

【调查研究】

文章编号:1001-5914(2003)04-0226-02

优质天然饮水的团簇结构特征

李福志¹, 张晓健¹, 王占生¹, 吕木坚²

摘要:目的 研究优质天然饮水的团簇结构特征。方法 选用 ^{17}O -NMR 为监测指标,用 ARX400 型核磁共振波谱仪测定不同水样(天然饮水、人工制水)的团簇结构。结果 测量了 21 个代表性水样的 ^{17}O -NMR 半高幅宽在 53~145 Hz 范围内。结论 优质天然饮水的 ^{17}O -NMR 半高幅宽一般都在 70~90 Hz 的范围内。

关键词: 饮用水;团簇结构;核磁共振谱学;

中图分类号: R123; X824

文献标识码: A

Characteristic Cluster Structure of Good-quality Natural Drinking Water Li Fu-zhi, ZHANG Xiao-jian, WANG Zhan-sheng, et al. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Objective To study the characteristic cluster structure of good-quality natural drinking water. Methods The coupling ^{17}O NMR (nuclear magnetic resonance) FWHM (full width half maximum) was selected as the index to weigh the relative average size of water cluster in liquid water. The ^{17}O NMR FWHM of water samples (nature water and artificial water) were measured by ARX400 NMR spectroscopy. Results ^{17}O NMR FWHMs of 21 representative water samples were in the range of 53~145 Hz. Conclusion ^{17}O NMR FWHM of good-quality natural drinking water mainly lay from 70 to 90 Hz.

Key words: Drinking water; Cluster structure; Magnetic resonance spectroscopy(NMR)

水除以单分子形式存在外,还可由若干水分子形成由氢键连起来的水的团簇(water cluster)。水的这种团簇结构是引起其粘度、表面张力、熔点和沸点的温度以及热容量等数值都很高的原因,更为重要的是,水的团簇结构可能对人体健康具有重要的影响。但是,迄今为止,关于饮水对健康影响的研究几乎全部集中在对水中化学组分的研究上,对水的团簇结构对健康影响的实验研究还未见报道。研究饮水(特别是优质天然饮水)所具有的团簇结构特征,将有利于揭示饮水对人体健康影响的微观机制。优质天然饮水指的是长期以来得到公认的水质较好地天然状态的饮水,这些饮水一般具有一定的地域特征,该区域及周围区域的人长期饮用,公认其水质较好。这样的水一般都是地下水或者是高山雪水,水质相对稳定。因此,研究优质天然饮水的团簇结构特征有益于对团簇结构与健康关系问题的认识。

1 材料与方法

1.1 水样

所选取的水样包括具有代表性的优质天然饮水(如北京樱桃沟泉水等),同时也包括其他一些具有代表性的饮水水样和非饮水水样(如生理盐水,血浆、膜生物反应器处理后的洗浴废水、雨水等),其目的是为

了与优质天然饮水的水样进行对比。

1.2 分析方法

任何一种光谱的吸收或者发射并不是出现在某一确定的频率,而是呈现了具有一定宽度的分布。光谱线的宽度用极大半宽(full-width half-maximum,简称 FWHM)来度量,它是极大值处强度降到 1/2 的谱线宽度^[1]。核磁共振(NMR)半高幅宽指的就是核磁共振谱线峰高 1/2 处的谱线宽度(图 1)。

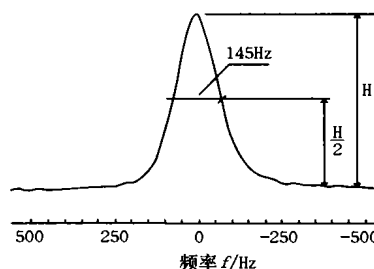


图 1 核磁共振半高幅宽示意图

分子在任何一个能级上都具有一定的寿命,否则不会产生光谱。不确定关系指出,具有有限寿命的状态,其能量并不具有唯一的恒定值,而是按照一定的规律分布。能量的不确定性和状态的寿命之间按照测不准原理存在如下关系^[1]:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \quad (1)$$

式中: ΔE 为分子在某一具有有限寿命的状态下的能量的不准确性; Δt 为分子在该状态的寿命; h 为普朗克常数。

而 $\Delta E = h\Delta\nu$ (其中 $\Delta\nu$ 为分子在某一具有有限寿命的状态下吸收或者发射的光谱频率的不准确性),因此, $\Delta\nu \approx 1/\Delta t$, 即谱线的宽度与样品在该状态的寿命成

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50078026)

作者单位:1. 清华大学环境科学与工程系(北京 100084); 2. 北京大学化学学院分析中心(北京 100871)

