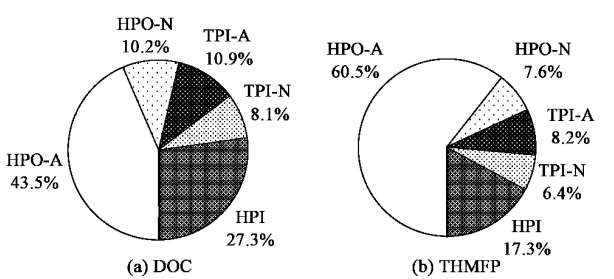


图 2 二级处理出水中溶解性有机物的组成分布
Fig. 2 Distribution of DOM fractions in the WWTP secondary effluent

从图 3 可以看出, HPO-A 在波长 240 ~ 500 nm 范围内吸光度逐渐降低; HPO-N 在波长 240 ~ 280 nm 范围内和波长 280 ~ 320 nm 范围内出现吸收带, 但这些吸收带强度较低, 不足以进行结构鉴定; TPI-A 和 TPI-N 在波长 240 ~ 260 nm 范围内, 吸光度略微升高, 波长大于 260 nm, 吸光度逐渐降低; HPI 在波长 240 ~ 260 nm 范围内, 存在 1 个“肩峰”, 波长大于 260 nm, 吸光度逐渐降低.

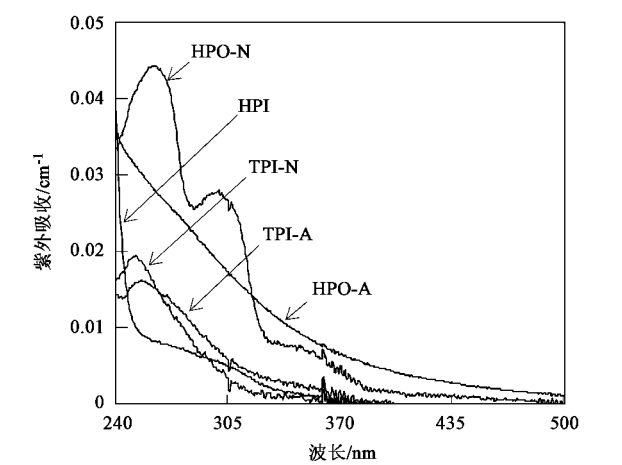


图 3 不同有机组分的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 3 UV-Vis spectra of DOM fractions

各有机组分与氯反应前后紫外-可见吸收光谱的变化是由该组分与氯反应前的吸光度减去该组分与氯反应后的吸光度所得(图 4). 由图 4 可以看出, TPI-N 各点的纵坐标均小于 0, 而 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 HPI 各点的纵坐标均大于 0. 这说明与氯反应后, TPI-N 在波长 240 ~ 500 nm 范围内的吸光度均升高, 而 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 HPI 在此范围内的吸光度均降低, 这一实验现象将结合红外光谱予以说明. 这 4 种组分的吸光度都是在波长 240 ~ 380 nm 范围内降低的幅度较大. HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 HPI 的最大吸光度下降值分别是在 240、264、268 和 272 nm 处.

如表 2 所示, 二级处理出水中各有机组分的 SUVA 值介于 0.9 ~ 4.2 之间, 并以 HPO-N、HPO-A、TPI-N、TPI-A、HPI 逐渐递减. 许多研究者认为, SUVA 可以反映有机物的芳香性^[11]. 按照这种观点, 这 5 种有机组分按芳香性排序为: HPO-N > HPO-A > TPI-N > TPI-A > HPI. 有报道指出^[5], SUVA 可以从某种程度上反映出有机物的三卤甲烷生成活性, 但许多研究结果和本文的结论都表明两者之间缺乏必然的联系, 如这 5 种有机组分中, HPO-N 的 SUVA 值最高, 但它的 STHMFP 较低, 仅高于 HPI.

2.3.2 红外光谱

各类有机化合物都有其特定的官能团, 特定的官能团具有特有的红外吸收带, 这些吸收带称为特征吸收带. 常见官能团的特征吸收带列于表 3 中^[12~15]. 由于用于红外光谱分析的不同有机组分的粉末样品量并不完全相同, 所以在图 5 中本应是纵坐标的吸光度值并没有显示出来. 对应某一特定波数的吸收峰的相对面积比该处的吸光度更有意义^[12], 因为由此可以确定不同官能团的相对含量.

