

松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征

郭瑾, 马军

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:将反渗透与 XAD 大孔树脂吸附技术相结合, 对松花江水中天然有机物(NOM)进行了浓缩和分离, 并采用紫外光谱、红外光谱、液相凝胶色谱、官能团滴定、 ^1H NMR 核磁共振等分析手段, 对松花江水中 NOM 及其各分离组分和一种商用腐殖酸 CHA 的特性进行了比较和表征. 结果表明, 利用反渗透进行 NOM 浓缩对水中有机物具有很高的回收率; 松花江水中 NOM 组成为: 富里酸 > 腐殖酸 > 亲水部分; 各组分芳香性为: 腐殖酸 > 憎水部分 > 富里酸 > 亲水部分, E_4/E_6 与芳香性之间缺乏必然的联系; 腐殖酸和商用腐殖酸具有较高的不饱和性, NOM 和亲水部分次之, 憎水部分和富里酸中饱和烃含量较多; 紫外吸收较弱的有机成分对 NOM 分子量的贡献较大; NOM 及其分离组分的总酸度为 9.84 ~ 12.15 meq/g, 羧酸含量为 CHA > 亲水 > 憎水 > NOM > 富里酸 > 腐殖酸; NOM 及其各分离组分的溶解性有机物构成以脂肪烃为主.

关键词:天然有机物; 憎水; 亲水; 腐殖酸; 富里酸; 反渗透; XAD 大孔树脂

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0077-08

Characterization of 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: Natural organic matter (NOM) was concentrated from Songhua River using a reverse osmosis system. The hydrophobic fraction (HyO), hydrophilic fraction (HyI), fulvic acid (FA) and humic acid (HA) were fractionated by the XAD resin, and a commercial humic acid (CHA) was used for comparison. The FA fraction predominant in natural water and account for the large part of DOC, and the aromaticity of these fractions followed the order HA > HyO > FA > HyI. A weak relationship exists between the E_4/E_6 and aromaticity. FTIR spectra revealed that the degree of saturation among these fractions was in the order of HyO $\approx$ FA > HyI > HA $\approx$ CHA. Gel chromatograph results showed that the weaker ultraviolet adsorption fraction of NOM contributed to the most part of molecular weight. Potentiometric titration indicated that the total organic acidity was in the range of 9.84 ~ 12.15 meq/g, and carboxylic acidity decrease in the order of CHA > HyI > HyO > NOM > FA > HA. ^1H NMR spectra demonstrated that NOM and the isolated fractions were predominated by aliphatic functional groups.

Key words: NOM; hydrophobic fraction; hydrophilic fraction; humic acid; fulvic acid; reverse osmosis; XAD resin

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^[1], 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^[2]. 尽管其本身没有毒副作用, 但作为原水中色、嗅、味的主要来源, 很大程度上影响着水质的感官指标, 同时, NOM 会包卷、络合水中微量有机物和金属离子, 影响其在水体中的正常代谢^[3, 4]. 除对水质产生影响, NOM 还会增加混凝剂投量, 影响混凝效果^[5]; 加速滤床、滤膜的堵塞^[6]; 产生大量卤代消毒副产物^[7]; 造成输水系统中细菌的再度繁殖^[8], 一直以来, NOM 的结构难以被准确描述, 是水环境中了解尚属匮乏的有机物种类之一. 进行 NOM 的提取和特性表征, 有助于对 NOM 在水环境中的行为规律进行预测, 在真空干燥、化学沉淀、液相萃取、XAD 大孔树脂吸附、活性炭吸附、DEAE 纤维素吸附、超滤、纳滤、反渗透等诸多提取方法中, 反渗透技术具有处理量大、回收率

高、方法简便快捷等优点^[9~11]. 水源中的有机和无机物质都能够被反渗透膜以高回收率进行浓缩, 因此, 采用反渗透膜技术提取的 NOM 能够在很大程度上代表水源的特征, 同时, XAD 大孔树脂吸附作为一项日臻完善的技术, 已被广泛应用于 NOM 的分离工艺中^[6, 12, 13].

不同特性的 NOM 及其各分离组分的水处理性能存在差异, 例如: 芳香性较高、分子量较大的憎水部分(包括腐殖酸和富里酸)易于被混凝、氧化和吸附工艺所去除, 芳香性较低、脂肪烃含量较高、分子量较小的亲水部分则利于生物降解工艺的发挥, 因此, 进行 NOM 的分离和特性表征有助于进一步了解水中有机物的化学行为特性并优化水处理工艺. 研究人员曾针对不同水源中 NOM^[13]、不同提取方

收稿日期: 2004-08-19; 修订日期: 2004-09-23

基金项目: 国家“十五”重点科技攻关项目(2002BA806B04)

作者简介: 郭瑾(1979~), 女, 博士研究生, 研究方向为给水深度处理技术, E-mail: Guojin@hit.edu.cn

法获得 NOM^[11]的特性进行了比较研究,一项名为“NOM- Typing”的国际合作项目^[14]也是以研究不同水源中 NOM 特性达到优化水处理工艺为核心内容的,尽管如此,关于 NOM 各分离组分特性表征的研究仍较少. 本文将反渗透这种高效的 NOM 浓缩提取技术与 XAD 树脂吸附分离技术结合起来,以松花江原水为例,进行了水中 NOM 的浓缩和分离,并采用一系列分析手段,较为系统地对松花江水中 NOM 及其各分离组分和一种商用腐殖酸进行了特性比较和表征.

