

京密引水中不同形态天然有机物的卤代活性*

刘文新** 陶 澍 王永华

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

文 摘 用过滤、XAD-8 和 XAD-4 树脂串联吸附等方法将京密引水中的天然有机物定量分离为悬浮固体、憎水有机物、腐殖酸类化合物。XAD-4 酸和其它亲水有机物。分别对不同形态有机物进行氯化处理, 测定了产物中的挥发性卤代烃。结果表明, 京密引水中天然有机物的主要挥发性氯化产物是氯仿, 此外还生成一溴、二溴氯甲烷及少量溴仿。溶解态腐殖酸类化合物的悬浮固态和悬浮态有机物是生成氯仿的最主要母体。亲水有机物也具有较高卤代活性, 而其它有机成分则表现出相对惰性。

关键词 河水, 氯化, TOC, 形态分析, 氯仿, 卤代烃母体。

迄今为止, 氯化工艺仍然是供水系统中最广泛使用的消毒方法, 并且产生了巨大的社会和经济效益。然而氯的高反应性也带来诸多问题^(1,2)。由于水源水中不可避免地含有各类天然有机物, 在氯化处理过程中都可能同氯等卤族元素发生反应, 而生成各种具致突变作用的挥发或非挥发性卤代烃^(3,4)。一般情况下, 水生腐殖酸类物质占溶解态天然有机物含量的一半左右。模拟实验和现场研究均表明此类有机物是氯化过程中生成的有机卤化产物的最主要母体物质^(5,6)。近年来, 一些研究强调指出, 人们不应只重视腐殖酸这样的主要母体物质, 还要看到其它天然有机物, 如酚酮类化合物、含氮化合物等在氯化过程中卤代的可能性^(7,8)。研究人员已开始尝试利用综合分离技术将天然有机物定量分离成各种有机形态, 并以此为基础进行氯化模拟实验⁽⁹⁾。从氯化工艺前的预处理过程和产物母体物质溯源研究的角度看, 将天然有机物按形态分离并结合氯化研究具有重要的理论与实践意义。

本研究以京密引水为对象, 采用最新的 XAD-8、XAD-4 树脂串联技术将原水分离为按操作方式定义的若干形态, 并对各类组分进行氯化模拟实验, 以探讨河水中不同形态天然有机物的卤代活性, 确定主要的母体物质, 为实际水处

理工程提供基础资料。

1 研究方法

样品于 1993 年 2 月采自京密引水渠新安河桥上游 300m 处。水样经过滤, 树脂吸附等一系列分离步骤后⁽¹⁰⁾得到 5 种成分不同的样品(用 W1 至 W5 标记)。表 1 列举了水样处理过程、主要组成及各自的 TOC 含量。

在本实验条件下, 以形态分离各步骤出水为研究对象进行氯化模拟实验, 用气相色谱仪测定产物中的挥发性有机卤代烃。具体操作程序: 在 100mL 比色管中加入 10mL 水样; 在每个比色管中加入经稀释的 NaClO 水溶液(含有效氯 Cl_2 0.2%) 0.1mL, 水样含有效氯 Cl_2 220mg/L, 加入后立即塞紧密封; 充分摇匀后, 于室温下静置反应 40h; 打开密封的玻璃管塞, 迅速加入 1mL 正戊烷, 并立即塞紧。振荡 3min, 静置, 待液体分层后, 用微量进样器抽取上层正戊烷液体 0.5 μL , 注入气相色谱仪分析。气相色谱仪为日产岛津 GC-9A 型, 检测器为 ECD 型, 使用

