

# 贵州红枫湖溶解有机质不同分离组分的卤代活性研究

王立英<sup>1</sup>, 张润宇<sup>1\*</sup>, 吴丰昌<sup>2</sup>

(1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2.中国环境科学研究院 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

**摘要:** 饮用水使用氯化消毒产生的消毒副产物给人类健康带来了极大危害。利用 XAD 树脂与阴、阳离子交换树脂对贵州红枫湖水体中溶解有机质进行了富集分离, 分成腐植酸、富里酸、疏水中性物质及亲水酸性、碱性及中性物质 6 种组分, 比较了各组分在加氯消毒过程中卤代活性的大小及其三卤甲烷的生成情况, 揭示了有机组分卤代活性与其结构之间的关系, 并探讨了它们可能的来源, 提出了相应的控制措施。结果表明, 红枫湖水体溶解有机质以富里酸组分为主, 占分离出总有机碳的 56%。氯化消毒实验发现消毒副产物以三氯甲烷和一溴二氯甲烷为主, 富里酸的卤代活性最强。结构分析显示各有机组分的卤代活性与紫外吸光系数和酚羟基含量之间具有显著相关性。6 种分离组分的消毒副产物生成量中, 富里酸是生成三卤甲烷的主要前驱物质, 占消毒副产物总量的 76%。有机组分的碳稳定同位素值与 C/N 比值表明, 富里酸主要来自陆源有机物, 其余组分兼有陆源和内源两种来源。因此, 控制陆源污染是减少红枫湖消毒副产物前驱物的有效途径。

**关键词:** 红枫湖; 溶解有机质; 氯化消毒; 卤代活性; 富里酸; 来源

**中图分类号:** X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)10-2006-07

## Chlorination Activity of Dissolved Organic Matter Fractions in Hongfeng Lake, Guizhou, China

WANG Li-ying<sup>1</sup>, ZHANG Run-yu<sup>1\*</sup>, WU Feng-chang<sup>2</sup>

(1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese of Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Lake Pollution Control, Research Center of Lake Ecological Environment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Disinfection by-products for using chlorine to disinfect in drinking water have been resulted in great threat for the health of human being. Lake Hongfeng, a man-made reservoir, serves as the principal drinking water resource for Guiyang City, Guizhou Province. With XAD resins and ion exchange resins, dissolved organic matter in Hongfeng Lake was extracted and separated into 6 fractions, i.e. fulvic acid, humic acid, hydrophobic neutrals, hydrophilic acids, hydrophilic bases and hydrophilic neutrals. Those fractions were characterized by elemental analysis, UV absorbance, and acid functional groups titration. The chlorination reactivity and total trihalomethanes were analyzed and compared, and their possible origins were also investigated. Results showed that fulvic acid was the main component among the 6 fractions, and accounted for 56% of the total extracted dissolved organic carbon. Higher Carbon content in hydrophobic fractions was observed than that in hydrophilic fractions. Chloroform and bromodichloromethane were the major chlorination by-products. Compared to other fractions, fulvic acid had higher chloroform reactivity. There was significant correlation between the chlorination activity of 6 different DOM fractions and their SUVA<sub>254</sub> and hydroxybenzene content. Fulvic acid was the most important precursor of total trihalomethanes, and produce 76% of disinfection by-products. The range distribution of <sup>13</sup>C stable isotope and C/N ratio further suggested that fulvic acid was mainly derived from the terrestrial organic matter, while other fractions originated from both allochthonous and autochthonous sources. Therefore, controlling the

收稿日期: 2012-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40903051, 41273148); 贵州省科技厅社发攻关计划项目(黔科合 SY[2010]3035); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2008]2225)

作者简介: 王立英(1976—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事水环境地球化学研究。E-mail: wangliying@mails.gyig.ac.cn

\* 通信作者: 张润宇 E-mail: zhangrunyu@mails.gyig.ac.cn

input of allochthonous organic matter maybe an effective way of reducing the precursor of disinfection by-products in Hongfeng Lake.

