

松花江水中天然有机物及其分离组分的水处理性能和特性比较研究

郭 瑾, 马 军

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 采用反渗透和XAD大孔树脂提取分离技术进行NOM及其组分的浓缩和分离,结合一种商用腐殖酸(CHA)对几种有机物进行了臭氧氧化、混凝和吸附等水处理性能比较研究,采用多种表征技术,从特性比较分析的角度探讨了有机物特性与水处理性能之间的相互关系,并进一步考察了有机物的特性变化情况。结果表明,有机物的水处理性能与有机物的芳香性存在很强的相关性,依次以 $CHA > HA > FA = HyO = NOM > HyI$ 的顺序降低。然而,有机物的特性表征结果进一步证实,芳香性与分子质量之间缺乏必然的联系; E_4/E_6 与芳香度SUVA和分子质量(M_w 或 M_n)之间缺乏联系;极性与有机物的芳香性存在良好的对应关系;官能团滴定结果与红外光谱分析结果具有一致性,因而多角度考察有机物的特性将有助于水处理工艺的优化。

关键词: 天然有机物; 腐殖酸; 富里酸; 臭氧氧化; 混凝; 吸附

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)增刊-0022-09

Treatabilities and Characteristics Comparison between the Isolated Fractions of NOM from Songhua River

GUO Jin, MA Jun

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

Abstract: In order to investigate the relationships between the characteristics of NOM and its treatability, NOM and its fractions were concentrated from Songhua River using a reverse osmosis system and XAD resin. Besides, a commercial humic acid (CHA) was taken to perform the ozonation, coagulation and adsorption experiments. The characteristic transformation of these organic matters after treatment was also discussed. The results revealed that fractions with the highest aromaticity will have the best treatability. Therefore, the treatabilities of these organic matters decreased in the order $CHA > HA > FA = HyO = NOM > HyI$. Characterization results further indicating a weak relationship existed between the molecular weight, the E_4/E_6 and the aromaticity (SUVA). Polarity has a good relationship with the aromaticity, and the potentiometric titration results had some pertinence with the FTIR spectra. As a conclusion, systematically characterize the NOM will help to optimize water treatment process.

Key words: NOM; humic acid; fulvic acid; ozonation; coagulation; adsorption

天然有机物(Natural organic material, NOM)构成了地表水中大部分溶解性有机碳(DOC),是地表

水中广泛存在的溶解性有机物质,通常是指天然水体中复杂的有机物质综合体^[1]。为了实现混凝、吸

附、氧化等水处理工艺的优化组合,大量研究人员曾经针对不同水源进行 NOM 特性的比较研究,并得到许多具有实际应用价值的结论。据文献报道,NOM 中芳香性较高^[2]、分子质量较大^[2~6]、憎水性较强^[7,8]的有机物质,例如腐殖酸和富里酸,易于被混凝工艺所去除,这部分物质同时也主宰着 NOM 的吸附行为,是 NOM 组分中易于吸附去除的部分^[9~13]。臭氧氧化作为一项高级氧化技术,尽管难以实现 NOM 的完全矿化,却能够使 NOM 内部的有机物质向分子质量较低^[10]、亲水性较强^[14,15]、芳香性较弱^[16,17]的亲水有机碳转化,从而有利于生物降解工艺的发挥^[14,15]。在研究结果存在共性的同时,由于 NOM 自身的复杂性,其水处理性能通常也因为来源或者组成的不同而存在显著的差异。采用提取分离技术进行 NOM 及其各组分的浓缩和分离,研究各分离组分的水处理性能,进行各分离组分的特性比较,将有助于了解特定水源中有机物的化学行为特性,从而进一步优化水处理工艺。

本文采用反渗透技术进行松花江水中 NOM 的浓缩提取,结合 XAD 大孔树脂分离技术,将 NOM 分离为腐殖酸(Humic Acid, HA)、富里酸(Fulvic Acid, FA)、憎水部分(Hydrophobic Fractions, HyO)、亲水部分(Hydrophilic Fractions, HyI)等 4 部分,结合一种商用腐殖酸(Commercial Humic Acid, CHA)进行水处理性能的比较研究,并采用多种特性表征技术,从特性分析比较的角度探讨了有机物特性与水处理性能之间的相互关系。

1 试验材料与方法

1.1 天然有机物的浓缩分离

参照文献[18]中的具体方法,原水经 0.45 μm 滤膜去除水中颗粒物,滤后液流经阳离子交换树脂床去除水中二价和三价的金属离子,经过滤、阳离子交换的处理水最后进入便携式反渗透膜系统,操作压力控制在 34.45 ~ 172.25 kPa,流速控制在 3.5 L/min。收集反渗透系统的浓缩水于水箱中,与补充进来的经预处理的原水进行混合,系统循环过程中水箱中溶解有机碳含量不断升高,直至达到所需浓度,实验中共浓缩处理原水 550 L,得到 7.5 L 浓缩水,根据浓缩前后 TOC 含量计算出回收率为 90%,最终获得 NOM 的浓缩液。