1 试验方法

1.1 天然有机物的浓缩和分离

试验所用原水取自哈尔滨自来水三厂取水口,原水水质特征列于表 1 中. NOM 浓缩工艺流程如图 1 所示,原水经过砂滤去除大的悬浮颗粒物质,采用 0.45 μm 的膜滤进一步将水中剩余的颗粒物质全部去除,滤后液流经阳离子交换树脂床(001 $\times$ 7 Styrene-DVB, 钠型)去除水中二价和三价的金属离子,以避免这些金属离子与水中溶解性有机物络合沉淀,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,最小流速控制在 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,在系统循环过程中,水箱中溶解有机碳含量不断升高,直至达到所需浓度,本实验共浓缩处理原水 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 %. 将最终获得的 NOM 浓缩液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下在冰箱中保存.

表 1 松花江原水水质特征

Table 1 The quality of raw water from Songhua river

pH	浊度 / NTU	色度 / 度	TOC / mg L^{-1}	UV ₂₅₄	[Ca ²⁺] / mg L^{-1}	硬度 / mg L^{-1}	碱度 / mg L^{-1}
6.2	77 ~ 78	40	7.922	0.137	15.23	53.05	83.25

1) 以 CaCO_3 计

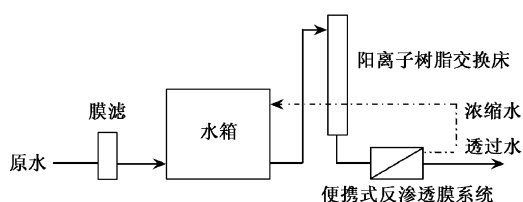


图 1 天然有机物浓缩工艺流程

Fig. 1 The concentration scheme of NOM

本文参照 Thurman 和 Malcolm 的方法^[15],采用 Amberlite XAD-7HP 大孔树脂(罗门哈斯,上海)进行 NOM 分离,使用前用 0.1 mol/L NaOH 浸洗,并在索氏提取器中分别采用甲醇、乙醚、丙酮和甲醇洗提 12 h,最后储存在甲醇溶液中. 分离前,将 XAD-7HP 大孔树脂装入全玻璃分离柱中,用大量蒸馏水冲洗,再分别使用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 交替冲洗 3 次,最后用蒸馏水冲净,用浓盐酸将浓缩的 NOM 调节至 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(Hydrophobic, 简称 HyO),而流经大孔树脂的部分为 NOM 的亲水部分(Hydrophilic, 简称 HyI). 憎水部分采用 0.1 mol/L 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(EYELA, 日本)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(Humic Acid, HA),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(Fulvic Acid, FA),在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步浓缩,并在真空干燥箱中干燥成粉末,天然有机物的亲水部分也采用同样的方法得到粉末,分离流程详见图 2. 实验中所用的商用腐殖酸(Commercial Humic Acid, CHA)为上海恒信试剂有限公司生产.

1.2 天然有机物的表征方法

1.2.1 溶解性有机碳 DOC 测定

DOC 测定采用日本岛津公司生产的 TOC-VCPN 型总有机碳分析仪, NOM 及其分离组分以及商用腐殖酸的含量均以 TOC 来表征.

1.2.2 官能团滴定

将 NOM 及其各分离组分以及商用腐殖酸(CHA)配制相同浓度的 100 mL 溶液,采用 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. 滴定之前,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,以防止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 0.05 mL 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.