**Keywords:** Hongfeng Lake; dissolved organic matter; chlorine disinfection; chlorination reactivity; fulvic acid; origin

溶解有机质(Dissolved organic matter, DOM)是饮用水加氯消毒过程中形成三卤甲烷、卤乙酸等具有致癌和致突变作用等消毒副产物的主要前驱物质<sup>[1]</sup>。为保障饮用水安全,减少消毒副产物的产生,人们对天然水源中 DOM 的氯化机理、影响机制及反应动力学过程等进行了大量研究<sup>[2-3]</sup>,这些工作主要集中于 DOM 整体或其腐殖质组分上,而对其他 DOM 组分的氯化活性研究较少<sup>[4-5]</sup>。研究表明,不同来源的有机质,甚至同一来源有机质的不同组分氯化反应后生成消毒副产物的种类和数量也会存在差异<sup>[6]</sup>,并且主要与有机质的组成特征相关<sup>[1-2]</sup>。因此,很有必要对 DOM 进行系统分离表征,并对其不同分离组分的氯化性质进行深入研究。

近年来,XAD 树脂分离技术已发展成熟为富集分离天然水体中 DOM 的有力工具,可将其分成极性和酸碱性的多种组分<sup>[7-9]</sup>。红枫湖是贵阳市百万居民的主要饮用水源,在黔中地区社会经济的发展中具有重要作用。本文应用 XAD 系列吸附树脂和阴、阳离子交换树脂串联技术,对红枫湖水体 DOM 进行了分级表征,进而研究了各分离组分的氯化特性,探讨各有机组分的来源,有助于揭示饮用水氯化消毒副产物的生成机制,并研发针对贵阳市饮用水源特点的前驱物控制技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 水样采集

红枫湖地处贵州高原中部乌江水系上游,是黔中地区面积最大的人工水库,1960年竣工开始蓄水。水库总库容  $6.01 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,正常水位海拔 1240 m,水面积  $57.2 \text{ km}^2$ ,平均水深 10.5 m,水体滞留时间为 0.325 年。经过 50 年的发展,红枫湖已从建库时单一的调蓄功能扩展为现今兼具发电、防洪、旅游、水上运动、调节生态环境等多种功能,特别是西郊水厂的建设,日供水 18 万 t,使其成为贵阳市周边百万居民的重要饮用水源地。

西郊水厂的取水口位于红枫湖南湖后午附近区域。2010年8月在后午(E 106°25'24",N 26°30'35.3")采集湖泊上层水样约 1000 L,水样采集后立即用盐酸酸化至 pH 4~5,过  $0.45 \mu\text{m}$  纤维滤膜后进一步酸化

到 pH(2±0.5),然后进行分离富集。同步采集水生藻类,冷冻干燥后进行  $^{13}\text{C}$  稳定同位素及元素 C/N 比值的测定。

### 1.2 水样中 DOM 的富集分离

水体 DOM 富集分离流程详见作者之前的文献<sup>[10]</sup>。实验所用树脂为 Amberlite XAD-8 和 XAD-4 大孔径树脂(Supelco Bellefonte, PA, USA),强酸型 MSC-H 阳离子交换树脂(Dowex Marathon, 20~50 mesh)和弱碱型 Duolite A7 阴离子交换树脂(Supelco Bellefonte, PA, USA)。树脂经甲醇索氏抽提 24 h 及酸、碱处理后,装柱备用。根据 DOM 在不同树脂上吸附性能的差别,将其分为腐植酸(Humic acid, HA)、富里酸(Fulvic acid, FA)、疏水中性物质(Hydrophobic neutral, HON)、亲水酸性物质(Hydrophilic acid, HIA)、亲水碱性物质(Hydrophilic base, HIB)及亲水中性物质(Hydrophilic neutral, HIN)6种有机组分。洗脱后的溶液在 40 °C 下旋转蒸发,然后经渗析脱盐、冷冻干燥处理,最终获得固体样品。

### 1.3 样品分析

元素分析:DOM 固体样品及水生藻类的 C、H、N、O 元素含量采用 PE2400 II 型元素分析仪测定,并计算 C/H、C/N、O/C 比值。

$\delta^{13}\text{C}$  分析:分别称取含碳量为 70~100  $\mu\text{g}$  之间的 6 种 DOM 组分水生藻类,在 Isoprime 型(GV instruments, U.K)稳定同位素质谱仪上进行  $\delta^{13}\text{C}$  的测定。