将部分浓缩的 NOM 调至 pH = 2,用蠕动泵控制一定的流速使之流经分离柱,操作过程中避免空气

进入,大孔树脂所吸附的溶解性有机物为 NOM 的憎水部分,而流经大孔树脂的部分为 NOM 的亲水部分。憎水部分采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液以一定的流速进行正向洗脱,收集洗脱液,一部分憎水物质在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下采用旋转蒸发仪进一步浓缩,并在真空干燥箱中(60 $^{\circ}\text{C}$)干燥成粉末,另一部分憎水有机物被调节至 pH = 1,沉淀 24 h 后,将沉淀物质与溶液进行离心分离,得到的沉淀物质即为腐殖酸,蒸馏水冲洗多次后进行真空干燥(60 $^{\circ}\text{C}$),剩余的溶解性有机物为富里酸,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步浓缩,商用腐殖酸为上海恒信试剂有限公司生产。

1.2 NOM 各分离组分的混凝、吸附和氧化处理

CHA、NOM 及分离组分的初始浓度均控制在 10 mg/L,离子强度采用 NaCl 控制在 0.1 mol/L, pH 值采用 HCl 和 NaOH 控制在中性水平,所用试剂均为分析纯。

混凝试验在室温下于六联自动搅拌机上进行,混凝剂采用硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,投量为 50 mg/L,以 200 r/min 转速快搅 1 min,然后以 60 r/min 的转速慢搅 10 min,静沉 30 min 后用 0.45 μm 的滤膜过滤。

采用氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)微粉作为吸附剂,粒径为 2 ~ 10 μm ,经 XRD 分析仪测定,纯度为 99.9%。投量为 1.0 g/L,颗粒物质引入后,采用磁力搅拌器来进行颗粒物质的分散,置入恒温振荡器中混合 4 h,温度控制在 (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,进而采用 0.45 μm 的滤膜过滤。

氧化试验在一个有套管的臭氧反应器中进行,容积为 600 mL,反应温度通过循环冷却水控制在 10 $^{\circ}\text{C}$,控制臭氧发生器的臭氧发生量,通入一定时间的臭氧,臭氧投量通过靛蓝法确定为 1 mg/L^{-1} ,反应 10 min 后取样,加盖放置足够时间后进行相应测定。

1.3 天然有机物的表征方法

1.3.1 溶解性有机碳(DOC)测定

DOC 测定采用日本岛津公司生产的 TOC-V_{CPN} 型总有机碳分析仪, NOM 及其分离组分以及 CHA 的含量均以 TOC 来表征。

1.3.2 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 的 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 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$,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。

1.3.3 分子质量分布^[19]

分子质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(Waters Bondagel™ E-125)等部件构成。采用的标准物质为聚苯乙烯磺酸钠盐 PSS(分子质量分别为 17 000、4 300 和 2 400 u),流动相采用磷酸盐缓冲溶液($1.39 \text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4 + 0.73 \text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$)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 0.4 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。

1.3.4 光谱分析

采用 752 型紫外光栅分光光度计(山东高密分析仪器厂)进行 E_4/E_6 (465 nm 处吸光度与 665 nm 处吸光度的比值)以及 UV_{254} 的测定。试验所用紫外光谱扫描仪为日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见分光光度计,水样置于 1 cm 石英比色皿中进行紫外扫描,扫描范围为 500 nm 到 200 nm,用蒸馏水作空白。

红外扫描仪为 AVATAR360 型 FT-IR (Nicolet),扫描范围为 4 000 nm 到 800 nm。

1.3.5 极性测量^[20,21]

采用 LC-10A 型液相色谱仪(日本岛津)进行测定,C18 反相色谱柱,SPD-10A VP 紫外检测器。流动相为 70% 的甲醇和 30%、pH=4 的乙酸盐缓冲溶液,流速控制在 1 mL/min。样品测定前经 0.45 μm 的滤膜过滤,进样量为 20 μL ,检测波长为 254 nm。

2 试验结果与讨论

2.1 CHA、NOM 及其分离组分的水处理性能

臭氧氧化、混凝和吸附处理对 CHA、NOM 及其分离组分的去除情况如图 1 所示,吸附作用对各种

有机物的去除效果最为显著,去除率为 30% ~ 55%,混凝作用的去除效果次之,去除率为 10% ~ 45%,该结果表明,与吸附作用相比,混凝作用的发挥需要进一步强化试验条件(如 pH 值)来取得更好的效果。臭氧氧化对有机物的去除率最低,几种有机物均难以被臭氧氧化生成二氧化碳和水,与文献报道一致。氧化后有机物含量甚至有升高的现象发生,解释为臭氧氧化过程可能改变了有机物的分子结构和组成,使得一部分产物易于被总碳分析仪所识别。进一步比较 CHA、NOM 及其分离组分的水处理性能,几种有机物的混凝去除率依次以 $\text{CHA} > \text{HA} > \text{HyO} \approx \text{NOM} > \text{FA} > \text{HyI}$ 逐渐降低,吸附去除率则以 $\text{CHA} > \text{HyO} \approx \text{NOM} \approx \text{FA} > \text{HyI} > \text{HA}$ 逐渐降低,其中,CHA 的混凝、吸附去除率最高,分别为 50% 和 55%;HyO、NOM 和 FA 三种有机物的混凝、吸附去除率居中且较为接近,分别为 10% 左右和 45% 左右;HyI 的混凝、吸附去除率均较低,分别为 5% 和 30%;HA 较为特殊,其混凝去除率仅低于 CHA,达到 30%,而吸附去除率最低,仅为 25%。几种有机物经臭氧氧化后,只有 CHA 呈现较为明显的去除现象,其余有机物均保持不变或者略有变化。