1.2.3 分子量分布

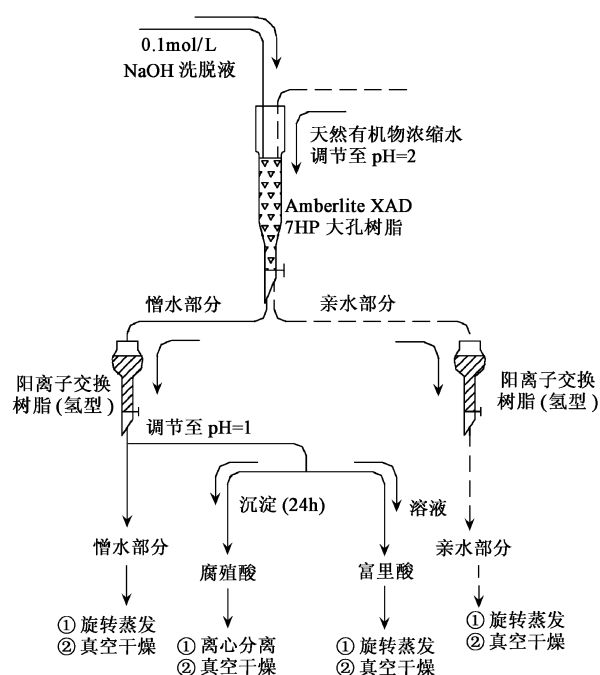


图2 天然有机物的分离工艺流程

Fig.2 The fractionation scheme of NOM

分子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、凝胶色谱柱等部件构成。采用的标准物质为聚苯乙烯磺酸钠盐 PSS (分子量分别为 17 000、4 300 和 2 400),流动相采用磷酸盐缓冲溶液 (1.39 g/L Na_2HPO_4 + 0.73 g/L KH_2PO_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,流动相使用前由超声波进行脱气,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 0.5 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。

1.2.4 紫外吸光度

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,将原水和同浓度水样置于 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。

1.2.5 红外扫描

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

1.2.6 ^1H 核磁共振

测定所用核磁共振仪为 av300 (Bruker),将 NOM 及其各分离组分以及商用腐殖酸 (CHA) 的粉末样品 100 mg 置于 2 mL 微量离心管中,加入 1 mL 氘代水 (D_2O),并加入几滴 10 % 氘代钠 (NaOD) 以使样品充分溶解,进而进行离心分离,用微量注射器吸取上清液转入核磁共振测定仪测定管中进行测定。由于反渗透技术进行天然有机物浓缩时,同时会将无机盐分进行浓缩,因此测定前适当地脱盐是非常有必要的。

2 结果与讨论

2.1 松花江水中 NOM 的组成分布

曾有研究指出 NOM 各组分的溶解性有机碳含量,是以富里酸、亲水酸、腐殖酸逐次递减的^[1],本实验结果如图 3 所示,松花江水中 NOM 以憎水部分为主,占据总溶解性有机碳含量的 64 %,亲水部分含量为 18 %,同时, XAD 大孔树脂分离会造成 18 % 溶解性有机碳的损失,憎水部分包含着腐殖酸和富里酸在内的 2 部分物质,分别占据总溶解性有机碳含量的 27 % 和 37 %。因此,松花江水中 NOM 各组份的溶解性有机碳含量以富里酸、腐殖酸、亲水部分逐渐递减,与文献报道存在一定的差别,说明了不同水源中 NOM 的组成情况有所不同。

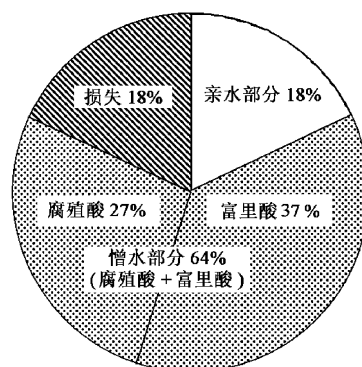


图3 松花江水中天然有机物组成

Fig.3 Composition of NOM in Songhua River

2.2 松花江水中 NOM 的光谱分析结果

2.2.1 紫外光谱分析

NOM 及其各分离组分、商用腐殖酸 (CHA) 以及国际腐殖酸协会的标准腐殖酸 (SRHA) 和富里酸 (SRFA) 的 SUVA 值和 E_4/E_6 值列于表 2 中。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,从表 2 可以看出,标准

腐殖酸(SRHA)和富里酸(SRFA)与松花江水中的腐殖酸(HA)和富里酸(FA)相比,具有较高的芳香性,主要是因为进行标准腐殖酸和富里酸提取时选用的水源为美国 Suwannee River,该水源具有色度高、DOC 含量高的特点,而松花江水源 DOC 普遍低于 10 mg/L,色度也较低,因此 SUVA 值处于 1 和 2 之间,并以腐殖酸(近似等于憎水酸、天然有机物和原水)、富里酸、亲水酸逐渐递减,与许多文献报道结

果一致,同时,商用腐殖酸的 SUVA 值也很高,这与其来源于泥煤有很大的关系,该结果说明,NOM 的芳香性取决于 NOM 的来源.有报道指出, E_4/E_6 值可以从某种程度上反映出 NOM 的腐殖化程度^[18],但许多研究结果和本文的结论都表明, E_4/E_6 与芳香度之间缺乏必然的联系,富里酸 FA、SRFA 和商用腐殖酸 CHA 具有较高的 E_4/E_6 比值,松花江水中其他各组分的 E_4/E_6 值则较低.