紫外测定:紫外吸收值通过双波长紫外可见光谱仪(Shimadzu UV-3000)分析,  $\text{SUVA}_{254}$  表示在 254 nm 的紫外吸光系数,利用公式  $\text{SUVA}_{254} = A_{254} / (b \cdot C)$  进行计算。其中  $A_{254}$  为波长 254 nm 的吸收值,arb;  $b$  为吸收池厚度, m;  $C$  为溶液浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

酸性官能团测定:配制一定浓度的样品溶液 300~400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶解于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液中,加入  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶解样品,在氮气保护下搅拌 24 h,加入一定量的 HCl 中和上述加入的 NaOH。在氮气保护,温度  $25.00 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$  下,用煮沸放冷的超纯水配制的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液进行电位滴定。用一定浓度的 HCl 控制最初的 pH 在 3.0~3.3,记下 HCl 用量,每次加入  $5 \mu\text{L}$  NaOH,计录每次 pH 值。利用质子平衡公式进行计算,羧基的浓度是 pH8

时电荷值,酚羟基含量为 pH 8 和 pH 10 时电荷变化值的两倍,两者相加即为总酸度<sup>[11]</sup>。

TOC 的测定:溶液中溶解有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)的测定利用高温催化氧化法,在 High TOC/N II (Elementar, Germany)上进行。

#### 1.4 氯化消毒实验

三卤甲烷测定:用配有 DC-200 玻璃填充柱和 ECD 检测器的 GC-9A 气相色谱仪(日本岛津)测定。色谱条件为:进样口温度 200 °C,柱温 80 °C,老化温度 120 °C。三卤甲烷混合标准由美国安捷伦公司提供,浓度为 2 mg·L<sup>-1</sup>,包括三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴二氯甲烷和溴仿等,以峰高计算卤代烃含量。

具体实验步骤:①分别称取适量固体样品配成 5 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液,并用 1 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的磷酸盐缓冲溶液调节 pH 为 6.8±0.1;②准确量取 50 mL 样品,加入一定量氯水,使其投放量为 10 mg·L<sup>-1</sup>,密封加固;③在恒温 25 °C、避光条件下反应 24 h 后,立即加入 0.4 g 抗坏血酸终止反应;④用③的液体充满 10 mL 具塞比色管(总体积为 12 mL),用聚四氟乙烯塞子塞紧,向比色管内充入高纯氮气,同时抽取比色管内液体直至刻度降至 6 mL(气液比为 1:1),在恒温(36 °C ±1 °C)水浴锅中平衡 40 min,进样量为 1 mL,每个样品管取样 1 次,平行 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红枫湖中 DOM 各组分特征

红枫湖 6 种分离组分的含量差别较大,疏水性组分的比例要高于亲水性组分。其中:FA 含量最高,约占分离组分总 DOC 的 56%;其次为 HON 及 HIA,分别为 19%和 12%;HA、HIB 及 HIN 的含量相对较低,分别为 8%、2%、3%。此次采集的红枫湖 DOM 样品中,腐殖质类物质(HA 和 FA)约占 64%。Świetlik 等<sup>[9]</sup>对波兰 Mosina 河水 DOM 分离研究表明,腐殖质组分约占分离组分的 73%。刘文新等<sup>[12]</sup>在研究北

京新安河中 DOM 组成时,发现腐殖质类物质约占 DOC 总量的 50%~55%。DOM 各有机组分的分布特征与其来源、形成环境等因素密切相关。Peuravuori 等<sup>[13]</sup>指出湖泊流域的土壤、植物等外源有机质的大量输入,引起腐殖质类物质的增加。在我们的研究中,采样时间正值红枫湖夏季丰水期,充沛的降雨可能使流域周边含有大量木质素类结构的土壤或植物残体通过地表径流进入湖水中,导致 DOM 中腐殖质含量高于其他组分。