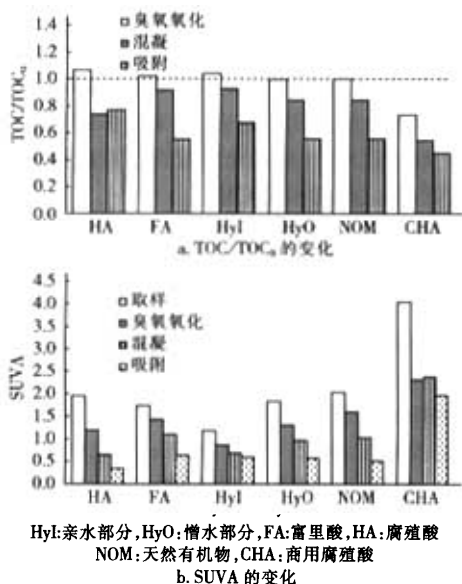


图1 氧化、混凝和吸附对 CHA、NOM 及其分离组分的去除情况

由于 SUVA 值(通过 $\text{UV}_{254} \times 100/\text{TOC}$ 计算)可以从某种程度上反映水质的芳香性,试验中进一步考察了几种有机物经臭氧氧化、混凝和吸附处理后

的 SUVA 值变化情况(如图 1 所示)。处理前几种有机物的 SUVA 值依次以 CHA > NOM = HA > HyO > FA > HyI 逐渐降低,尽管臭氧氧化对不同性质 NOM 的 TOC 去除影响较小,氧化后几种 NOM 的 SUVA 值均有所降低,降低的程度以 CHA > HA > HyO = NOM = FA > HyI 逐渐减少,表明了臭氧氧化过程有利于降低有机物中芳香性有机物质。混凝后 SUVA 值的降幅以 HA > CHA > NOM = HyO > FA > HyI 减少,吸附后 SUVA 值的降幅以 HA > NOM > HyO > FA > CHA > HyI 减少。综合 TOC 和 SUVA 的去除情况,尽管 HA 的混凝、吸附去除率与 CHA 相比较低,然而 HA 中芳香性物质的去除率较高;与整体去除情况相似,HyO、NOM 和 FA 三种有机物的芳香性物质去除率接近;HyI 中芳香性物质的去除率仍然最低。

2.2 CHA、NOM 及其分离组分的特性比较

2.2.1 CHA、NOM 及其分离组分的特性参数比较

表 1 所列为 CHA、NOM 及其分离组分的部分特性参数。

表 1 CHA、NOM 及其分离组分的部分特性参数

样品	E_4/E_6	SUVA	M_w	M_n	ρ (M_w/M_n)	官能团含量/ ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$)			RT* /min
						总酸度	羧酸	酚羟基	
HA	6.38	1.93	3392	1175	2.89	11.4	8.0	3.4	—
FA	13.39	1.71	2772	1549	1.79	12.0	8.4	3.6	—
HyO	6.25	1.80	3258	1647	1.98	12.5	8.7	3.8	2.075
HyI	6.5	1.10	4228	1776	2.38	13.1	9.8	3.3	2.058
NOM	5.14	1.99	3049	1461	2.09	12.2	8.9	3.3	—
CHA	12.46	4.17	2998	965	1.75	13.5	10.3	3.2	2.083

注: * RT = Retention Time(极性测量中)。

松花江水中提取 NOM 及其分离组分的 SUVA 值处于 1 和 2 之间,普遍低于 CHA 的 SUVA 值,说明 NOM 的芳香性与其来源具有很大的相关性,CHA 来源于泥煤,而松花江水源 DOC 普遍低于 10 mg/L,色度也较低,芳香性物质含量较少。采用分子质量分别为 17 000、4 300 和 2 400 u 的聚苯乙烯磺酸钠盐(PSS)作为标准物质,根据其相应的出峰时间,可以估算出不同来源的 NOM 及其分离组分的质量平均分子质量(M_w)和数量平均分子质量(M_n)。CHA、NOM 及其分离组分的分子质量以 HyI、HA、HyO、NOM、FA 依次递减,CHA 最低,与以往报道亲水部分分子质量较小、芳香性物质含量较多、分子质量较大存在明显的差异,表明松花江水中

