

# 腐殖酸特性及其对三卤甲烷形成的影响

张永吉<sup>1</sup>, 武道吉<sup>2</sup>, 周玲玲<sup>2</sup>, 何文杰<sup>3</sup>, 韩宏大<sup>3</sup>, 李圭白<sup>4</sup>

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 山东建筑工程学院 环境工程系, 山东 济南 250014; 3. 天津自来水集团公司, 天津 300040; 4. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 以提取腐殖酸和商品腐殖酸为对象,研究了不同腐殖酸对加氯消毒后三卤甲烷生成量的影响,并对腐殖酸特性进行了分析。结果表明,伊春腐殖酸比松花江腐殖酸和商品腐殖酸具有更高的三卤甲烷生成量、生成速度和更高的卤代活性。松花江腐殖酸和商品腐殖酸中的芳香结构、不饱和双键的分子较少,分子质量较大,而伊春腐殖酸中芳香结构和不饱和双键的分子较多,分子质量较低。小分子质量和含不饱和双键的有机物通常是消毒副产物的主要前体物,因而伊春腐殖酸加氯消毒后的三卤甲烷生成量比松花江腐殖酸和商品腐殖酸高。

**关键词:** 提取腐殖酸; 商品腐殖酸; 消毒副产物; 三卤甲烷

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2005)01-0014-04

## Characteristics of Humic Acid and Its Influence on Trihalomethane Formation

ZHANG Yong-ji<sup>1</sup>, WU Dao-ji<sup>2</sup>, ZHOU Ling-ling<sup>2</sup>, HE Wen-jie<sup>3</sup>,  
HAN Hong-da<sup>3</sup>, LI Gui-bai<sup>4</sup>

(1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Dept. of Environmental Engineering, Shandong Institute of Architectural Engineering, Jinan 250014, China; 3. Tianjin Water Supply Group Co., Tianjin 300040, China; 4. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The influence of extracted and commercial humic acid on trihalomethane formation was studied, and the characteristics of humic acid were analyzed. The result shows that the humic acid extracted in Yichun produces more trihalomethane with higher formation rate and higher halogenated activity, as compared with the humic acid extracted in Songhuajiang and commercial humic acid. The Songhuajiang and commercial humic acid have less aromatic structure and unsaturated double bond, with larger molecular weight, while the Yichun humic acid is to the contrary. The organics with small molecular weight and unsaturated double bond content are always the main precursors of disinfection by-product, which leads to the higher trihalomethane formation with the Yichun humic acid than the Songhuajiang and commercial humic acid after chlorine disinfection.

**Key words:** extracted humic acid; commercial humic acid; disinfection by-product; triha-

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002A601140)

lomethane

众多研究结果表明,腐殖酸的结构对其在消毒过程中的三卤甲烷 (THMs) 形成有着重要的影响<sup>[1,2]</sup>,因此从腐殖酸的特性入手,研究其对消毒过程的影响具有重要的现实意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 腐殖酸的提取

水样分别取自黑龙江伊春市某河和松花江。腐殖酸的提取过程如 Thurman 所述<sup>[2]</sup>。

原水先经 1  $\mu\text{m}$  玻璃砂芯漏斗过滤后,再经 0.45  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤,然后用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 值至 2 后通过 XAD-8 树脂柱。将 XAD-8 树脂柱用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液洗脱,将洗脱液 pH 调节到 2 后,再通过另一个 XAD-8 树脂柱富集,用 NaOH 洗脱,将洗脱液 pH 调节至 1,静沉 24 h 后离心分离,倾去上清液,余下部分用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶解,经真空干燥后得到水中腐殖酸粗制品。

### 1.2 水样的配制

3 种水样分别由商品腐殖酸、伊春腐殖酸和松花江腐殖酸配制而成,命名为  $\text{HA}_{\text{商品}}$ 、 $\text{HA}_{\text{伊春}}$  和  $\text{HA}_{\text{松花江}}$ ,DOC 浓度为  $(6 \pm 0.02)$  mg/L,用盐酸调节 pH 到 7。具体水质情况如表 1 所示。

表 1 水样的水质

Tab.1 Water sample's quality

水样	色度/ 倍	DOC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{UV}_{254}/$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{SUVA}/$ ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$E_4/E_6$
$\text{HA}_{\text{商品}}$	100	6.03	0.320	5.31	4.38
$\text{HA}_{\text{伊春}}$	45	6.00	0.169	2.82	3.21
$\text{HA}_{\text{松花江}}$	60	5.98	0.247	4.13	4.5