表 2 NOM 及其各组分及商用腐殖酸的 SUVA 值和 E_4/E_6 值
Table 2 The SUVA and E_4/E_6 value of isolated NOM and CHA

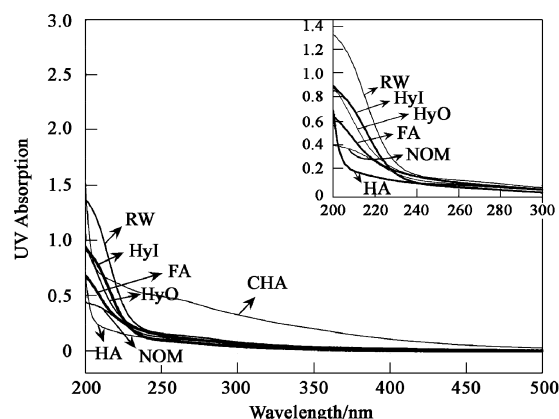
测定指标	SRFA ¹⁾	SRHA ¹⁾	原水	NOM	亲水	憎水	富里酸	腐殖酸	商用腐殖酸
SUVA	3.67 ^[16]	4.90 ^[16]	1.94	1.99	1.10	1.91	1.71	1.93	4.17
E_4/E_6	20.7 ^[18]	—	—	5.14	6.5	6.25	13.39	6.38	12.46

1) SRFA 和 SRHA 分别为 IHSS 国际腐殖酸协会的标准富里酸和腐殖酸

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.从图 4 中看出,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”,波长大于 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.根据有关研究报道^[19], UV_{253} 与 UV_{203} 的比值可以反映出芳环的取代程度,本实验结果表明,羰基、羧基、羟基、酯类对芳环的取代程度以亲水部分、憎水部分、腐殖酸、富里酸、NOM 逐渐增强.

具体的官能团相对应,而 1 300 ~ 800 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,又称作指纹区.由于 NOM 结构复杂,官能团之间又相互干扰,难以对其结构定性,而通常进行指纹识别.

如图 5 所示,从指纹区出峰情况可以看出,不同来源的 NOM 及其各分离组分的指纹区以 HyO 和 FA 出峰较多,在 1 470 ~ 1 430 cm^{-1} 、895 ~ 885 cm^{-1} 、665 ~ 625 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,而 NOM 分别具有较弱的 C—H 面内弯曲振动、强较的 =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.综合特征区的出峰情况来看,3 000 ~ 2 800 cm^{-1} 范围内的饱和 ν_{C-H} 吸收,以 HyO、FA 的吸收最为明显.1 680 ~ 1 620 cm^{-1} 范围内的 $\nu_{C=C}$ 吸收,呈现出 NOM = CHA > HA > HyI 的递减趋势,其中 HA 和 HyI 出峰最为明显,可能由于官能团之间的干扰,HyO 和 FA 在此区域无吸收峰.以上说明了 HA 和 CHA 具有较高的不饱和性,NOM 和 HyI 次之,HyO 和 FA 中饱和烃含量较多.特征区的其它出峰情况如下:所有样品在 3 500 ~ 3 400 cm^{-1} 范围内都有强烈的 ν_{N-H} 吸收;HyO 和 FA 在 1 630 ~ 1 575 cm^{-1} 范围内有 $\nu_{N=N}$ 吸收;HA 在 3 650 ~ 3 590 cm^{-1} 范围内有 ν_{O-H} 吸收;CHA 在 1 725 ~ 1 700 cm^{-1} 范围内有 $\nu_{C=O}$ 吸收,推测 CHA 含有较多的羧基官能团.