紫外吸收较弱的有机部分对分子质量的贡献较大,HyI 部分含有较多弱紫外吸收的有机物。据部分文献报道, E_4/E_6 值可以从某种程度上反映出 NOM 的腐殖化程度和分子质量大小,然而本文的结果表明, E_4/E_6 与芳香度 SUVA 和分子质量(M_w 或 M_n)之间缺乏必然的联系:CHA 具有较高的 E_4/E_6 比值和 SUVA 值,然而分子质量几乎最小,仅为 2 998 u;FA 具有较高的 E_4/E_6 比值,但其 SUVA 值较低,分子质量最低(2 772);NOM 其他分离组分的 E_4/E_6 比值与 SUVA 值、分子质量之间同样缺乏相关性。分散度 ρ (M_w/M_n)以 HA、HyI、NOM、HyO、FA、CHA 的顺序递减。根据极性测量中 HyO、HyI 和 CHA 的出峰时间进行判断,3 种有机物的极性以 CHA > HyO > HyI 逐渐增强,与芳香性 SUVA 存在显著的关系。NOM 的总酸度主要由羧基官能团和酚羟基官能团构成,酚羟基官能团的电离常数 pK_1 为 8.0,而羧基官能团的电离常数 pK_2 为 6.0,通常认为所有官能团在滴定起点 $\text{pH} = 3$ 处均不发生电离,因而将羧基官能团含量定义为滴定过程中 pH 由 3 变为 8 时消耗的等当量 NaOH,酚羟基官能团含量定义为 pH 由 8 到 10 消耗等当量 NaOH 的 2 倍^[22],如表 1 所示,CHA、NOM 及其分离组分的总酸度大小为 11.4 ~ 13.5 meq/g,略大于文献报道^[22]的 9.0 ~ 11.6 meq/g,总酸度按照 CHA > HyI > HyO > NOM > FA > HA 逐渐递减,羧酸含量为 CHA > HyI > NOM > HyO > FA > HA,酚羟基含量彼此较为接近。具有较高芳香性的 CHA,其酚羟基含量无优势,NOM 中亲水性较强的物质,例如 HyI 具有更高的有机酸含量,即含氧官能团含量较多。

2.2.2 红外光谱特性

图 2 所示为 CHA、NOM 及其分离组分的红外扫描结果。

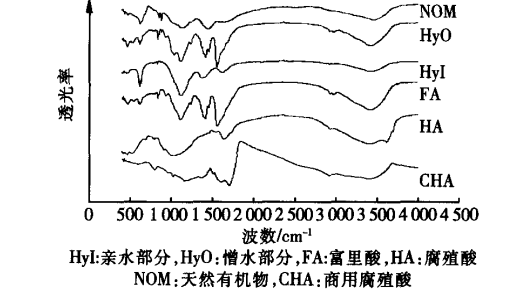


图 2 CHA、NOM 及其分离组分的红外扫描结果

这类有机物结构复杂,官能团之间相互干扰,难以对其结构性,通常进行指纹识别。 $1\,300 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的低频区吸收峰密集,分子结构稍有不同,就会有明显的差异,为指纹区。从指纹区出峰情况可以看出,指纹区以 HyO 和 FA 出峰较多,在 $1\,470 \sim 1\,430$ 、 $895 \sim 885$ 、 $665 \sim 625\text{ cm}^{-1}$ 范围内分别具有较强的 C-H 面内弯曲振动、较弱的 =C-H 面外弯曲振动和=C-H 面弯曲振动吸收;NOM 分别具有较弱的 C-H 面内弯曲振动、较强的 =C-H 面外弯曲振动和=C-H 面弯曲振动吸收;HyI 部分只具有较弱的 C-H 面内弯曲振动和较强的=C-H 面弯曲振动吸收,HA 和 CHA 只具有较弱的 =C-H 面外弯曲振动吸收。 $4\,000 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的高频区为基团的特征区,该区域吸收峰少,每个吸收峰都与某一具体的官能团相对应,从特征区的出峰情况可以看出, $3\,000 \sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的饱和 $\nu_{\text{C-H}}$ 吸收,以 HyO、FA 的吸收最为明显; $1\,680 \sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收,呈现出 NOM=CHA>HA>HyI 的递减趋势,由于官能团之间的干扰,HyO 和 FA 在此区域无吸收峰,说明 HA 和 CHA 具有较高的不饱和性,与 HA、CHA 的 SUVA 测定结果具有较好的相关性。所有样品在 $3\,500 \sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围内都有强烈的 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收;HyO 和 FA 在 $1\,630 \sim 1\,575\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 $\nu_{\text{N=N}}$ 吸收;HA 在 $3\,650 \sim 3\,590\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收;CHA 在 $1\,725 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内有