元素分析是表征天然有机物组成简单有效的分析手段。表 1 为红枫湖 DOM 分离组分元素组成和原子比特征。6 种组分的 C、H、N、O 含量分别为 34.27%~52.22%、3.68%~7.64%、1.51%~3.51%和 35.50%~54.43%,这与前人研究的水体 DOM 的元素组成特征基本一致<sup>[14]</sup>。其中:疏水性组分的碳含量略高于亲水性组分;氢含量除 HON 的较高外,其余组分相差不大;FA 中氮含量最低。元素比值可以反映分子组成及部分结构信息。C/H 通常反映烃类物质的不饱和程度,该值越高,不饱和程度越大,芳香烃类物质越高。红枫湖 DOM 各组分 C/H 比值顺序为 FA>HA>HIA>HIN>HIB>HON,不饱和程度依次降低。O/C 比值越高,表明含氧官能团(如羰基、羧基、酚羟基、醇羟基和醚键等)含量越高。FA 和亲水性组分的 O/C 比值明显高于 HA 和 HON,说明前者含有较多的含氧官能团。

紫外扫描能够反映简单有机物的官能团结构,其中 254 nm 紫外吸光系数(SUVA<sub>254</sub>,单位为 L·m<sup>-1</sup>·mgC<sup>-1</sup>)的大小可以间接反映腐殖物质芳香程度。前人研究表明 SUVA<sub>254</sub> 与由 <sup>13</sup>C 核磁共振技术计算的芳香度之间具有显著正相关关系<sup>[15]</sup>。我们比较红枫湖分离组分的 SUVA<sub>254</sub> 值,发现 FA 和 HIA、HIB 组分高于 HA 和两种中性组分(HON 和 HIN),研究结果与前人研究的 SUVA<sub>254</sub> 相比,如 Suwannee 河水中 FA 为 4.2 L·mg<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>,地下水 DOM 分离组分 SUVA<sub>254</sub> 为 2.3~3.91 L·mg<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>,疏水性酸性组分 SUVA<sub>254</sub> 为 2.9 L·

表 1 红枫湖 6 种 DOM 组分元素组成、原子比、酚羟基含量和紫外吸光系数

Table 1 Elemental compositions, atomic ratios, phenolic hydroxyl group contents and SUVA<sub>254</sub> of six different DOM fractions in Hongfeng Lake

组分名称	C/%	H/%	N/%	O/%	C/H	O/C	-OH/mmol·g <sup>-1</sup>	SUVA <sub>254</sub> /L·m <sup>-1</sup> ·mgC <sup>-1</sup>
腐植酸	43.38	4.45	3.51	45.53	0.81	0.78	2.41	1.81
富里酸	38.36	3.68	1.51	51.76	0.87	1.01	8.35	2.50
疏水中性组分	52.22	7.64	3.15	35.50	0.57	0.50	3.48	1.70
亲水酸性组分	34.27	3.74	3.03	54.43	0.76	1.19	5.45	2.42
亲水碱性组分	35.40	4.68	2.72	53.68	0.63	1.13	5.78	2.23
亲水中性组分	36.96	4.29	2.10	52.52	0.72	1.07	5.85	1.50

$\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[8]</sup>,本研究的紫外吸收值略低,尤其是疏水性组分。这可能是因为云贵高原夏日光辐射强烈,紫外线强,湖水表层有机质光降解速度加快,导致了部分发光基团的丢失<sup>[7]</sup>。

由表1可见,DOM分离组分的酚羟基含量介于2.41~8.35  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,FA含有高的酚羟基物质,其次为亲水性组分,这与前面元素分析的结果基本一致。与其他天然水体相比,如Ma等<sup>[14]</sup>研究的Drummond湖泊中的溶解有机质组分酚羟基含量为2.43~3.02  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Ritchie和Perdue<sup>[11]</sup>研究的腐植酸、富里酸和天然有机物的酚羟基含量为2.91~4.24  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,本研究酚羟基含量稍高,这可能与红枫湖独特的自然地理条件有关。由于红枫湖流域地处石灰岩地区,水体偏碱性(pH值7.63~8.81)<sup>[8]</sup>,有利于酚类物质的稳定存在。