### 1.3 试验仪器与方法

商品腐殖酸为天津化学试剂二厂生产;XAD 树脂为美国 Amberlite XAD-8 吸附树脂;DOC 采用 Shimadzu CPN 型 TOC 分析仪测定; $\text{UV}_{254}$  及  $E_4/E_6$  值采用 Shimadzu UV-2550 型紫外可见光分光光度计测定;色度采用标准铂钴比色法测定;荧光分析采用 Shimadzu 型荧光分析仪,其测定方法见文献<sup>[3]</sup>;余氯量采用邻联甲苯胺比色法 (DPD) 测定<sup>[4]</sup>;三卤甲烷生成量采用液-液萃取法测定,步骤及色谱条件如下:取 100 mL 水样放入磨口容量瓶中。称 11.7 g 分析纯 NaOH 和 68.1 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶于 1 L 蒸馏水中

形成缓冲溶液,取 5 mL 该缓冲溶液加入 100 mL 水样中。向水样中加入 NaClO 溶液,使水中氯投量为 10 mg/L。加盖后将水样放入  $(20 \pm 0.5)$   $^{\circ}\text{C}$  的生化培养箱中,在避光条件下放置 24 h,测定其余氯  $> 1$  mg/L 即可。用抗坏血酸中止反应,在已中止反应的水样中加入 0.5 mL 正己烷和 0.5 mL 乙醚,剧烈振荡 2 min 后静止,待两相分层后用微量进样器抽取 0.5  $\mu\text{L}$  有机相注入气相色谱仪。色谱条件为:ECD 检测室温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,进样口温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ ,色谱柱为石英毛细管柱,载气为高纯氮气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三卤甲烷生成量的变化

图 1 是水样加氯消毒后三卤甲烷生成量随时间的变化情况。可以看出,对应不同的反应时间, $\text{HA}_{\text{商品}}$  和  $\text{HA}_{\text{松花江}}$  的三卤甲烷生成量相差不大,而  $\text{HA}_{\text{伊春}}$  的三卤甲烷生成量要远高于  $\text{HA}_{\text{商品}}$  和  $\text{HA}_{\text{松花江}}$ ,并且随着反应时间的延长,这种差别越加明显。曲线的斜率可以反映出三卤甲烷的生成速度,对应不同反应时间, $\text{HA}_{\text{伊春}}$  曲线的斜率都要大于另外两条曲线的斜率,说明  $\text{HA}_{\text{伊春}}$  的三卤甲烷生成速度远远高于  $\text{HA}_{\text{商品}}$  和  $\text{HA}_{\text{松花江}}$ 。

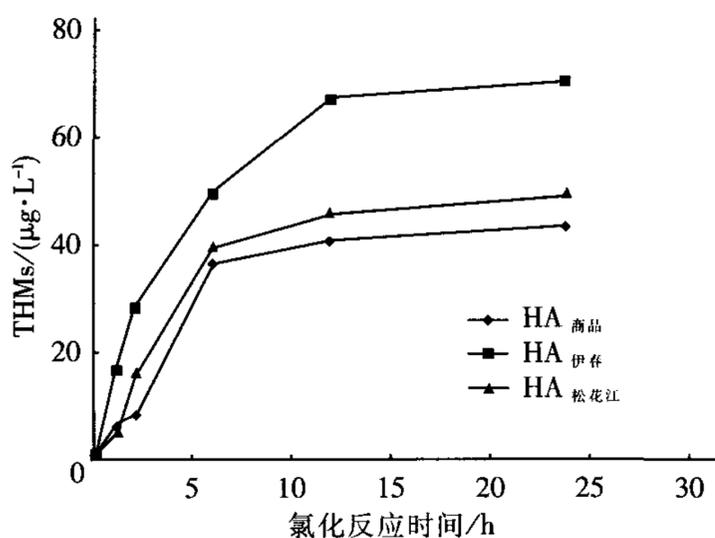


图 1 三卤甲烷生成量的变化

Fig.1 Variation of trihalomethane yield with time

### 2.2 腐殖酸浓度对三卤甲烷生成量的影响

图 2 是腐殖酸浓度对三卤甲烷生成量的影响情况。可以看出,随着腐殖酸浓度的增加,3 种水样的三卤甲烷生成量也不断增加,其中  $\text{HA}_{\text{伊春}}$  的增幅最大,其次是  $\text{HA}_{\text{松花江}}$  和  $\text{HA}_{\text{商品}}$ 。3 种水样之间的三卤甲烷生成量差异也随着腐殖酸浓度的增加而增大,