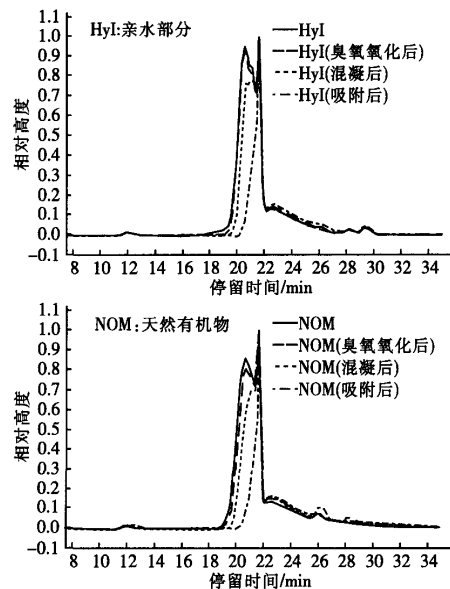
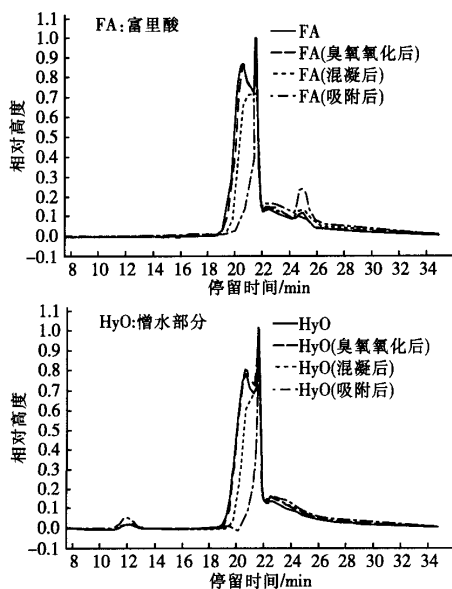
$\nu_{\text{C=O}}$ 吸收,推测 CHA 含有较多的羧基官能团,与滴定结果相符合。

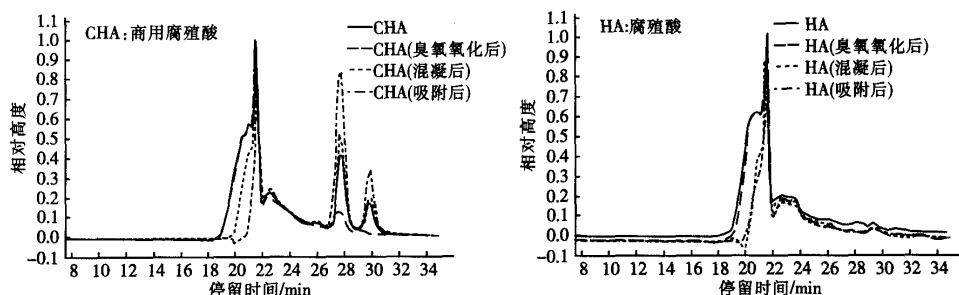
2.3 CHA、NOM 及其分离组分的特性变化

2.3.1 分子质量分布

图3所示为臭氧氧化、混凝、吸附后 CHA、NOM 及其各分离组分的分子质量分布变化情况。由图3可知 CHA 在滞留时间为 23、28、30 min 附近均产生明显的峰值,表明 CHA 中含有较多小分子有机物质,与 CHA 相比,NOM 及其分离组分的出峰形状较为接近,只在滞留时间为 20 和 22 min 前后出现两个明显的尖峰,FA 含有少量小分子有机物质,在滞留时间为 25 min 处出峰。

尽管几种有机物的分子大小和分布情况均存在一定的差异,采用工程中常用的臭氧投量(1 mg/L)进行氧化后,所有 NOM 及其分离组分的分子质量分布情况几乎均未发生变化,并未出现文献中所报道的分子质量降低的现象^[10],唯有 CHA 中的小分子质量部分有机物质略有降低,一方面可能是该臭氧投量不足,未能改变 NOM 的分子质量分布状况,另一方面说明了臭氧作用的发挥取决于 NOM 自身的特性。值得注意的是,NOM 分离后得到的分离组分仍然是一系列有机物质的混合物,对于几种有机物而言,混凝作用和吸附作用均能去除有机物中分子质量较大的部分,与文献报道结果较为一致^[2-6,9-13],滞留时间为 20 min 处不再出峰,吸附作用对大分子有机物的去除效能明显优于混凝作用。