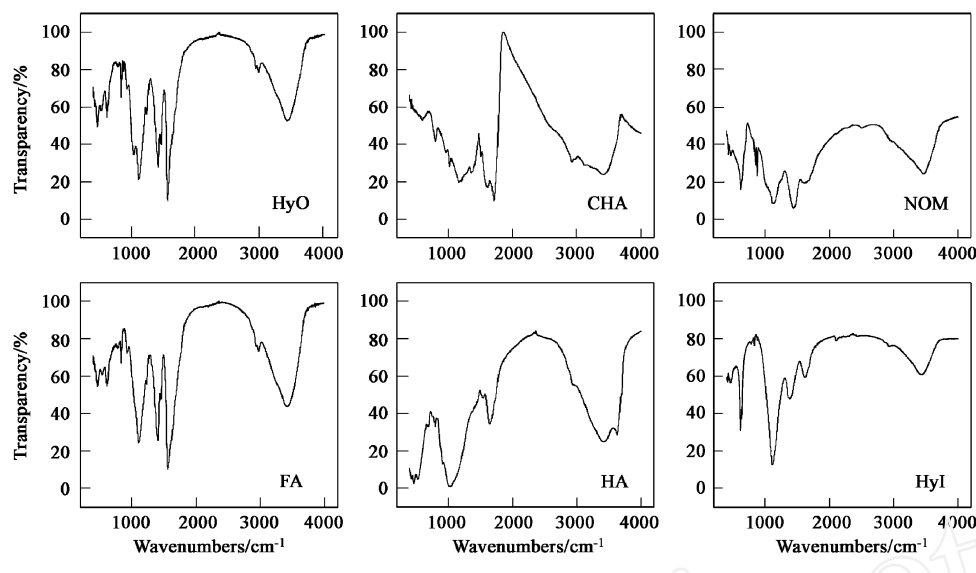


RW:原水;HyI:亲水部分;HyO:憎水部分;FA:富里酸;
HA:腐殖酸;NOM:天然有机物;CHA:商用腐殖酸

图 4 原水、不同来源的 NOM 及其各分离组分的紫外扫描曲线
Fig. 4 UV Spectra of raw water, isolated NOM and CHA

2.2.2 红外光谱分析

红外光谱中 4 000 ~ 1 300 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



HyI:亲水部分;HyO:憎水部分;FA:富里酸;HA:腐殖酸;NOM:天然有机物;CHA:商用腐殖酸

图5 不同来源的 NOM 及其各分离组分的红外扫描结果

Fig. 5 FTIR Spectra of isolated NOM and CHA

2.3 松花江水中天然有机物的分子量分布

采用分子量分别为 17 000、4 300 和 2 400 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量 M_w 和数量平均分子量 M_n 。根据文献^[17]报道,在进行积分计算时,低分子量和高分子量的取值分别为最大峰值的 2%和 1%,以减少实验的系统误差。如图 6 中所示,松花江水中 NOM 与商用腐殖酸 CHA 的分子量分布相比,均在保留时间为 5 min 和 6 min 附近出现 2 个尖峰,但前者分布范围较窄,积分结果表明,松花江水中 NOM 及其分离组分的分子量以 HyI、HA、HyO、NOM、FA 依次递减,CHA 最低,与以往报道亲水部分分子量较小存在差异。在保留时间 3 min 至 4.5 min 这段范围内,尽管紫外吸收峰高非常小,但对于重均、数均分子量的贡献非常大,说明了水中紫外吸收较弱的有机部分对分子量的贡献较大,与标准物质相比,富里酸 FA 的 M_w 和 M_n 高于标准富里酸 SRFA 的 2 170 和 1 260^[11],松花江原水的分子量也高于 Suwannee River 原水的 2 190 和 1 330^[18],也从另一个角度说明了芳香性低、紫外吸收弱的有机部分对分子量贡献较大,HyI 部分含有较多弱紫外吸收的有机物。分散度 M_w/M_n 则以 HA、HyI、NOM、HyO、FA、CHA 递减。

