

水中天然有机物的臭氧氧化处理特性¹⁾

金鹏康 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055)

摘 要

通过小型实验和液相色谱分析, 研究了水中天然有机物的臭氧氧化反应的特性和反应前后有机物分子量的变化情况. 结果表明, 臭氧氧化的主要功效不在于降低以 TOC 为代表的水中有机物总量, 而是改变了有机物的性质和结构. 通过臭氧氧化处理, 水中大分子有机物分解氧化为小分子有机物, 且具有饱和构造的有机物成分明显增加.

关键词: 天然有机物, 臭氧氧化, 高效液相色谱, 分子量分布.

近年来, 随着自来水源水污染的加剧和水质标准的提高, 臭氧在自来水的深度处理中愈来愈广泛地得到应用. 研究表明, 水中天然有机物 (NOM) 是深度处理的主要对象. 通过臭氧氧化处理, NOM 的物理化学特性和生物降解性会发生显著变化^[1, 2].

本文以水中 NOM 的代表性物质——腐殖质为对象, 通过小规模臭氧氧化处理实验, 结合高效液相色谱分析, 论述了腐殖质经臭氧氧化处理后, 有机物的性质以及分子量分布的变化规律.

1 实验部分

1.1 原水配制

天然水中的腐殖质包括腐植酸 (HA) 和富里酸 (FA). 为了比较不同腐殖质的臭氧氧化处理特性, 本实验采用了三种试剂: 商品 HA (日本和光试剂)、提取 HA、提取 FA.

从西安附近湖泊中提取的底泥, 用 0.1mol L^{-1} 的 NaOH 溶液溶解 24h, 取上清液于 HCl 溶液 (调节 $\text{pH} < 1$) 中沉淀, 所得沉淀物即为腐植酸^[3]; 所得 HCl 溶液用 XAD-8 树脂吸附, 再用 1:1 的氨水和酒精溶液解吸树脂, 所得溶液经过氢型阳离子树脂交换后在 $< 60^\circ\text{C}$ 下干燥即可提取出富里酸.

将上述试剂溶入超纯水中, 配成所需浓度的水样, 水样都经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 以保证所研究的对象为溶解性有机物 (DOC). 水样的浓度以 254nm 下的紫外消光度 E_{254} 控制, E_{254} 浓度均为 0.300 ± 0.005 (1cm 比色皿), pH 调整为 8.00 ± 0.05 .

1) 陕西省自然科学基金资助项目 (项目编号: 2000C07).

1.2 实验方法

臭氧氧化实验为静态实验, 静态反应器有效容积 2.0L, 反应温度均控制在 20 ± 1 。对三种水样分别进行臭氧氧化实验, 臭氧投加方式为连续投加, 投加量为 $0.394 \text{ mg min}^{-1}$, 臭氧浓度测定采用碘量法。在臭氧氧化 5, 10, 15, 20, 30min 后, 取样测定总有机碳 (TOC)、紫外消光度 (E_{254}) 和分子量分析。

TOC 分析采用日本岛津公司产 TOC-5000A 总有机碳分析仪, 紫外消光度用上海分析仪器总厂 751G 型分光光度计分析。

分子量分析采用日本岛津公司产 LC-9A 高效液相色谱仪 (HPLC), 液相色谱分离柱为日立 W520 凝胶色谱柱, 直径 15mm, 长 350mm, 分子量界限约为 6000Da, 柱子空隙体积约为 12ml, 试样用 $0.45 \mu\text{m}$ Cellulose Nitrate 滤膜过滤, 注入体积为 100 μl 。流动相为 $0.02 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.02 \text{ mol l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$, 流量为 0.4 ml min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 分析结果

对原水和不同臭氧氧化时间处理的水进行 HPLC 分析, 测定有机物分子量的变化情况。以提取腐植酸为例, 其臭氧氧化前后的液相色谱图如图 1 所示。根据保留时间和表观分子量的对应关系^[4], 提取腐植酸原水的表观分子量分布均主要集中于 1000—6000 的范围内。经臭氧氧化处理后, 一个显著的特点是保留时间短, 即分子量大的峰相对降低或消失; 而保留时间长, 即分子量小的峰相对升高, 尤其在臭氧氧化 30min 后, 分子量小于 1000 的峰明显增长。其它两种水样的臭氧氧化处理结果也呈现出同样的规律。

根据色谱图各峰值下的面积和相应的表观分子量范围, 将三种水样的色谱分析结果整理成分子量的分布柱状图 (图 2)。从图 2 可以看出, 对于商品 HA 和提取 HA, 分子量在 2000 以下的有机物比例明显增加; 而提取 FA 随臭氧氧化时间的增加, 分子量在 3000 以下的有机物比例明显增加。三种水样经过臭氧氧化后, 分子量大于 6000 的有机物基本上已不存在。此外, 在臭氧氧化时间较短时, 色谱峰多而复杂, 随着臭氧氧化时间的延长, 色谱峰相对比较集中。