## 2.2 DOM分离组分的卤代活性

单位质量有机物三卤甲烷的生成量称为该有机物的卤代活性,其值代表了该有机物与氯反应生成三卤甲烷的能力<sup>[9]</sup>。图1为红枫湖DOM的6种分离组分氯化消毒生成消毒副产物THMs(三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴二氯甲烷和三溴甲烷)活性大小,从生成的消毒副产物的种类来看,均具有较强的三氯甲烷和一溴二氯甲烷的生成能力,分别为39.94、25.22  $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;二溴一氯甲烷生成能力较弱为0.89  $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;三溴甲烷的活性最低,其值低于检测线。我们对比了6种组分生成THMs的卤代活性,发现FA生成THMs的活性最强,为23.49  $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;其次为HIB、HIA和HIN,而HA和HON的卤代活性较低。富里酸对THMs生成的贡献量最高为35%,其次为HIB和

HIA,贡献量分别为18%和16%。除此之外,6种组分生成三氯甲烷的卤代活性与生成THMs具有相似的变化趋势,其中FA的贡献量最大为44%。6种组分生成一溴二氯甲烷的卤代活性,除HON未检出外,其余组分相差不大,其值介于2.52~6.69  $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 之间。在所有组分中,仅HA生成少量的二溴一氯甲烷,且活性较低。

## 2.3 6种有机组分氯化反应生成三卤甲烷量的比较

分离组分卤代活性与其质量的乘积即为该组分三卤甲烷的生成量,该值可以从整体上反映各组分在原生DOM中三卤甲烷的生成情况<sup>[20]</sup>。图2为从1000 L水体中提取的各DOM有机组分氯化消毒后三卤甲烷的生成量。显而易见,氯化消毒副产物主要以三氯甲烷为主,总量为39 263  $\mu\text{g}$ ,其次为一溴二氯甲烷,二溴二氯甲烷的生成量非常少。不同组分氯化消毒后产生的三卤甲烷量差别较大,这不仅与6种组分的氯代活性有关,还与各组分在DOM中所占的比例有关。一般而言,有机组分卤代活性越高,所占比例越大,生成消毒副产物的量越多。由前面分析可知,FA在6种组分中不仅含量最高,且具有较高的三氯甲烷生成活性,因此其三氯甲烷生成量也最多,约占三氯甲烷生成总量的88%。虽然亲水性组分也具有较高的卤代活性,但由于在组成上所占比例较少,生成THMs的所占比例也较少。各组分一溴二氯甲烷的生成活性相差不大,但FA对一溴二氯甲烷的生成量也占了绝大部分,约为69%。张永吉等<sup>[19]</sup>研究东北某林区河流中天然有机质时发现,富里酸占有机质总量的50.7%,其氯化消毒生成的三卤甲烷也最多;陶澍等<sup>[4]</sup>在研究引滦水中天然有机物的氯化反应时发现,腐殖

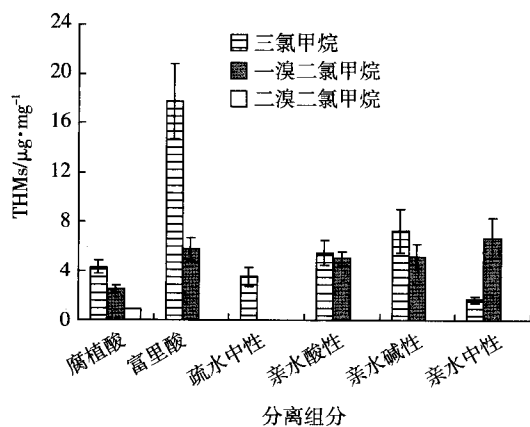


图1 红枫湖6种有机组分的卤代活性

Figure 1 The chlorination activity of six different DOM fractions in Hongfeng Lake

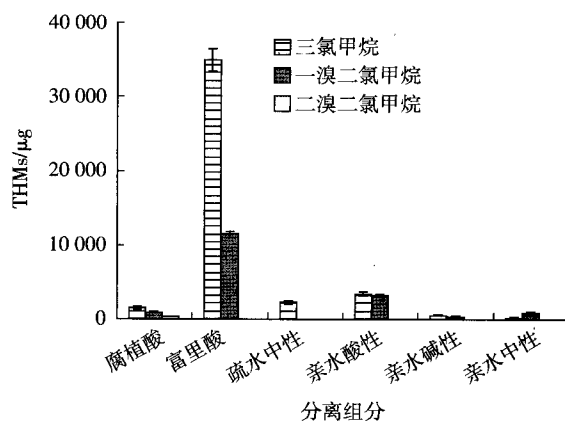


图2 红枫湖6种有机组分生成三卤甲烷的情况

Figure 2 The total trihalomethane formation of six DOM fractions in Hongfeng Lake