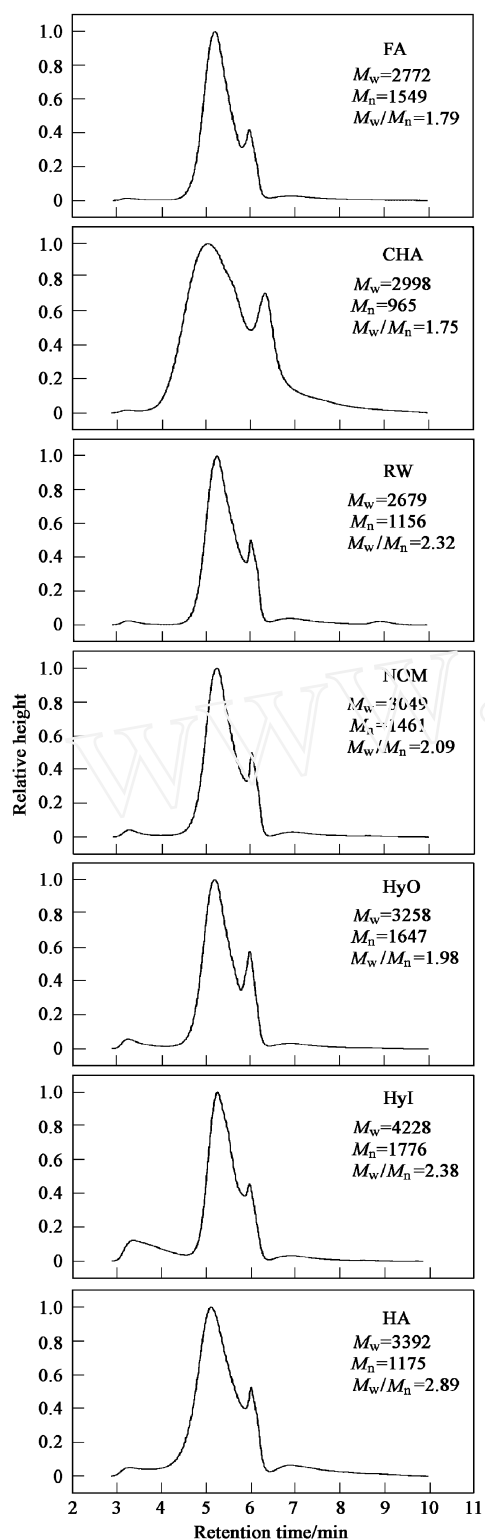
2.4 松花江水中天然有机物的官能团滴定

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,所有官能团在滴定起点 pH3 处均不发生电离,通常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 NaOH 的 2 倍^[13]。表 3 所列为不同来源的 NOM 及其各分离组分的总酸度、羧基官能团和酚羟基官能团含量计算结果,与文献报道的 9.0 ~ 11.6 meq/g^[13]和 11.8 meq/g^[16]相比,结果较为接近。总酸度大小为 HyI > HA > FA > NOM > CHA > HyO,羧酸含量为 CHA > HyI > HyO > NOM > FA > HA,从图 7 所示官能团滴定曲线中,也可以分析出同样的结果。

2.5 ^1H NMR 核磁共振结果

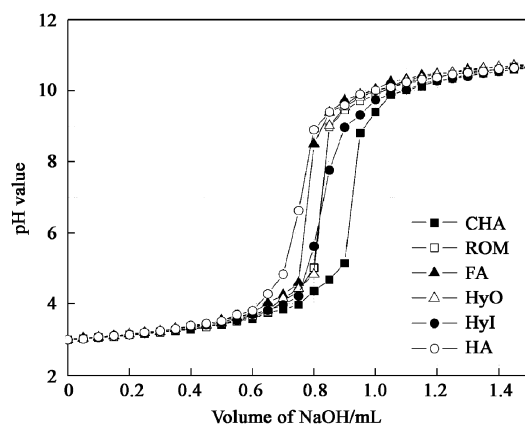
如图 8 所示,单纯氘代试剂在核磁共振仪上的出峰位置为化学位移 4.95×10^{-6} 处,不同来源 NOM 及其各分离组分核磁共振谱图的特点是峰形较宽,部分为难以辨识的峰丘和突起,很大程度上代表了 NOM 复杂的混合特性,只有部分较强烈的出峰信号能够对一些官能团结构予以表征,因此,核磁共振测定有助于对 NOM 进行指纹识别。根据文献^[13]报道,将核磁共振谱图按照化学位移划分为 4 个区域: $0 \sim 1.6 \times 10^{-6}$, $1.5 \sim 3.2 \times 10^{-6}$, $3.2 \sim 4.3 \times 10^{-6}$ 和 $6 \sim 8.5 \times 10^{-6}$,分别代表了脂肪烃上的质子和芳香环上的质子。 $0 \sim 1.6 \times 10^{-6}$ 对应着甲基和亚甲基脂肪族物质; $1.5 \sim 3.2 \times 10^{-6}$ 对应着与芳香



HyI:亲水部分;HyO:憎水部分;FA:富里酸;HA:腐殖酸;RW:原水;NOM:天然有机物;CHA:商用腐殖酸

图6 原水、不同来源的 NOM 及其各分离组分的分子量分布

Fig. 6 Molecular weight distribution of raw water, isolated NOM and CHA



HyI:亲水部分;HyO:憎水部分;FA:富里酸;