2.2 E_{254} 的去除情况

对三种原水进行臭氧氧化反应实验, 在不同时刻取样测定处理水在 254nm 波长处的紫外消光度值, 其结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 不论对哪种腐植酸, 随着臭氧氧化反应接触时间的延长, E_{254} 降低很快, 20min 后基本上达到稳定值, 三种腐植酸 (商品 HA、提取 HA、提取 FA) 的最终去除率依次为 81.6%, 69.6% 和 51.1%。

2.3 TOC 的去除情况

与图 2 相应的处理水其 TOC 浓度 (用 TOC/TOC_0 表示, TOC_0 为原水 TOC 浓度) 随反应时间的变化见图 4。随着反应时间的延长, 不论对哪种腐植酸, 处理水的 TOC 浓度基本上保持不变。与 E_{254} 的变化规律相比可知, 尽管经臭氧氧化后水中的对紫外光吸收性有机物, 即具有非饱和构造的有机物浓度大幅度降低, 但水中由 TOC 代表的有机物总量并未发生明显变化, 也就是说, 臭氧并不能将腐植酸这类有机物彻底氧化为无机

物，而主要是改变了有机物的构造和性质。

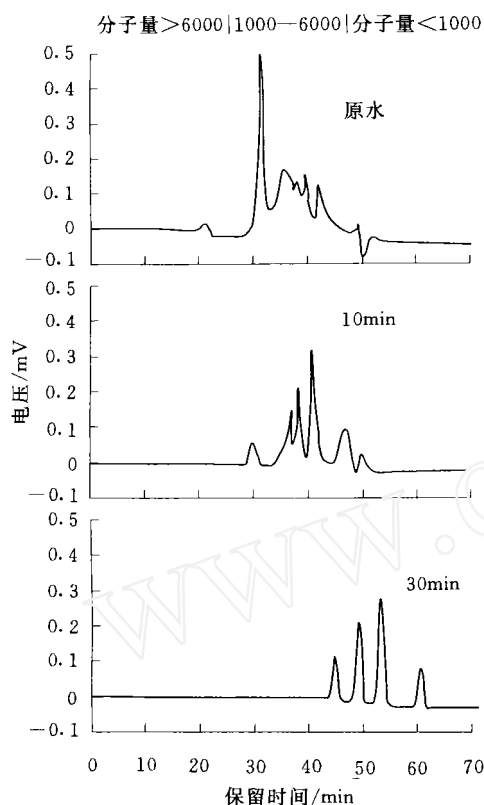


图 1 提取腐植酸臭氧氧化后液相色谱变化图

Fig. 1 Variation of chromatogram of extracted humic acid after ozonation

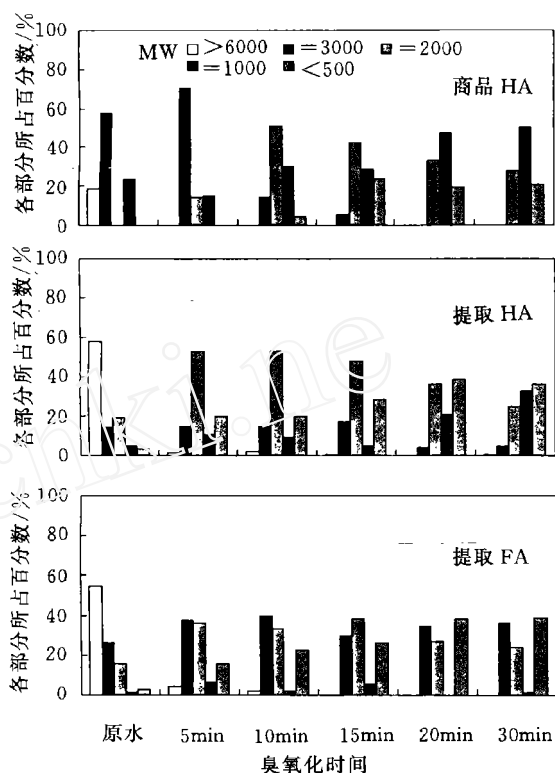


图 2 三种腐植酸臭氧氧化后分子量分布柱状图

Fig. 2 Variation of molecule weight distribution of three kind of humic acid after ozonation