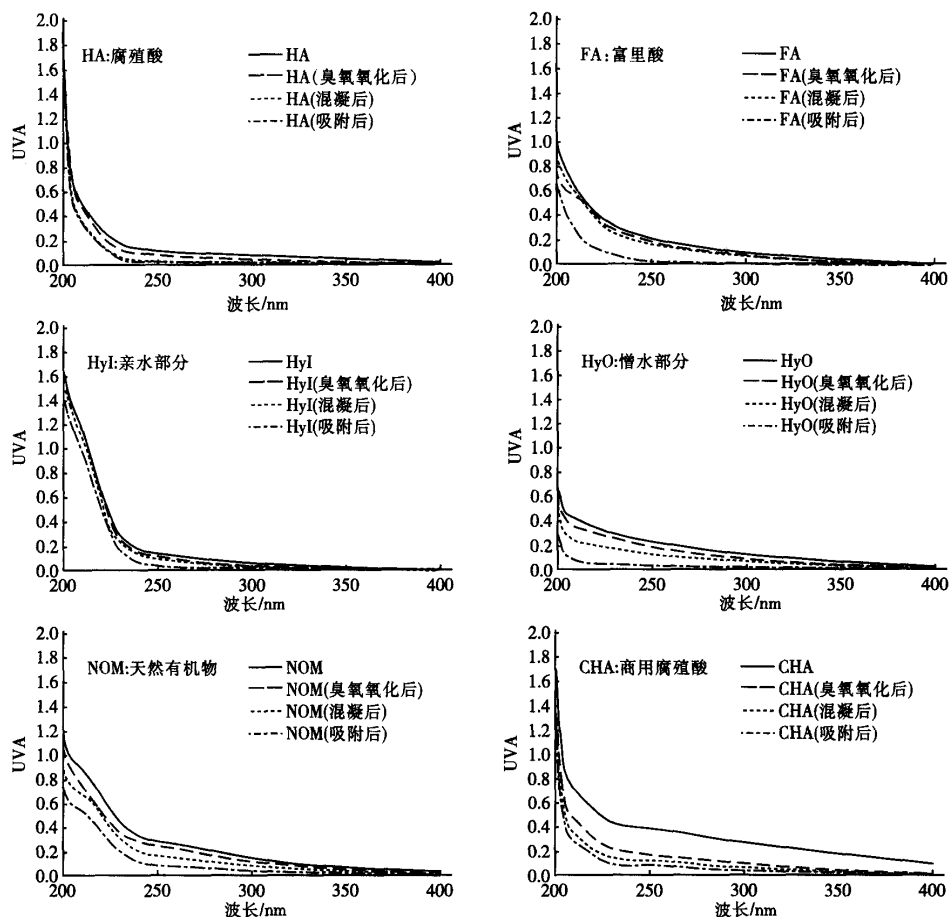


图 3 O_3 氧化、混凝和吸附后 CHA、NOM 及其分离组分的分子质量分布变化

2.3.2 紫外光谱

图 4 所示为臭氧氧化、混凝和吸附前后 CHA、NOM 及其分离组分的紫外扫描光谱结果。由图 4 可以看出,由于 NOM 结构复杂,多种官能团相互干扰,其紫外光谱扫描曲线无特征吸收峰。除 HA 和

CHA 以外,NOM 的其它组分均表现出相似的光谱形状,即波长 200 至 230 nm 范围内,存在一个“肩峰”,波长 >230 nm 紫外吸收逐渐降低,HA 具有和 CHA 相似的光谱形状,但前者普遍低于 CHA 的吸光度值。

图 4 O_3 氧化、混凝和吸附后 CHA、NOM 及其分离组分的紫外扫描曲线变化

经氧化、混凝和吸附去除的 NOM 及其各分离组分,其结构仍然复杂,紫外光谱扫描曲线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,同时臭氧氧化使紫外光谱整体下降的趋势最低,其次为混凝作用,吸附作用最为明显。结合图 3 所示分子质量分布的结果,CHA 的分布以小分子物质居多,但氧化、混凝和吸附后紫外扫描曲线下下降的程度最大;在 NOM 各分离组分中,HA 分子质量最小,氧化、混凝和吸附后其紫外扫描曲线下下降的程度也较小;HyI 部分尽管分子质量较高,其紫外扫描曲线下下降程度最小。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,不能仅根据分子质量大小的不同判断其氧化、混凝和吸附性能的差异,尽管吸附作用均能够使其分子质量分布向小分子偏移。

2.3.3 极性分布

NOM 的极性(Polarity)又称作 NOM 的憎水性(Hydrophobicity),是 NOM 的一项重要特性参数,近年来反相高效液相色谱(RP-HPLC)技术由于相对简单、快捷,近来被用作确定 NOM 的相对极性:通过确定标准物质 K_{ow} 与色谱出峰时间之间的对应关系,将 NOM 的出峰时间转换为 K_{ow} 的分布情况;或采用梯度洗脱的办法实现 NOM 在色谱柱上的分离。本研究采用 RP-HPLC 对 CHA 和 NOM 的 2 种分离组分 HyO 和 HyI 进行测定,进一步研究臭氧氧化、混凝和吸附后极性分布情况的变化。

图 5 为 O_3 氧化、混凝和吸附后 CHA、HyO 和 HyI 的极性分布变化情况。色谱柱的死时间(t_0)为 2 min(水负峰的出峰时间), t_0 之前出峰反映了未进入既而流出色谱柱的部分,因而 t_0 之后出峰情况的不同能够反映极性的差异。由于 CHA、HyO、HyI 均用纯水稀释至 5 mg/L 后进行测定,所得结果皆扣除了纯水的空白值,CHA、HyO、HyI 的出峰时间分别为 2.083、2.075 和 2.058 min,表明 3 种有机物的极性依次以 CHA > HyO > HyI 逐渐增强,尽管 3 种有机物出峰时间均接近水负峰出峰时间,都具有较强的极性。3 种有机物的极性分布图形具有明显的差异,然而经臭氧氧化、混凝和吸附之后的极性分布谱图,在原来的基础上依次整体下降,出峰时间几乎没有改变,一方面可能是选用的有机物质具有较强的极性,3 种水处理工艺对其内部非极性物质的去除