如腐殖酸浓度为 3 mg/L 时,  $HA_{伊春}$  与  $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$  相差 10  $\mu\text{g/L}$  和 15.2  $\mu\text{g/L}$ , 而当腐殖酸浓度为 7 mg/L 时, 相差达 30.1  $\mu\text{g/L}$  和 46.1  $\mu\text{g/L}$ 。

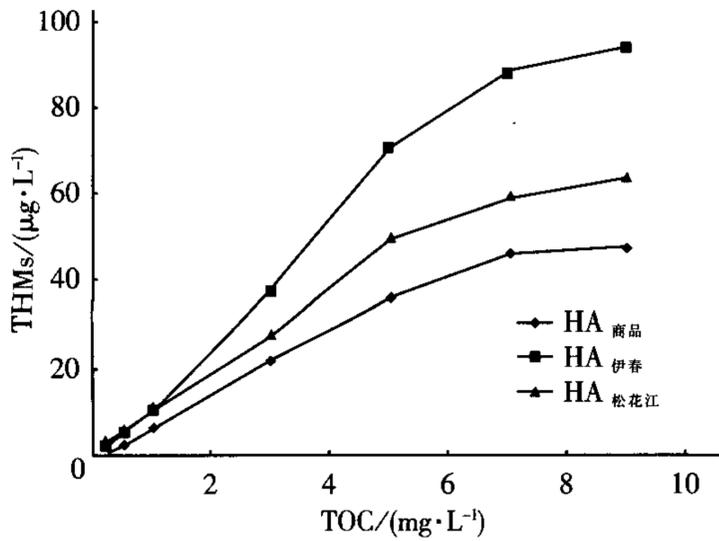


图 2 腐殖酸浓度对 THMs 生成量的影响

Fig. 2 Effect of humic acid concentration on THMs yield

### 2.3 余氯的变化

余氯的变化可以在一定程度上反映出水中有机物和氯反应生成三卤甲烷的情况, 因此考察了三种水样的余氯量随时间的变化情况(见图 3)。可以看出, 3 种水样对氯的消耗情况是不同的,  $HA_{伊春}$  的耗氯量远高于  $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$ 。从曲线的斜率来看,  $HA_{伊春}$  与氯反应的速度也明显高于另外两种腐殖酸, 说明  $HA_{伊春}$  中含有更多易于与氯反应的有机物或反应活性基团。

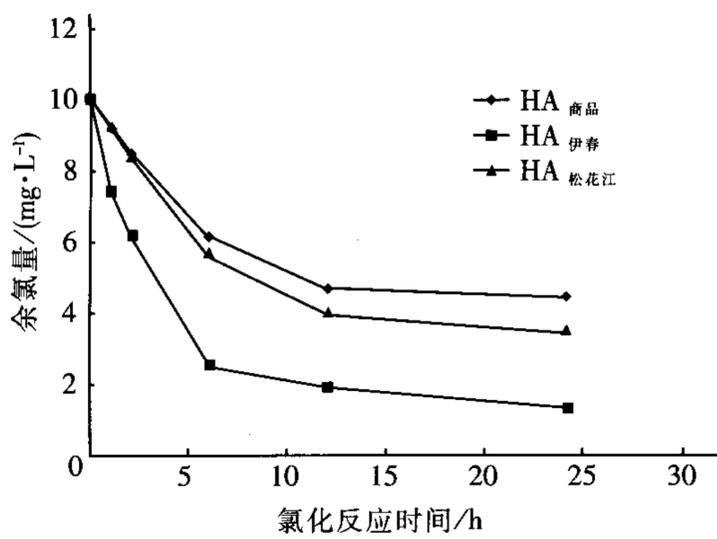


图 3 余氯随时间的变化

Fig. 3 Variation of residue chlorine with time

### 2.4 不同水样的卤代活性

图 4 考察了三种水样的卤代活性。可以看出,  $HA_{伊春}$  具有较高的卤代活性, 而  $HA_{松花江}$  和  $HA_{商品}$  的卤代活性相对较低。结合前面的试验结果可以推测,  $HA_{伊春}$  中的有机物更易于与氯反应生成三卤甲烷, 从而使其具有较高的卤代活性。