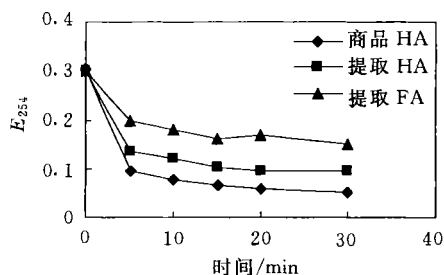


图 3 E_{254} 随臭氧氧化反应时间的变化

Fig. 3 Variation of E_{254} with ozonation time

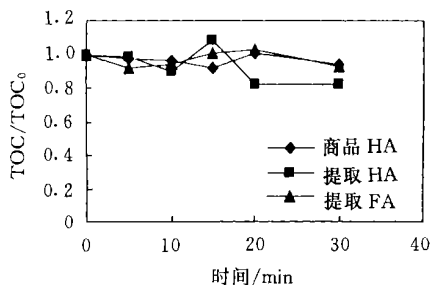


图 4 TOC 随臭氧氧化反应时间的变化

Fig. 4 Variation of TOC with ozonation time

经臭氧氧化后，TOC 的变化并不明显（图 4）。但是从 HPLC 分析结果（图 1，图 2）可以看到，臭氧氧化后大分子量的有机物比例相对降低，小分子量的有机物相对增加。这说明臭氧化的主要功效在于使有机物的分子量分布发生改变，将大分子有机物转化为

小分子有机物,增加了水中小分子有机物的比例^[1,5]。

紫外消光度 E_{254} 与有机物的官能团构造有关^[4-6]。具有饱和构造的有机物(非紫外消光性)容易生化降解;而具有非饱和构造的有机物(紫外消光性)不易生化降解。因此, E_{254}/TOC 比可以概略地表示单位 TOC 的有机物中具有非饱和构造成分的多寡。臭氧氧化处理的一个最主要的功效是其改善了有机物的生化降解性。从这个意义上说, E_{254}/TOC 比是能间接反映有机物生化降解性的指标。将实验数据以 E_{254}/TOC 比的形式进行整理,可得到类似于图 3 的结果,这是由于臭氧氧化后水的 TOC 浓度基本上保持不变。 E_{254}/TOC 比随时间的变化主要取决于 E_{254} 的变化。在实验所用的三种腐植酸中,商品腐植酸经臭氧氧化后 E_{254}/TOC 比的降低幅度最大。因而 E_{254} 经臭氧氧化后减少很多,但这并不表明有机物总量减少了。由于臭氧氧化反应的生成物仍然是有机物,水中 TOC 当然不能得到显著降低,但是,当有机物大分子上的不饱和键被打破,成为饱和键后,其对紫外光的吸收性能发生变化,使得 E_{254} 值显著降低。

3 结语

臭氧并不能将以腐植酸为代表的天然有机物彻底转化为无机物。各腐植酸的总有机碳(TOC)浓度在整个臭氧氧化过程中基本不发生变化。但臭氧氧化对 E_{254} 的去除效果很明显,反映了在臭氧氧化过程中有机物的结构发生了显著改变,部分具有非饱和构造的有机物(紫外光吸收有机物)转化为饱和构造(紫外光不吸收有机物),大分子的有机物已基本没有,这一部分有机物转化为小分子有机物。

HPLC 分析简易直观地反映了腐植酸分子量分布。臭氧氧化后,腐植酸分子量发生明显改变,分子量大于 6000 的物质在水中不再存在,分子量在 2000 以下的物质所占比例增加,这说明通过臭氧氧化在改变有机物性质(E_{254}/TOC)的同时,大分子有机物转化为小分子有机物,从而有利于后续处理。

参 考 文 献

- [1] Owen D M, Amy D L, Chowdhury Z K et al., NOM Characterization and Treatability [J]. J. AWWA. 1995, 87 (1) 46—63
- [2] Miltner R J, Shukairy H M, Summers R S, Disinfection By-Products Formation and Control by Ozonation and Biotreatment, in Controlling DBPs [M]. Denver: 6666 West Quincy Ave, 1993, 72—81
- [3] 彭安, 王文华, 水体腐植酸及其络合物 I. 蓟运河腐植酸的提取和表征 [J]. 环境科学学报, 1981, 1 (2) 126—139
- [4] Tambo N, Kamei T, Treatability Evaluation of General Organic Matter. Matrix Conception and Its Application for a Regional Water and Waste Water System [J]. Water Research. 1978, 12 931—950
- [5] G6el S, H6zalski R M, Bouwer E J, Biodegradation of NOM: Effect of NOM Source and Ozone Dose [J]. J. AWWA. 1995, 87 (1) 90—105
- [6] Li C W, Korshin G V, Benjamin N M, Monitoring DBP Formation with Differential UV Spectroscopy [J]. J. AWWA. 1998, 90 (8) 88—100

2001 年 7 月 28 日收到。

STUDY ON OZONATION OF AQUATIC HUMIC SUBSTANCES

JIN Peng-kang WANG Xiao-chang

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055)

ABSTRACT

Based on the laboratory experiment and HPLC (High Performance Liquid Chromatography) analysis, the characteristics of ozonation of aquatic humic substances were studied with an evaluation of the molecular weight distribution before and after ozonation. The results show that ozonation does not bring about a substantial removal of total organic carbon (TOC), but a change in the characteristics and structure of organic substances. After ozonation, larger molecules are broken into smaller molecules and in the meanwhile, the portion of organic substances with saturate structure has increased.

Key words: aquatic humic substances, ozonation, HPLC, molecular weight distribution.