相对而言较为微弱。

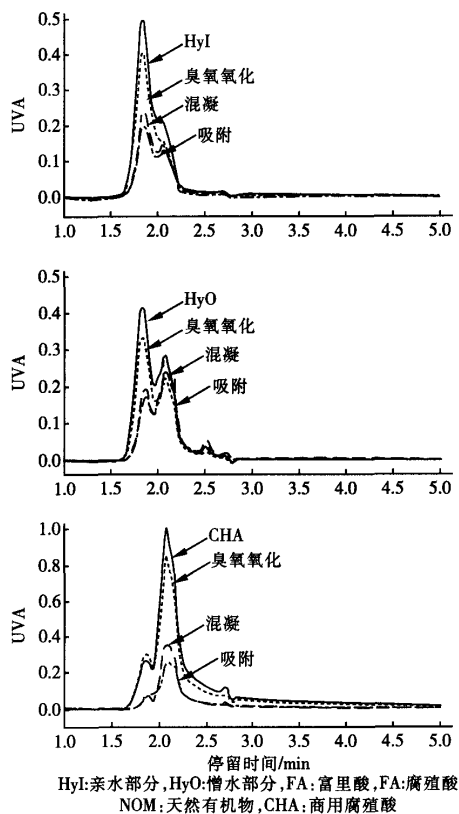


图5 O_3 氧化、混凝和吸附后 CHA、NOM 及其分离组分的极性分布变化

2.3.4 官能团含量

有关 NOM 中哪种官能团更易于氧化、混凝和吸附去除仍然存在许多不一致的地方。NOM 在吸附过程中哪种官能团更易于发生键合,与测定方法存在一定的联系,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^[23]指出,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,由于 DOC 去除的程度与羧基官能团的去除相一致,因此每克有机碳含有的羧基官能团含量保持不变,酚羟基官能团含量减小;然而采用核磁共振(NMR)和红外光谱(FT-IR)分析的结果表明^[24],NOM 中的羧基官能团更易吸附在金属氧化物颗粒的表面。混凝作用对有机酸度的去除同样存在矛盾,一些研究结果表明铝盐混凝有助于去除羧酸含量较高的富里酸^[2],另一些研究结果表明铝盐混凝会提高水中羧基官能团的含

量^[25]。臭氧氧化能够破坏 NOM 中的碳碳双键和芳环结构,因而通常认为臭氧氧化之后,NOM 的酚羟基官能团理应有所降低,然而,一些有机酸滴定结果表明,臭氧氧化后酚羟基官能团显著增加,因而再一次对有机酸测定方法提出挑战。曾有研究^[26]专门针对上述原因进行了系统分析,其结果表明,由于 NOM 中官能团相互之间干扰较大,羧基官能团在 pH=6 时难以全部离解,当 pH 为 8 甚至 10 时才能完全离解,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。

本研究依旧采用官能团滴定法,表 2 所示为臭氧氧化、混凝和吸附前后 CHA、NOM 及其分离组分官能团含量变化情况。臭氧氧化后酚羟基官能团的含量变化不大,总酸度显著增加,羧基官能团含量均有所增加;混凝处理后有机物的总酸度增加很多,怀疑是混凝剂中 Al^{3+} 的引入,在滴定过程中产生水解,造成了滴定实验的误差,因而文献报道羧基官能团含量的增加可能是误差所致。吸附后几种有机物的羧基官能团和酚羟基官能团的含量均略有增加,可能是由于吸附后 TOC 含量相对于两种官能团的去除较多,由整体误差造成;另一方面,大分子有机物的吸附去除可能造成小分子有机酸的释放,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。

表 2 O_3 氧化、混凝和吸附后 CHA、NOM 及其分离组分的官能团含量变化 $meq \cdot g^{-1}$

	官能团含量	NOM	HyI	HyO	FA	HA	CHA
处理前	总酸度	12.2	13.1	12.5	12.0	11.4	13.5
	羧酸含量	8.9	9.8	8.7	8.4	8.0	10.3
	酚羟基官能团	3.3	3.3	3.8	3.6	3.4	3.2
氧化后	总酸度	13.0	14.5	12.8	12.5	12.8	14.9
	羧酸含量	9.5	11.0	9.3	8.6	9.0	10.9
	酚羟基官能团	3.5	3.5	3.5	3.9	3.8	4.0
混凝后	总酸度	17.9	16.8	14.4	15.5	14.0	16.3
	羧酸含量	13.1	10.3	10.5	12.7	10	12.7
	酚羟基官能团	4.8	6.5	3.9	2.8	2.5	3.6
吸附后	总酸度	15.7	15	13.3	13.9	13.0	14.9
	羧酸含量	11.2	10.8	9.8	9.3	9.2	11.4
	酚羟基官能团	4.5	4.2	3.5	4.6	3.8	3.5

3 结论

吸附作用对各种有机物的去除效果最为显著;混凝作用的发挥需要优化试验条件;臭氧氧化难以实现有机物的去除,但能显著降低芳香性有机成分的含量,几种有机物的水处理性能依次以 $CHA > HA > FA = HyO = NOM > HyI$ 的顺序降低,与有机物