从图 5(a)可以看出, HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的红外光谱形状并不相似, 其中 HPO-A 产生的吸收峰最多. 这 4 种有机组分均含有脂族化合物 (2 970 ~ 2 850 cm^{-1} , 1 380 cm^{-1}), 其在 HPO-N 和 TPI-N 中的含量较高, 而在 HPO-A 和 TPI-A 中的含量较低. 此外还都显示有 O—H 吸收峰 (3 400 cm^{-1} 附近)、苯环吸收峰 (1 600 cm^{-1} , 1 580 cm^{-1} 和 1 500 cm^{-1}) 和 C=C 吸收峰 (3 100 ~ 3 000 cm^{-1} , 1 670 ~ 1 600 cm^{-1}). 苯环和 C=C 在 HPO-A 中的含量较高. HPO-A 的 STHMFP 明显高于其他有机组分, 这可能和 HPO-A 中较高的苯环含量有关. Wu 等^[16]用核

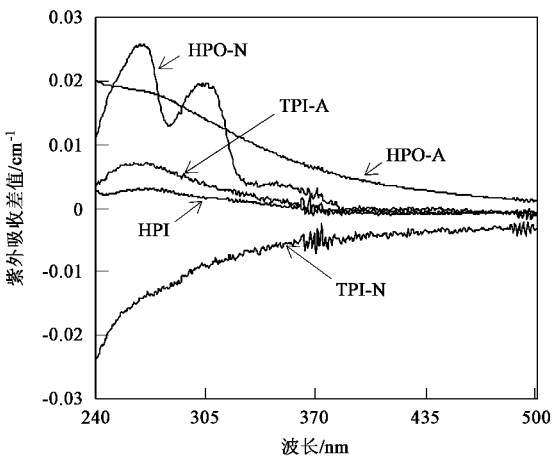


图 4 不同有机组分与氯反应前后紫外-可见吸收光谱的变化

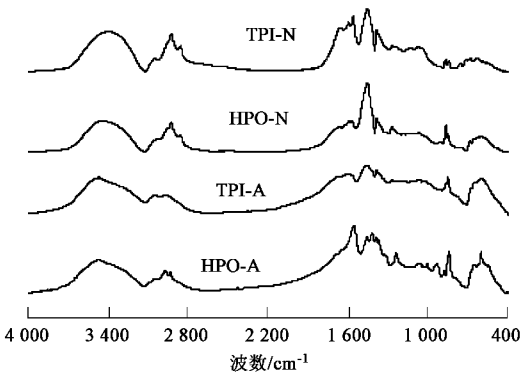
Fig.4 Differential UV-Vis spectra of DOM fractions

磁共振技术研究了 NOM 的芳香环含量与 THMFP 的关系, 认为 THMFP 与芳香环含量之间有良好的线性关系.

HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 都含有少量的 C—O (1 300 ~ 1 000 cm^{-1}), 其在 TPI-A 和 TPI-N 中的含量非常低. 在 HPO-A 中还含有杂芳环 (1 410 cm^{-1}). 由图 5(a)来看, 这 4 种有机组分均不含有 C=O (1 800 ~ 1 670 cm^{-1}).

如图 5 和表 3 所示, 氯化反应后, 这 4 种有机组分中的 O—H、C=C 和苯环的含量降低, 而 C—O 的含量升高, 并且生成 C=O 和 C—Cl. 据报道^[17], O—H 是 NaOCl 与有机物反应生成三卤甲烷机制中的主要靶子官能团之一, 而芳环结构和 C=C 也是能够形成三卤甲烷的活性官能团, 例如, 1,3-二羟基苯、3,5-二羟基甲苯、1,3-二羟基萘等^[18]. C—O、C=O 和 C—Cl

(a) 与氯反应前



(b) 与氯反应后

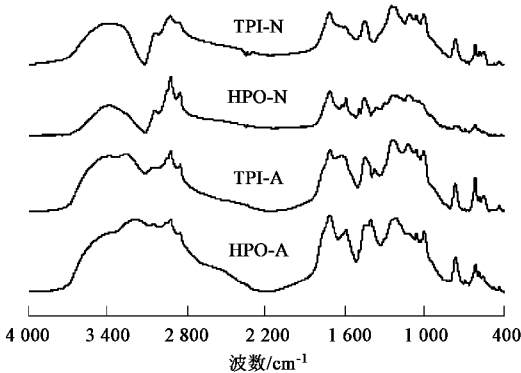


图 5 不同有机组分的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of isolated fractions

可能是作为氯化反应的副产物出现的.氯和有机物之间的反应主要有 2 种类型:取代反应和氧化碳键的反应^[19, 20].C=C和苯环含量的降低以及 C—Cl 的产生说明在 HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的氯化反应过程中,这 2 种反应都有发生.