质类物质虽然只占溶解态有机质的50%,但其对三氯甲烷的贡献却在一半以上。

## 2.4 红枫湖分离组分卤代活性与结构之间的关系

水中有机质是产生消毒副产物的主要前驱物质,有机质的结构组成、官能团性质、分子量大小等都会影响消毒副产物的种类和数量<sup>[21]</sup>。有机前驱物质中芳香结构的含量是影响有机物卤代活性的因素之一。本研究发现,DOM的6种组分THMs的卤代活性与其酚羟基官能团含量之间存在显著正相关性( $r=0.78$ ,  $P<0.05$ ,图3a),表明了红枫湖分离组分中芳香结构和酚羟基含量是控制消毒副产物的关键化学结构特征。此外,6种组分的卤代活性与它们的SUVA<sub>254</sub>之间也具有一定的正相关性( $r=0.75$ ,  $P<0.05$ ,图3b),表明了有机分离组分中芳香含量较高的组分其卤代活性也较强。除此之外,卤代活性还与有机质官能团类型、空间立体效应及分子量大小等因素有关<sup>[20,22-23]</sup>。也有研究发现,腐殖质中的间苯二酚和间苯三酚是卤化消毒形成THMs的有效结构单元<sup>[23]</sup>。

红枫湖水体中,除了FA是生成THMs的主要组成部分,亲水性组分也有较大的贡献量。Panyapinyopol等<sup>[2]</sup>对泰国曼谷的一家水处理厂研究发现,DOM中的亲水性中性组分(HIN)也是产生氯化消毒产生THMs的主要组分。Świetlik等<sup>[9]</sup>研究发现,HON和HIN是二氧化氯消毒产生醛类等生物可降解小分子的主要组分。我们的研究揭示了DOM中有机组分的结构组成与消毒副产物之间的关系,为消毒副产物的控制提供了理论依据。

## 2.5 消毒副产物前驱物质来源及控制措施

DOM是产生三卤甲烷等消毒副产物的主要前驱物质,但不同有机组分的氯化活性及产生三卤甲烷量差别较大。因此,对红枫湖各分离有机组分的来源研

究有利于从源头上控制前驱物质的产生,从而为饮用水消毒和管理提供理论依据。<sup>13</sup>C稳定同位素示踪技术结合C/N比值可以用于推测DOM的来源<sup>[24]</sup>。湖泊水体DOM主要有内源和外源两种来源,内源主要来自湖泊内部的生物活动,如浮游生物、细菌、藻类等新陈代谢的分泌物和死亡降解的产物。外源主要来自湖泊流域土壤、植被等陆源有机物。一般情况下,湖泊藻类来源的有机质C/N为4~10, $\delta^{13}\text{C}$ 介于-2.5%~-3.0%之间。陆源有机质的C/N变化范围较大(15~400),其中陆生导管植物的C/N大于20(Meyers,1994)。由C3植物形成的土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-2.4%~-2.9%;由C4植物形成的土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-0.93%~-1.52%<sup>[25]</sup>。不同来源、地质背景、气候环境及陆地水文生态系统中的生物化学作用,共同影响着水源地DOM碳同位素的特征<sup>[26]</sup>。

红枫湖6种组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值及C/N比值的分布范围见图4。不同组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常接近,介于-2.564%~-2.680%之间,其值在红枫湖藻类和陆生C3植物范围之间。C/N比值变化范围则较大,FA最高,C/N为29;HIA最低,C/N为13.2。本研究中,红枫湖6种组分的C/N比值为13~29,该值与水体整体DOM的C/N比值(8~24)较为接近<sup>[26]</sup>。结合 $\delta^{13}\text{C}$ 值及C/N比值的分布图可以看出,FA主要来自外源有机物,由C3植物形成的土壤等陆源有机物可能是富里酸的主要来源,其余组分则受内、外源共同影响,既有来自陆源有机物的输入,也有湖泊内部有机质所产生的。不同有机组分来源的差别可能与湖泊所处的流域环境有关。红枫湖流域地处喀斯特区域,岩石裸露,土层薄,水土流失严重,再加上夏季降雨多,陆地土壤和植被中的有机质在雨水淋滤作用下通过地表径流进入湖泊,成为湖泊有机质的外源。同时,夏季气温较