作者简介:李福志(1973-),男,山东招远人,博士研究生,从事水团簇结构及饮水对健康影响的研究。

反比。

对于核磁共振而言,由于核自旋在各能级上的寿命主要受到核的弛豫过程的影响,因此核磁共振半高幅宽与样品的弛豫时间成反比。

弛豫时间虽有纵向弛豫时间和横向弛豫时间之分,但对于每个核来说,它在某一高能级停留的平均时间(寿命)只取决于两者中最小者。对于液体来说, $T_1 \geq T_2$ 。因此液态水的核磁共振半高幅宽主要受到横向弛豫过程的影响。

由于横向弛豫过程是邻近核之间自旋状态的交换,而水的团簇结构越大,氧核或氢核与邻近核之间自旋状态的交换就越快,样品恢复到平衡态所需要的时间就越短,谱线就越宽,因此,利用核磁共振谱线的宽度可以反映水团簇结构的相对大小,谱线越宽,团簇越大,谱线越窄,团簇越小。

经过比较分析,从水中的 6 种同位素中选择 ^{17}O 核作为核磁共振测量时所使用的同位素核。实验在 Bruker 公司的 ARX 400 型 400 MHz 核磁共振波谱仪上进行, ^{17}O 核的共振频率为 54.243 MHz。

2 结果与讨论

利用 ^{17}O -NMR 对所选取的代表性的水样的测定结果见表 1。从表 1 中可以看出, ^{17}O -NMR 半高幅宽低于 70 Hz 的水样一般都是经过高能物理处理或者由纯水配制的水样,如矿物质溶液和生命动力素都是由多种矿物质配制的一定浓度的溶液,碱性离子水在处理过程中消耗了大量的电能,生理盐水是用 NaCl 配制的浓度为 0.9% 的溶液,而团粒结构水则是经过汽化、核磁共振处理而后冷凝得到。

优质天然饮水水样,其 ^{17}O -NMR 半高幅宽一般都在 70~90 Hz 的范围内,包括青岛崂山矿泉水、内蒙阿尔山矿泉水、法国伊云矿泉水、樱桃沟泉水等。

表 1 不同水样的 ^{17}O -NMR 半高幅宽

水样	分类	^{17}O -NMR 半高幅宽(Hz)
矿物质溶液配水	人工制水,饮水	53
碱性离子水	人工制水,饮水	54
生命动力素	人工制水,饮水	55
豪斯瓶装水	人工制水,饮水	60
膜生物反应器处理的清华大学洗浴废水	人工制水,非饮水	63
生理盐水	人工制水,非饮水	66
团粒结构水(microclustered water)	人工制水,饮水	67
农夫山泉纯净水	人工制水,饮水	67
中国一号冰川水	天然水,饮水	69
北京水源九厂滤池出水	天然水,饮水	71
北京九龙山矿泉水	天然水,饮水	72
可赛矿泉水	天然水,饮水	75
内蒙 Aer 矿泉水	天然水,饮水	78
青岛崂山矿泉水	天然水,饮水	79
北京清华园自来水	天然水,饮水	82
法国伊云(Evian)矿泉水	天然水,饮水	83
北京樱桃沟泉水	天然水,饮水	86
血浆	非饮水	88
雨水	天然水,非饮水	106
某受到有机污染的地下水	天然水,饮水	122
某受到有机污染的地表水	天然水,饮水	145

^{17}O -NMR 半高幅宽高于 90 Hz 的水样包括雨水和受到有机污染的自来水。

从以上分析中可以发现,在天然样品中,优质天然饮水的 ^{17}O -NMR 半高幅宽是最窄的,约在 70~90 Hz 的范围内。

为了对优质天然饮水的特征有更全面的了解,同时对法国伊云天然矿泉水、崂山矿泉水、内蒙阿尔山矿泉水的离子含量进行了比较分析。从表 2 可见,这 3 个水样的离子含量差别较大,但其 ^{17}O -NMR 半高幅宽却基本一致。同时,血浆的 ^{17}O -NMR 半高幅宽为 88Hz,也在优质天然饮水的 ^{17}O -NMR 半高幅宽的范围之内。由此可以得出结论,饮水的团簇结构特征可能会对人体健康产生一定的影响。

表 2 不同水样中离子含量的比较

(mg/L)

水样	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Na^+	Cl^-	K^+	Sr^{2+}	Li^+	TDS
法国伊云矿泉水	357.00	78.00	24.00	14.00	10.00	5.00	4.00	1.00			309.00
崂山矿泉水	85.00	25.00	5.00	37.00	12.50	15.50	20.00	1.50	0.34		200.00
内蒙阿尔山矿泉水	123.00	28.70	4.97	27.10	18.50	49.90	16.30	2.70	0.27	0.18	250.00

参考文献:

[1] 范康年. 谱学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.11-12.

(收稿日期:2002-03-11)

(本文编辑:李国玲)

本期征集环境卫生相关领域防治 SARS 的科研论文, 欢迎投稿