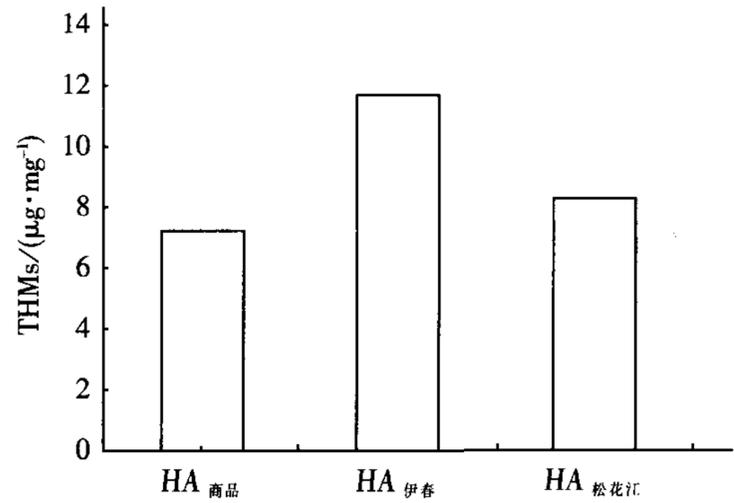


图 4 三种水样的卤代活性比较

Fig. 4 Comparison of halogenation activity of three water samples

### 2.5 水样的水质特性

从水样的水质情况可以看出,  $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$  的色度、SUVA、 $E_4/E_6$  值和  $UV_{254}$  值都比  $HA_{伊春}$  高。根据 Edzwald 等人<sup>[5,6]</sup>的研究结果, 可以推测  $HA_{伊春}$  的主要成分中以小分子质量的亲水性和疏水性有机物的混合物为主, 而  $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$  的腐殖化程度均较高, 含有较多的疏水性有机物。 $E_4/E_6$  ( $A_{465}/A_{656}$ ) 可以反映出水中腐殖酸分子的相对大小, 其比值大, 表示水中腐殖酸具有较小的分子质量, 反之则表示分子质量较大<sup>[7]</sup>。 $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$  的  $E_4/E_6$  值较小, 而  $HA_{伊春}$  的  $E_4/E_6$  值较大, 说明  $HA_{伊春}$  的腐殖化程度较低, 分子质量较小, 而  $HA_{商品}$  和  $HA_{松花江}$  的腐殖化程度较高, 具有较大的分子质量。

荧光光谱的变化可以反映出水中有机物的某种特性<sup>[8]</sup>, 图 5 是 3 种水样的荧光发射光谱的变化情况。可以看出,  $HA_{伊春}$  的荧光发射光谱的图谱较宽, 峰高较低, 说明水样中具有较多的芳香烃类和含不饱和碳碳双键的有机物; 而  $HA_{松花江}$  和  $HA_{商品}$  的荧光发射光谱图相对较窄, 峰高较高, 说明水样中主要含有较高含量的脂肪烃类有机物。

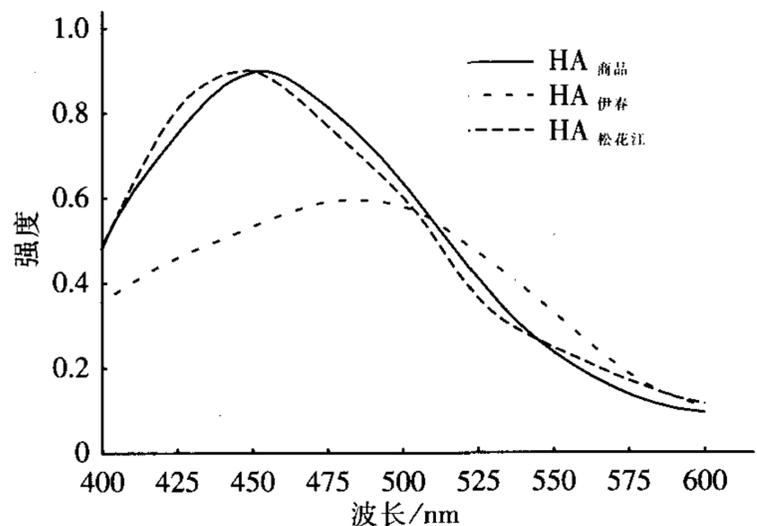


图 5 3 种水样的荧光发射光谱

Fig. 5 Fluorescence emission spectrum of three samples

图6是3种腐殖酸的紫外扫描光谱图。可以看出,HA<sub>伊春</sub>在整个紫外区吸光度都很高,说明HA<sub>伊春</sub>中含有较多的共轭不饱和结构的分子,而HA<sub>松花江</sub>和HA<sub>商品</sub>的紫外吸收曲线十分相似,并且吸光度值均较低,说明该水样中共轭不饱和结构分子相对较少,这与前面的荧光发射光谱所得的结论是一致的。