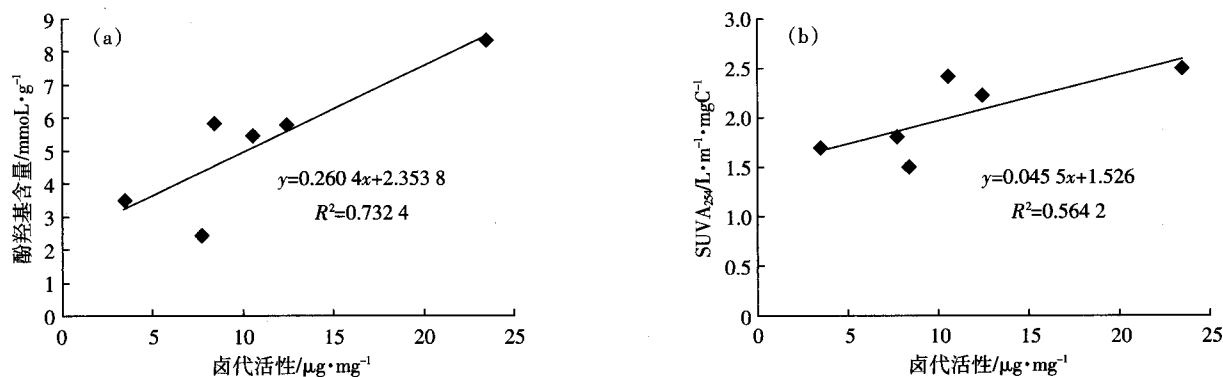


图3 红枫湖分离组分卤代活性与酚羟基含量(a)和SUVA<sub>254</sub>(b)之间的关系

Figure 3 Relationships between the chlorination activity of six different DOM fractions and their SUVA<sub>254</sub> and hydroxybenzene content

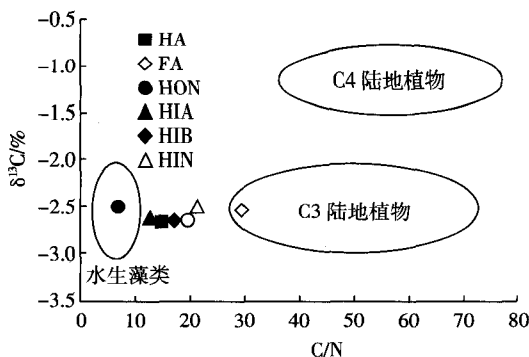


图 4 红枫湖 6 组分  $\delta^{13}\text{C}$  与 C/N 比值之间的关系分布范围

Figure 4 The range distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  values and C/N ratios for six DOM fractions in Hongfeng Lake

高,藻类大量暴发,微生物活跃,其新陈代谢分泌物与死亡残体又成为湖泊 DOM 的主要内源。

### 3 结论

(1)本研究利用 XAD 树脂和阴、阳离子交换树脂串联技术,对红枫湖水体 DOM 加以富集分离,分为 HA、FA、HON、HIA、HIB 和 HIN 6 种有机组分。富里酸是主要的组成部分,腐殖质类物质约占分离组分的 64%。

(2)消毒副产物主要为三氯甲烷和一溴二氯甲烷。其中,FA 和亲水性组分具有强的 THMs 生成能力,结构分析表明 DOM 分离组分卤代活性与  $\text{SUVA}_{254}$  和酚类物质含量呈正相关,是产生消毒副产物的有效前驱物质。

(3)FA 不仅具有较高的 THMs 生成活性,且含量高,是产生消毒副产物的主要前驱物质,也是饮用水消毒前处理中的主要去除物质。碳稳定同位素  $\delta^{13}\text{C}$  及 C/N 比值表明 FA 主要来自陆源输入,其余组分兼有陆源与内源的输入。因此,控制陆源有机质的输入是减少消毒副产物前驱物的关键手段。

#### 参考文献:

[1] Sérodes J B, Rodriguez M J, Li H, et al. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 253-263.