将图 5 和各类型化合物的特征吸收带对比后认为,图 5 中 1 710 cm⁻¹ 处的 C=O 吸收带可能是脂肪酮或酯类产生的,最有可能是脂肪酮,而不可能是脂肪醛的吸收带.1 300 ~ 1 000 cm⁻¹ 范围内的 C—O 吸收带可能是醇类或(和)酯类产生的.

表 3 不同有机组分的红外光谱分析结果
Table 3 Summarized IR results of isolated fractions

波数/cm ⁻¹	官能团	与氯反应后的变化				典型化合物
		HPO-A	TPI-A	HPO-N	TPI-N	
3 650 ~ 3 200	O—H	减少 ¹⁾	减少	减少	减少	碳水化合物、腐殖酸、灰黄霉素
3 100 ~ 3 000	C=C, 苯环	减少	减少	减少	减少	苯、烷基苯、酚、腐殖质、木质素
3 000 ~ 2 800	C—H	增多 ²⁾	增多	增多	增多	烷烃、类脂
1 800 ~ 1 670	C=O	生成 ³⁾	生成	生成	生成	脂族酸、芳香酸、腐殖酸、灰黄霉素、氨基酸、
1 670 ~ 1 600	C=C	消失 ⁴⁾	无 ⁵⁾	无	消失	腐殖质、木质素
1 600, 1 580, 1 500	苯环	减少	消失	减少	消失	苯、烷基苯、酚、腐殖质、木质素
1 300 ~ 1 000	C—O	增多	增多	增多	增多	碳水化合物、脂族酸、芳香酸、腐殖酸、灰黄霉素、氨基酸
800 ~ 600	C—Cl	生成	生成	生成	生成	氯代脂族化合物

1) 吸收峰在图 5(a)和图 5(b)中均存在,在图 5(a)中其相对含量较高;2) 吸收峰在图 5(a)和图 5(b)中均存在,在图 5(b)中其相对含量较高;3) 吸收峰在图 5(a)中不存在,在图 5(b)中存在;4) 吸收峰在图 5(a)中存在,在图 5(b)中不存在;5) 吸收峰在图 5(a)和图 5(b)中均不存在

如图 5(b)所示,氯化反应后,HPO-A 中仍含有 C=C和苯环;HPO-N 中虽然也含有 C=C和苯环,但含量比 HPO-A 中的低;TPI-A 和 TPI-N 中含有少量 C=C,但都不含苯环.C—H 在 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 中相对含量的增加非常显著,而其在 HPO-A 中的变化不明显.C—O 在 HPO-A、TPI-A 和 TPI-N 中的相对含量较高,而在 HPO-N 中的相对含量较低.与 HPO-A、TPI-A 和 TPI-N 相比,HPO-N 中 C—Cl 的含量较低.这说明,HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 这 4 种组分中,一部分 C=C 作为氯化反应的活性官能团,一部分 C=C 不参与氯化反应.HPO-A 和 HPO-N 中,一部分苯环作为氯化反应的活性官能团,一部分苯环不参与氯化反应;而在 TPI-A 和 TPI-N 中,全部的苯环均参与氯化反应.HPO-A 与氯反应后生成脂肪酮、酯类、醇类和少量的卤代烃;而 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 与氯反应后除生成上述物质外,还生成相当数量的脂肪烃.与 HPO-N 和 TPI-N 相比,TPI-A 的氯化产物中,脂肪酮、酯类、醇类的含量较高.在这 4 种组分中,HPO-N 与氯反应生成的卤代烃的含量最低.

氯化反应后,HPO-A、HPO-N 和 TPI-A 的紫外-可见吸光度降低,而 TPI-N 的紫外-可见吸光度升高(图 4).有机物产生紫外-可见吸收的原因是由于生色团的存在,生色团是指能产生紫外(或可见)吸收的不饱和官能团,如 C=C、C=O 等.HPO-N、HPO-A 和 TPI-A 与氯反应后,C=C 和苯环的含量降低,而

C=O 的含量生高,C=C、苯环和 C=O 均是生色团,氯化反应后,HPO-A、HPO-N 和 TPI-A 的紫外-可见吸光度降低的原因可能是由于 C=O 的产生而增加的吸光度不足以“抵消”由于 C=C 和苯环含量下降而减少的吸光度.由图 5 可见,氯化反应后,TPI-N 中的 C=C 含量降低,苯环消失,并且与氯反应所产生的 C=O 并不明显比其他 3 种组分多,但 TPI-N 的紫外-可见吸光度在氯化反应后不降反升,这可能是由于氯化反应后,某些助色团(如—OH、—Cl 等)连到生色团上,使后者的吸收强度增加而造成的.