HA:腐殖酸;NOM:天然有机物;CHA:商用腐殖酸

图7 不同来源的 NOM 及其各分离组分的官能团滴定曲线

Fig. 7 Potentiometric titration curve of isolated NOM and CHA

表3 NOM 及其各分离组分以及商用腐殖酸的总酸度、羧酸以及酚羟基官能团含量/ meq g⁻¹

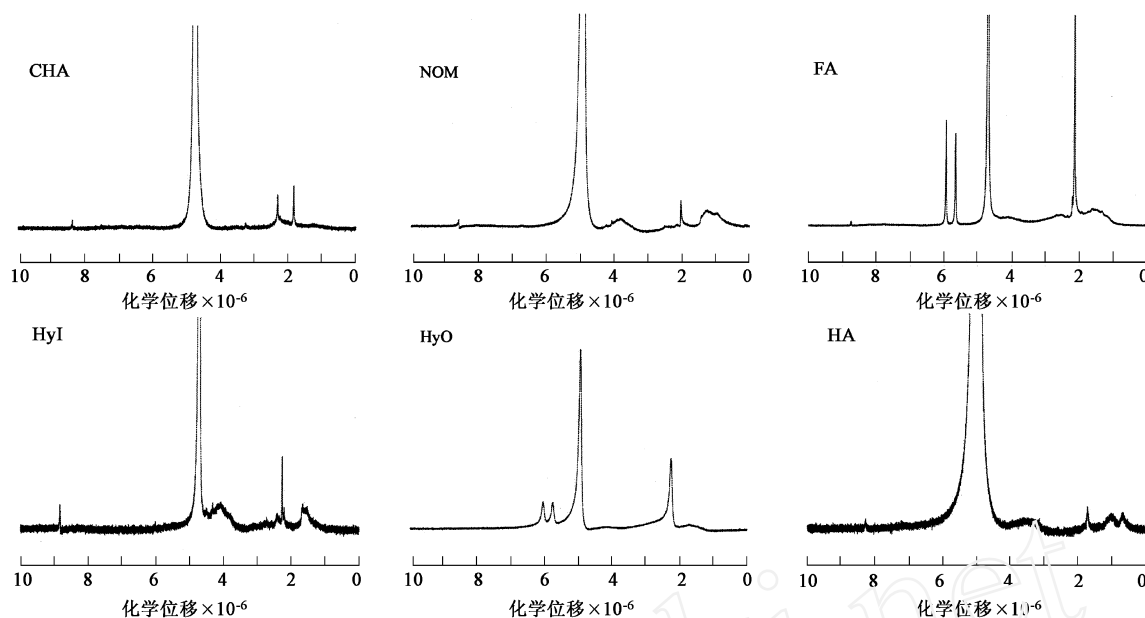
Table 3 The total organic acidity, carboxylic and phenolic acidity of isolated NOM and CHA / meq g⁻¹

官能团含量	NOM	亲水部分	憎水部分	富里酸	腐殖酸	商用腐殖酸
总酸度	10.74	12.15	9.84	10.87	11.09	10.71
羧酸含量	5.42	5.61	5.48	5.15	5.09	6.07
酚羟基官能团	5.32	6.54	4.36	5.72	6.0	4.64

环相邻 α 位上甲基和亚甲基的质子,以及与羰基、羧酸、酯类或氨基酸相邻 α 位碳原子上的质子; $3.2 \sim 4.3 \times 10^{-6}$ 对应着羟基、酯类、醚类碳原子上的质子,以及与氧原子或氮原子直接键合的甲基、亚甲基上的质子; $6 \sim 8.5 \times 10^{-6}$ 对应着包括苯醌、苯酚和含有氧原子的杂化芳香环在内的芳环上的质子。NOM谱图中3个脂肪烃区域均有明显的突起,可见其溶解性有机物构成以脂肪烃为主;HyI部分和HyO部分相比,前者脂肪烃含量较高,HyO部分在 $5.5 \sim 6.5 \times 10^{-6}$ 处的出峰证实了芳香烃物质的存在,但溶解性有机物构成仍以脂肪烃为主;FA和HA的有机物构成也以脂肪烃为主,尽管从FA谱图中可以看出明显的芳香性有机物。脂肪族与芳香性有机物的质子比以 $FA < HyO < HA < HyI < NOM$ 的顺序增加,CHA的SUVA值与其核磁共振谱图并未表现出明显的相关性。

3 结论

本文以松花江原水为例,将反渗透浓缩提取技术与XAD树脂吸附分离技术结合起来,进行了水中



HyI:亲水部分; HyO:憎水部分; FA:富里酸; HA:腐殖酸; NOM:天然有机物; CHA:商用腐殖酸

图8 不同来源的 NOM 及其各分离组分的¹H NMR 共振谱图

Fig. 8 ¹H NMR spectra of isolated NOM and CHA

NOM 的浓缩和分离,结果表明,反渗透技术是一种高效的 NOM 提取分离技术,回收率高达 90 %。采用 XAD 树脂分离得到的憎水、亲水、腐殖酸、富里酸 4 个部分,其 DOC 组成情况为:富里酸 > 腐殖酸 > 亲水部分。紫外吸光度结果表明,各组分的芳香性为: NOM > 腐殖酸 > 憎水部分 > 富里酸 > 亲水部分,同时, E_4/E_6 与芳香性之间缺乏必然的联系;红外光谱结果表明,腐殖酸和商用腐殖酸具有较高的不饱和性, NOM 和亲水部分次之,憎水部分和富里酸中饱和烃含量最多;液相凝胶色谱结果表明,紫外吸收较弱的有机部分对 NOM 分子量的贡献较大;官能团滴定结果表明, NOM 及其分离组分的总酸度为 9.84 ~ 12.15 meq/g,羧酸含量为 CHA > 亲水 > 憎水 > NOM > 富里酸 > 腐殖酸;¹H NMR 核磁共振结果表明, NOM 及其各分离组分的溶解性有机物构成以脂肪烃为主。