收稿日期: 1995-05-17

* 国家自然科学基金和杰出青年基金资助项目

** 现在中国科学院生态环境中心水环境化学国家重点开放实验室工作, 邮编: 100085

表 1 连续分离过程及各步出水的组分和 TOC 含量

No.	处理过程	有机成分	TOC(mgC L)
W1	源水	悬浮态与溶解态有机物	4.3
W2	W1 经 0.45μ 滤膜过滤	溶解态有机物	3.0
W3	W2 经 XAD-8 树脂吸附	溶解态亲水(极性)有机物	2.9
W4	W3 酸化后经 XAD-8 树脂吸附	亲水有机物中非腐植酸组分(含 XAD-4 酸)	1.2
W5	W4 经 XAD-4 树脂吸附	以溶解态亲水中性组分为主	0.7

3. 1m×0.32mmOV-1 玻璃填充柱。利用经过同
样分离步骤的双蒸水作系统空白。挥发性有机卤
代烃的定量计算使用单点校正法,产物定性为标
样法,测定时标样浓度稀释至 19μg/L

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机卤代烃的生成分别对连续分离
过程各步骤出水作模拟氯化,用液-液萃取法富
集反应中生成的挥发性有机卤代烃,以原水样品
W1 为例,其气相色谱图如图 1 所示。

采用标准物定性方法,可以确认第一个峰为
空气峰,第二个峰为溶剂峰,后四个色谱峰依次
为氯仿(HCCl₃)、一溴二氯甲烷(HCCl₂Br)、二溴
一氯甲烷(HCClBr₂)和溴仿(HCBr₃)。根据测试
结果可知,水样氯化生成的挥发性有机卤代烃中
氯仿为最主要产物。一溴、二溴氯甲烷的生成量
次之,大部分水样中没有检测出溴仿。此系列产
物同有关文献报道的结果一致⁽¹¹⁾。关于水生天
然有机物的氯化研究已开展多年,研究者对不同
原水或模拟化合物(主要是腐殖酸类)进行氯化
研究,检测到的有机卤化物类型由于反应机理和
实验条件不同而不尽相同。鉴于挥发性卤代烃含
量较低,在进行 GC 或 GC/MS 分析前需进行样

品预处理,本实验选用液-液萃取法。为提高富集
效率,在保证准确色谱进样量的前提下,加大水
样与正戊烷萃取剂的体积比(10:1)。

在众多的挥发性卤代烃中,氯仿是最常见和
最重要的产物⁽¹²⁾,本次实验结果也证实了这一
点。按照形态分离过程在所使用的定量差减方法
求得各种形态有机物氯化后生成的氯仿量。计算
结果如表 2 所示。

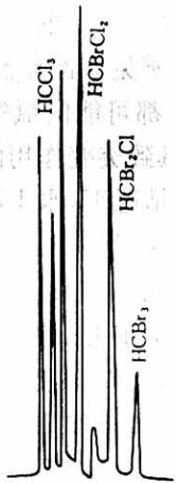


图 1 原水样品的气相色谱图

表 2 不同有机形态氯化反应的氯仿生成量

形态	有机成分	HCCl ₃ (μg/L)	所占比例(%)
固态有机物	悬浮固体中的有机物	6.5	27.2
憎水有机物	非极性憎水烃类	0.1	0.4
腐植酸类	富里酸、胡敏酸	11.8	49.0
XAD-4 酸	溶解态亲水酸为主	3.5	14.6
其它亲水有机物	亲水中性有机物为主	2.1	8.82