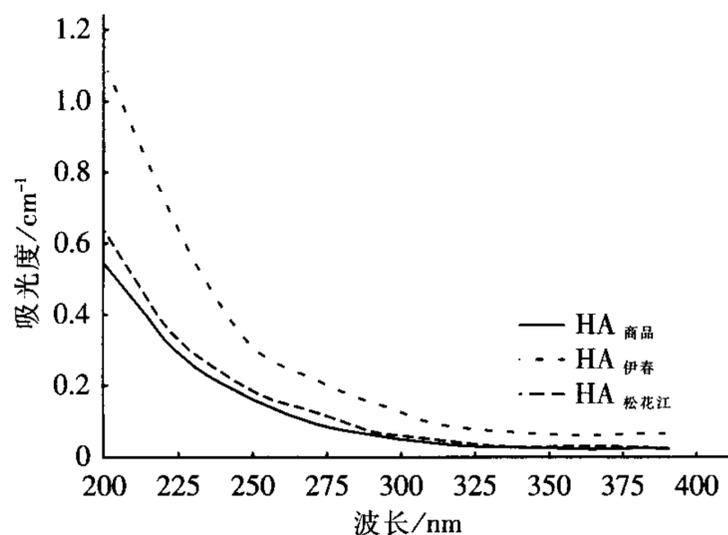


图6 3种水样的紫外扫描光谱

Fig.6 UV scanning spectrum of three samples

通过以上分析可知,HA<sub>松花江</sub>和HA<sub>商品</sub>具有相似的特性,二者的分子质量都较大,芳香结构和不饱和双键的分子较少。而HA<sub>伊春</sub>的亲水性物质含量较高,分子质量较小,碳碳双键和芳香结构的分子较多。正是由于3种腐殖酸的这种差异,使其在加氯消毒过程中的三卤甲烷生成量也不同。因此,在实际水处理过程中,如何有效地去除这部分有机物是控制消毒副产物的关键所在。常规水处理工艺易于去除水中大分子有机物,而对小分子的去除能力有限,开发出易于去除小分子有机物的工艺必将会降低THMs的生成量,从这个意义上来说,在常规处理工艺后增加活性炭滤池,对加氯消毒后三卤甲烷生成量会有一定的控制作用。

### 3 结论

① HA<sub>伊春</sub>的三卤甲烷生成量、生成速度及卤代活性要高于HA<sub>商品</sub>和HA<sub>松花江</sub>。

② 腐殖酸的特性影响加氯消毒过程中三卤甲烷的形成,HA<sub>商品</sub>和HA<sub>松花江</sub>的分子质量较大,碳碳不饱和双键和芳香结构的分子较少,HA<sub>伊春</sub>中主要是一些小分子质量、碳碳不饱和双键含量较高的有机物,这些有机物更容易与氯发生反应生成三卤甲烷,是生成三卤甲烷的主要前体物质,从而使HA<sub>伊春</sub>的三卤甲烷生成量高于另外两种腐殖酸。

### 参考文献:

- [1] Langvik V A. Formation of mutagenic organic by-products and Aox by chlorination of fractions of humic water[J]. Wat Res, 1994, 28(3): 553 - 557.
- [2] Thurman Earl M, Malcolm Ronald L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. Envir Sci Tech, 1981, 15(4): 463 - 466.
- [3] Armenter J L I, Cristia J. Pretreatment option for water with high disinfection byproducts formation potential[J]. Water Supply, 1998, 16(1): 543 - 550.
- [4] Standard methods for the examination of water and wastewater[S]. 20<sup>th</sup> ed, APHA/AWWA/WEF, Washington DC, USA, 1998.
- [5] Edzwald James K, Tobiason John E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(9): 63 - 70.
- [6] Becker Edzwald J K, Wattier W C. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors[J]. J AWWA, 1985, 77(4): 122 - 132.
- [7] Maartens A, Swart P, Jacobs E P. Humic membrane foulants in natural brown water: Characterization and removal[J]. Desalination, 1999, 115: 215 - 227.
- [8] Belin C, Croue J P. Characterization of natural organic matter using fluorescence spectroscopy[J]. Proceedings of the natural organic matter workshop, 1996, 9: 18 - 19.

作者简介:张永吉(1974 - ),男,黑龙江哈尔滨人,博士,研究方向为给水处理。

E-mail: zhangyongji@sohu.com

收稿日期:2004 - 09 - 12

### · 会讯 ·

2004年12月15日体现气水反冲滤池配气配水系统技术进步的技术标准《整体浇筑滤板可调式滤头技术规程》在上海通过专家评审。该规程由上海市政工程设计研究院主编,中昌水处理设备有限公司参编。主要内容包括:总则,术语,滤头,模板技术要求,设计规定,施工及验收规定。

(上海市政工程设计研究院 徐彬士  
中昌水处理设备有限公司 丁云鹤 供稿)