3 结论

(1)利用 XAD 树脂对二级处理出水进行分级分离的结果表明,HPO-A 和 HPI 是二级处理出水中的主要有机组分,而 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的含量较低.HPO-A 的含量最高,STHMFP 最高,是加氯消毒时产生三卤甲烷的主要前体物质.虽然 HPI 的 STHMFP 最低,但由于其含量较高,THMFP 也较高.而 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 这 3 种有机组分的含量和 STHMFP 均较低,THMFP 也较低.SUVA 与 STHMFP 之间缺乏必然的联系.

(2)紫外-可见吸收光谱结果表明,氯化反应后,HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 HPI 的紫外-可见吸光度均降低,而 TPI-N 则相反.

(3)红外光谱结果表明,脂族化合物在 HPO-N 和 TPI-N 中的含量较高,而在 HPO-A 和 TPI-A 中的

含量较低,苯环和 $C=C$ 在 HPO-A 中的含量较高.氯化反应后,HPO-A、HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 中的 $O-H$ 、 $C=C$ 和苯环的含量降低,而 $C-O$ 的含量升高,并且生成了 $C=O$ 和 $C-Cl$. $C-H$ 在 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 中相对含量的增加较显著,而其在 HPO-A 中的变化不明显.

参考文献:

- [1] Water Quality Division Disinfection Committee. Survey of water utility disinfection practices [J]. J Am Water Works Ass, 1992, **84** (11): 121-123.
- [2] Musikavong C, Wattanachira S, Marhaba T F, *et al.* Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation [J]. J Hazard Mater, 2005, **127**(1-3): 48-57.
- [3] Panyapinyopol B, Marhaba T, Kanokkantapong V, *et al.* Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water [J]. J Hazard Mater, 2005, **120**(1-3): 229-236.
- [4] Kanokkantapong V, Marhaba T, Pavasant P, *et al.* Characterization of haloacetic acid precursors in source water [J]. J Environ Manage, 2006, **80**(3): 214-221.
- [5] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing dissolved aquatic organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(1): 19-26.
- [6] Imai A, Fukushima T, Matsushige K. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants [J]. Water Res, 2002, **36**(6): 859-870.
- [7] Malcolm R L. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances [A]. In: Allard B, Boren H, Grimvall A. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, Proceedings of an International Symposium [C]. Linkoping: 1991. 9-36.
- [8] Aiken G L, McKnight D M, Thorn K A, *et al.* Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins [J]. Org Geochem, 1992, **18**(4): 567-573.
- [9] Kwon B, Lee S, Cho J, *et al.* Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of nature organic matter: characterization and controllability [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(3): 732-739.
- [10] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. Water Sci Technol, 1999, **40**(9): 25-30.
- [11] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Water Sci Technol, 1999, **40**(4): 63-70.
- [12] Kim H C, Yu M J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment process focused on DBPs control [J]. Water Res, 2005, **39**(19): 4779-4789.
- [13] Marhaba T F, Managemeechai A, Chaiwatpongsakorn C, *et al.* Trihalomethanes formation potential of shrimp farm effluents [J]. J Hazard Mater, 2006, **136** (2): 151-163.
- [14] Barber L B, Leenheer J A, Noyes T I, *et al.* Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35** (24): 4805-4816.
- [15] Davis W M, Erickson C L, Johnston C T, *et al.* Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition [J]. Chemosphere, 1999, **38** (12): 2913-2928.
- [16] Wu W W, Chadik P A, Davis W M, *et al.* The effect of structural characteristics of humic substances on disinfection by-product formation in chlorination [A]. In: Barrett S E, Krasner S W, Amy G L. Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water. ACS Symposium Series 761 [C]. Washington D C: American Chemical Society, 2000. 343-351.
- [17] Rockwell A L, Larson R L. Aqueous chlorination of some phenolic acids [A]. In: Jolley R L. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 2, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI, 1978.
- [18] Boyce S D, Hornig J F. Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid [J]. Environ Sci Technol, 1983, **17** (4): 202-211.
- [19] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine [J]. Water Res, 2004, **38** (6): 1502-1513.
- [20] Chang C Y, Hsieh Y H, Lin Y M, *et al.* The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide [J]. Chemosphere, 2001, **44** (5): 1153-1158.