[2] Panyapinyopol B, Marhaba T F, Kanokkantapong V, et al. Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120: 229-236.

[3] Kristiana I, Gallard H, Joll C, et al. The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates[J]. *Water Research*, 2009, 43: 4177-4186.

[4] 陶 澍,王永华,刘文新,等.引滦水中不同形态天然有机物的卤代

活性[J]. *环境科学学报*, 1994, 14(1): 19-23.

TAO Shu, WANG Yong-hua, LIU Wen-xin, et al. Halogenated organics from various fractions of natural organic materials in water from Yinluan Channel[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(1): 19-23.

[5] Lu J F, Zhang T, Ma J, et al. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 140-145.

[6] Hong H C, Wong M H, Mazumder A, et al. Trophic state, natural organic matter content, and disinfection by-product formation potential of six drinking water reservoirs in the Pearl River Delta, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 359: 164-173.

[7] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. *Environmental Science Technology*, 1981, 15: 578-587.

[8] Croué J P, Benfetti M F, Violleauand D, et al. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the south platte river: Evidence for the presence of nitrogenous binding site[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(2): 328-336.

[9] Świetlik J, Dabrowska A, Raczek-Stanislawiak U, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Research*, 2004, 38: 547-558.

[10] Wang L Y, Wu F C, Zhang R Y, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 581-588.

[11] Ritchie J D, Perdue E M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 85-96.

[12] 刘文新,陶 澍.京密饮水中天然有机物的形态[J]. *环境化学*, 1994, 13(4): 296-301.

LIU Wen-xin, TAO Shu. Fractionation of TOC in water from Jingmi Chanal, Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 1994, 13(4): 296-301.

[13] Peuravuori J, Pihlaja K. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration[J]. *Environmental International*, 2007, 23: 441-451.

[14] Ma H Z, Allen H E, Yin Y J. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. *Water Research*, 2001, 35(4): 985-996.

[15] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.

[16] Chen W, Westerhoff P L, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.

[17] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42: 1307-1316.

[18] 邓河霞,夏品华,林 陶,等.贵州高原红枫湖水叶绿素 a 浓度的

- 时空分布及其与环境因子关系[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(8): 1630-1637.
- DENG He-xia, XIA Pin-hua, LIN Tao, et al. Temporal and spatial distribution of chlorophyll-a concentration and its relationship with environmental factors in Hongfeng Reservoir, Guizhou Plateau, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1630-1637.
- [19] 张永吉, 周玲玲, 刘志生, 等. 水中天然有机物的分类特性及其卤代活性[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 104-107.
- ZHANG Yong-ji, ZHOU Ling-ling, LIU Zhi-sheng, et al. Characteristics and chlorination activity of natural organic matter in water[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 104-107.
- [20] Chang E E, Chiang P C, Ko Y W, et al. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 1231-1236.
- [21] Gállard H, Gunten U V. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THMs formation [J]. *Water Research*, 2002, 36: 65-74.
- [22] Maurice P A, Pullin M J, Cabaniss S E, et al. Comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates[J]. *Water Research*, 2002, 36(9): 2355-2371.
- [23] Adin A, Katzhendler J, Alkaslassy D, et al. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model[J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 797-805.
- [24] Meyers P A, Ishiwatari R. Organic matter accumulation records in lake sediments[M]/Lerman A, Imboden D, Gat J(Eds.), *Physics and Chemistry of Lakes*. Berlin: Springer, 1995: 279-328.
- [25] Liu Wei-guo, Feng Xia-hong, Ning You-feng, et al.  $\delta^{13}\text{C}$  variation of C3 and C4 plants across an Asian monsoon rainfall gradient in arid northwestern China[J]. *Global Change Biology*, 2005, 11(7): 1094-1100.
- [26] Li Wen, Wu Feng-chang, Liu Cong-qiang, et al. Temporal and spatial distributions of dissolved organic carbon and nitrogen in two small lakes on the Southwestern China Plateau[J]. *Limnology*, 2008(9): 163-171.