参考文献:

- [1] Aiken G, Cotsaris E. Soil and Hydrology: their effect on NOM [J]. JAWWA, 1995, (1): 35 ~ 45.
- [2] Widrig D L, Gray K A, McAuliffe K S. Removal of Algal-derived organic material by preozonation and coagulation: monitoring changes of organic quality by pyrolysis-GC-MS[J]. Wat. Res., 1996, 30(11): 2621 ~ 2632.
- [3] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids [J]. Envir. Sci. Technol., 1986, 20(5): 502 ~ 508.
- [4] Christensen J B, Christensen T H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater[J]. Wat. Res., 2000, 34(15): 3743 ~ 3754.
- [5] Hundt T R, O'Melia C R. Aluminum-Fulvic acid interactions: mechanisms and applications[J]. JAWWA, 1988, (4): 176 ~ 186.
- [6] Lin C F, Lin T Y, Hao O J. Effects of humic substance characteristics on UF performance[J]. Wat. Res., 2000, 34(4): 1097 ~ 1106.
- [7] Whitea D M, Garlandb D S, Narrrb J, et al. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies [J]. Wat. Res., 2003, 37: 939 ~ 947.
- [8] Hem L J, Efraim H. Assimilable Organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter [J]. Wat. Res., 2001, 35(4): 1106 ~ 1110.
- [9] Serkiz S M, Perdue E M. Isolation of Dissolved Organic Matter from the Suwannee River using Reverse Osmosis [J]. Wat. Res., 1990, 24(7): 911 ~ 916.
- [10] Sun L, Perdue E M, McCarthy J F. Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters[J]. Wat. Res., 1995, 29(6): 1471 ~ 1477.
- [11] Maurice P A, Pullin M J, Cabaniss S E, et al. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates[J]. Wat. Res., 2002, 36: 2357 ~ 2371.
- [12] Carroll T, King S, Gray S R, et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment

- [J]. Wat. Res. , 2000 , 34(11) : 2861 ~ 2868.
- [13] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. Wat. Res. , 2001 , 35(4) : 985 ~ 996.
- [14] Gessing E T, Egeberg P K, Håkedal J. Natural organic matter in drinking water-the "NOM-typing project", background and basic characteristics of original water samples and NOM isolates[J]. Environmental International, 1999, 25(2/3) : 145 ~ 159.
- [15] Thurman E M, Malcom R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. Envir. Sci. Technol. , 1981, 15(4) : 463 ~ 466.
- [16] Abbt-Braun G, Frimmel F H, Schulten H R. Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/ mass spectrometry[J]. Wat. Res. , 1989, 23(12) : 1579 ~ 1591.
- [17] 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]. Wat. Res. , 2000, 34(14) : 3505 ~ 3514.
- [18] Chin Y P, Alken G, O 'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Environ. Sci. Technol. , 1994, 28(11) : 1853 ~ 1858.
- [19] Korshin G V, Li C W, Benjamin M M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory[J]. Wat. Res. , 1997, 31(7) : 1787 ~ 1785.

欢迎订阅 2006 年《工业水处理》杂志(月刊)

《工业水处理》1981 年创刊,是经国家科委和国家新闻出版署批准,由天津化工研究设计院主办的专业性科技刊物.专门报道国内外循环冷却水、锅炉水、工艺用水及工业废水的水处理技术动态、科研成果、实践经验及科学管理等内容,设有专论与综述、试验研究、分析与监测、经验交流、水处理工程、计算机应用、科学管理等栏目.涵盖领域广阔、内容丰富、理论严谨、信息反应快捷,是反映当代水处理技术面貌的权威性杂志,深受水处理工作者的喜爱.适于从事工业水处理领域科研、设计、生产、教学等工作的单位及个人订阅.

《工业水处理》曾获部科技信息二等奖,连续多年被评为优秀期刊,并被中国期刊方阵、中国科技论文统计源期刊、中国科学文献数据库、中国科技期刊光盘版、中国化学文献数据库、中国化工文摘、美国化学文摘、俄罗斯《文摘杂志》、美国剑桥科学文摘等收录.

《工业水处理》具有广告经营资格,二十几年来为国内外同行提供了大量的产品信息,是企业树立形象、开拓市场的理想窗口.

《工业水处理》为月刊,大 16 开,为扩大信息刊载量,本刊 2006 年将扩版至 96 页.

《工业水处理》国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,错过征订期的读者可与本编辑部直接联系,办理补订手续.

邮发代号:6-61 国外代号:4515MO

每册定价:10 元 全年价:120 元

地址:天津市丁字沽三号路 85 号 邮编:300131

电话:022-26678212 26512112 传真:022-26512112 26678212

E-mail: iwt@iwt.cn http://www.iwt.cn