由表 2 结果可知,氯仿生成量与不同形态有
机物(母体物质)的关系十分密切。母体物质类型
不同,氯仿生成量大不一样。另外,氯仿生成量与

氯化反应的条件如 pH 值、温度、投氯量等有关。
为使结果具有可比性,实验处理时将所有样品调
至中性,并保持温度、投氯量等条件一致。至于反

应中生成的其它挥发性卤代烃,因受水源水理化性质,特别是水中溴化物含量及存在形式的影响,其生成量波动较大。

2.2 京密引水中各形态有机物卤代活性比较

一般而言,各类水生天然有机物都有可能成为各种卤代烃的母体物质,但不同有机物的卤代活性却大不相同。以主要卤代产物氯仿为例,从表2所列实验结果中不难看出溶解态腐殖酸类和悬浮固态有机物无论是氯仿生成量还是相对贡献比例都占主导地位,两者相对贡献比例之和超过75%。如果仅考虑溶解态有机物(DOC),腐殖酸类化合物无疑是最重要的氯仿母体物质。根据悬浮固态有机物组成的研究^[13],可以预料悬浮固体颗粒中的腐殖酸在氯过程中也起到重要作用。除此之外,由Malcolm最新提出的XAD-4^[14]在氯仿生成量的相对贡献中也占有一定比例。作为其主要组分的溶解态亲水酸很可能是一类重要的氯仿母体物质。就氯仿生成量而言,其它亲水有机成分(包括中性有机物及少量亲水碱性物)和憎水有机物的作用相对较弱,其氯仿生成

量的相对贡献比例也不高。为对比各类有机形态的TOC值同氯仿生成量的关系,将两类结果一并绘于图2。

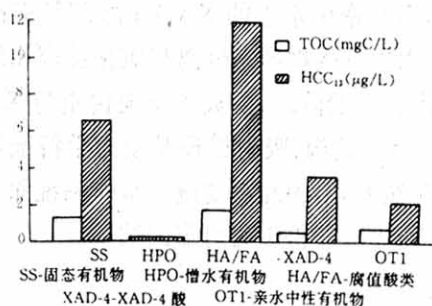


图2 各有机形态的TOC值与氯仿生成量关系

HA/FA: 腐植酸类 XAD-4-XAD-4酸

OTI: 亲水中性有机物

SS: 固态有机物 HPO: 憎水有机物

据图2结果,可通过计算机不同形态有机物单位有机碳所生成的氯仿量来判断它们相对卤代活性的高低,结果见表3。

表3 各形态有机物卤代活性比较

形态	有机成分	HCCl ₃ (μg/L)	TOC(mg/L)	HCCl ₃ /TOC(×103)
固态有机物	悬浮固体中的有机物	6.5	1.3	5.0
憎水有机物	非极性烃类	0.1	0.1	1
腐殖酸类	富里酸、胡敏酸	11.8	1.7	6.9
XAD-4酸	溶解态亲水酸等	3.5	0.5	7.0
其它亲水有机物	亲水中性物为主	2.1	0.7	3.0

由计算结果不难看出,亲水性XAD-4酸和溶解态腐殖酸类物质的卤代活性相对较高。综合两类有机形态在水样中总有机碳含量(TOC)和各自百分比例,可以认为溶解态腐殖酸仍然是最主要的氯仿母体物质,其卤代活性较高,这与许多文献报道的结果是一致的^[15,16]。此外XAD-4酸的作用也不容忽视。根据前文分析,悬浮固态有机物较高的卤代活性很可能表现了其中吸附的腐殖酸的作用。比较而言,憎水有机物的卤代活性值最低,而以亲水中性物为主的其它有机成分的卤代活性也不高,可能主要体现了含氮化合物在氯化过程中的行为^[17]。

2.3 同天津引滦水的比较

陶澍等人对天津引滦水进行过类似的氯化模拟研究^[9]。天津引滦水和京密引水在中等区域尺度下属于同一地理环境,故两者具有可比性。

就不同有机形态的卤代活性而言,京密引水和引滦水中悬浮固态有机物、腐殖酸类和憎水有机物等所体现的整体规律性是一致的。由于采样季节和水质特征等因素的影响,京密引水中悬浮态固体含量较低,导致其氯仿生成量的比例低于水生腐殖酸。但悬浮态有机物和溶解态腐殖酸化合物仍然是两类最主要的氯仿母体物质。另外,综合考虑氯仿生成的贡献比例和TOC百分分布,亲水中性物与憎水有机物在两类水体的氯化反应中均表现出相对惰性。相比之下,XAD-4酸