的芳香性存在很强的相关性。亲水性较强的 HyI 分子质量最大,芳香性最高的 CHA 分子质量最低,芳香性与分子质量之间缺乏必然的联系,松花江水中紫外吸收较弱的有机部分对分子质量的贡献较大; E_4/E_6 与芳香度 SUVA 和分子质量(M_w 或 M_n)之间缺乏联系;极性与有机物的芳香性存在良好的对应关系。官能团滴定结果表明,芳香性较高的 CHA 其酚羟基含量无明显优势,羧基官能团含量较高,并为红外光谱分析所证实,亲水性较强的有机物(HyI)有机酸含量较高。有机物的分子质量分布在臭氧投量为 1 mg/L 时没有发生改变,混凝作用和吸附作用能够去除分子质量较大的部分,经氧化、混凝和吸附去除的 NOM 及其各分离组分,紫外光谱扫描曲线无特征吸收峰,臭氧氧化后有机物的酚羟基官能团含量变化不大,总酸度显著增加;混凝处理后有机物羧基官能团含量的增加可能由误差所致;吸附后有机物的羧基官能团和酚羟基官能团的含量均有增加。

参考文献:

- [1] Aiken G, Cotsaris E. Soil and hydrology: their effect on NOM[J]. J AWWA, 1995, 1: 35-45.
- [2] Van Breemen A N, Nieuwstad Th J, Van Der Meent-Olieman G C. The fate of fulvic acids during water treatment[J]. Water Res, 1979, 13: 771-779.
- [3] Sinsabaugh R L, Heohn R C, Knoke W R, *et al.* DOC removal by coagulation with iron sulfate[J]. J AWWA, 1986, 78(5): 74-82.
- [4] Martin R. Jekel Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process[J]. Water Res, 1986, 20(12): 1535-1542.
- [5] Marc Edwards, Benjamin Mark M. Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions[J]. J AWWA, 1992, 84(8): 63-72.
- [6] Chow C W K, *et al.* The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum[J]. Water Sci Technol, 1999, 40(9): 97-104.
- [7] Dempsey B A, Ganho Rui M, Omelia C R. The coagulation of humic substances by means of aluminum salts[J]. J AWWA, 1984, 76(4): 141-149.
- [8] Eric M Vrijenhoek, Amy E Childress, *et al.* Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation[J]. J AWWA, 1998, (4): 139-150.
- [9] Jekel M R. The stabilization of dispersed mineral parti-

- cles by adsorption of humic substances[J]. *Water Res*, 1986, 20(12):1543-1554.
- [10] Chandrakanth M S, Amy G L. Effects of NOM source variations and calcium complexation capacity on ozone-induced particle destabilization[J]. *Water Res*, 1998, 32(1):115-124.
- [11] Davis J A, Gloor R. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide; effect of molecular weight [J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15(10):1223-1228.
- [12] Gloor R, Leidner H, Wuhmann K, *et al.* Exclusion chromatography with carbon detection; a tool for further characterization of dissolved organic carbon[J]. *Water Res*, 1981, 15:457-462.
- [13] Specht C H, Kumke M U, Frimmel F H. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography[J]. *Water Res.*, 2000, 34(16):4063-4069.
- [14] Ritchelita P Galapate, Aloysius U Baes, Mitsumasa Okada. Transformation of dissolved organic matter during ozonation; effects on trihalomethane formation potential [J]. *Water Res*, 2001, 35(9):2201-2206.
- [15] Fahmi Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada. Characterization of organic matter in ozonation and biological treatment [J]. *Journal of water supply: research and technology—AQUA*, 2003,
- [16] Douglas M Owen, Gray L Amy. NOM characterization and treatability[J]. *J AWWA*, 1995, (7):68-73.
- [17] Rositano J, Newcombe G, Nicholson B, *et al.* Ozonation of NOM and Algal toxins in four treated waters[J]. *Water Res*, 2001, 35(1):23-32.
- [18] 郭瑾, 马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征[J]. *环境科学*, 2005, 26(5):77-84.
- [19] Zhou Q, Cabaniss S E, Maurice P A. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances[J]. *Water Res*, 2000, 34(14):3505-3514.
- [20] Egeberg P K, Alberts J J. Determination of hydrophobicity of NOM by RP-HPLC, and the effect of pH and ionic strength[J]. *Water Res*, 2002, 36:4997-5004.
- [21] Namjesnik-Dejanovic K, Cabaniss S E. Reverse-phase HPLC method for measuring polarity distributions of natural organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(4):1108-1114.
- [22] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. *Water Res*, 2001, 35(4):985-996.
- [23] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46:2381-2393.
- [24] Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide; mechanisms and models[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(1):38-46.
- [25] Michael R Collins, Gary L Amy, Cornelius Steelink. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter; implications for removal during water treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20:1028-1032.
- [26] Edwards M, Benjamin M M, Ryan J N. 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.

作者简介:郭瑾(1979-),女,博士研究生,研究方向为天然水体中微污染有机物控制。

电话:(0451)86840109 13074508284

E-mail:guojin@hit.edu.cn

收稿日期:2006-08

欢迎订阅《中国给水排水》杂志,

欢迎刊登广告,踊跃投稿,

欢迎访问我刊网站:www. watergasheat. com