与强阴离子化合物的卤代活差异较大(前者未包括在引滦水的氯化研究中)。尽管两种形态在主要组成上存在重叠(均以溶解态亲水酸为主),但引滦水中强阴离子化合物在氯化过程中的反应性很弱,而京密引水中的 XAD-4 酸却具有高卤代活性。水生有机物形态分离与氯化反应相结合的研究尚属初始阶段,阴离子交换树脂与 XAD-4 树脂在物理结构、吸附机理及动力学特征等方面存在明显差异,因此需要进一步作系统深入的实验分析,才能获得更为可靠的结果。

3 结论

3.1 京密引水水样经 NaClO 溶液氯化后,用液-液萃取法可检测出氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿等挥发性有机卤代烃,其中氯仿为最主要的产物。

3.2 生成氯仿的主要母体物质是水生溶解态腐殖酸类和悬浮固体有机物。某些溶解态亲水酸也具有较高的卤代活性,而其它有机成分在氯化过程中则表现出相对惰性。

3.3 京密引水与天津引滦水中不同天然有机物的组成及卤代活性大同小异。

参考文献

- 1 RookJJ. Water Treatment Exam, 1974, 23: 234~243
- 2 DowtyBJ, CarlisleDR, LaseterJL. Environ. Sci. and Technol.,

- 1975, 9: 762~766
- 3 OliverBG. Can. Research, 1978, 11: 21~22
- 4 WattsCD, CrathomeB, FieldingM, KillopsSD. Environ. Health-Perspect, 1982, 46: 87~92
- 5 AdinA, KatzhendlerJ, AlkaslassyDandRav-AchaC. Water Research, 1991, 25, 797-805.
- 6 BacklundP. MutagenicityandChlorinatedby-productsin-disinfectedwaters, ABOAKADEMI, ABO1991.
- 7 OnoderaS, YamadaK, YamajiYandishikuraS. J. Chromat., 1984, 288: 91~958 TrebyML, YostRAandMilesCJ. Env. Sci. andTech., 1986, 20: 1117~1122
- 8 陶 澍, 王永华, 刘文新等. 环境科学学报, 1994, 14(1): 19~23
- 9 陶 澍, 邓宝山, 张朝生等. 环境科学, 1993, 14(1): 13~16
- 10 NgWJandChinKK. Adv. WaterEng. Proc. Int. Symp., 1985: 196~203
- 11 NorwoodDL. Diss. Abs. Int. B, 1986, 47(1): 104-108
- 12 HartBT. 水质管理, 水环境中污染物的迁移和归宿, 北京: 中国环境科学出版, 1991
- 13 MalcolmRLandMacCarthyP. Environ. International, 1992, 18: 597~607
- 14 黄君礼, 寇广中, 杨滨生. 环境化学, 1987, 6(5): 14~21
- 15 ScottDBJamesFH. Environ. Sci. andTechnol., 1983, 17(4): 202~211
- 16 祝心如, 戴广茂. 环境化学, 1988, 7(3): 1~8

作者简介

刘文新 男, 1967年9月生。1993年7月北京大学研究生毕业。现任中国科学院生态环境中心水环境化学国家重点开放实验室助理研究员, 主要从事水环境化学研究工作, 发表论文6篇。

Halogenated organics from various fractions of natural organic compounds in water from Jingmi Canal

Liu Wenxin, Tao Shu and Wang Yonghua

Department of Urban and Environmental Sciences, Beijing University, Beijing 1000871

Abstract—Total natural organic carbon in water from Jingmi Canal was separated into several fractions of suspended solid organic compounds, hydrophobic compounds, humic substances, XAD-4 acids and other and other hydrophilic organics. The individual fractions were chlorinated and the volatile halogenated compounds generated during the chlorination were determined. The primary product of the chlorination was chloroform. Bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane were detected as well. The humic substances and the suspended solid organics were the most important precursors of chloroform; the dissolved hydrophilic acids also possessed high halogenated activity; while other organic solutes showed relative inertia.

Key words: halogenated organics, TOC, DOC, POC, precursor, fractionation