

水污染防治

$Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 混凝对红枫湖溶解性有机质的去除及卤代烃控制的影响

王志康^{1,*}, 范毅¹, 桂昕¹, 黄川¹, 王雅洁¹, 张润宇², 朱四喜¹

1. 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵阳 550025

2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

摘要 以三价阳离子($Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$) 为混凝剂, 在不同的投加量和水力条件下对贵阳市红枫湖取水口处溶解性有机质(DOM)的去除和卤代烃(THMs)生成势控制变化趋势进行研究。实验结果表明, 在不同的混凝条件下, 对DOM的去除率在60%左右, 随着快速搅拌速率的增加, 去除率略有提高; UV_{254} 的去除率为85%左右, 不同的混凝剂投加量和水力条件对其影响不大。混凝前后DOM的THM生成势降低约60%, 二氯一溴甲烷($CHCl_2Br$)和一氯二溴甲烷($CHClBr_2$)占THMs的80%以上; 对于不同的混凝剂类型, 投加量和水力条件均对THMs生成势变化没有明显差异。三维荧光光谱(3D-EEM)结果表明, DOM中腐殖酸部分在混凝过程中有较大去除, 红外光谱(FTIR)验证了混凝去除的基团主要为羰基($C=O$)的类共轭结构。而在强化混凝过程中没有得到较大去除的内源有机质(藻源有机物)可能是混凝后THMs的主要前体物质。因此, 传统的混凝工艺主要去除DOM的腐殖酸部分, 还需要结合其他的预处理方法对DOM中的其他组分进行有效去除, 以控制THMs的生成势, 提高饮用水的安全性。

关键词 混凝; 溶解性有机质; 卤代烃生成势; 三维荧光光谱; 红外光谱; 羰基类共轭结构

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2018)02-0527-09 DOI 10.12030/j.cjee.201708021

Effect of $Al_2(SO_4)_3$ and $FeCl_3$ coagulation on removal of dissolved organic matter and trihalomethanes formation potential control in Hongfeng lake

WANG Zhikang^{1,*}, FAN Yi¹, GUI Xin¹, HUANG Chuan¹, WANG Yajie¹, ZHANG Runyu², ZHU Sixi¹

1. College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract In this paper, two coagulants containing Al^{3+} and Fe^{3+} were applied to control dissolved organic matter (DOM) at water intake of Hongfeng lake and minimize subsequent trihalomethanes (THMs) formation potential. After coagulation, results indicated TOC and UV_{254} removal rates were reached at 60% and 85%, respectively. Increased fast mixing rate will promote TOC removal. In contrast, hydraulic condition and coagulant dosage had less impact on UV_{254} removal. On controlling of THMs formation potential, around 60% THMs were decreased after coagulation, $CHCl_2Br$ and $CHClBr_2$ were main species (>80%) formed upon chlorination. Effect of hydraulic condition and dosages were hardly affected THMs formation and speciation. Results of 3D-EEM indicated that humic acid were mainly removed during coagulation processes without further structure change. FTIR results showed the removed functional group was carbonyl group ($C=O$) and similar conjugated structure. Autochthonous DOM, such as algal organic matter, is most likely serve as THM precursor after coagulation processes. Thus, traditional coagulation processes were mainly decrease the content of humic acid in DOM, other treatment techniques were required to further remove the left organic fractions in DOM to decrease the risk formation of THMs in disinfection processes.

Key words coagulation; dissolved organic matter (DOM); THMs formation potential; 3D excitation emission matrix-spectra (3D-EEM); infrared spectrum; carbonyl group (conjugated) like structure

基金项目: 贵州省科技厅-贵州民族大学联合基金项目(黔科合 LH 字[2014]7383号); 贵州省科技厅基础研究项目(黔科合基础[2016]1071); 贵州民族大学引进人才项目(15XRY010)

收稿日期: 2017-08-03; 录用日期: 2017-09-29

第一作者: 王志康(1987—), 男, 博士研究生, 副教授, 研究方向: 水体微污染物控制。E-mail: wzk_gznmz@163.com

* 通信作者

世界卫生组织资料显示,全球有12亿人因饮用被污染的水而患上各种疾病,患病率高达20%;全球80%的疾病是由于饮用水被污染造成的;全球50%的癌症与饮用水不洁、消毒有关^[1]。大量研究表明,天然水体中溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)不仅仅是导致自来水厂及管网输送系统的主要污染源之一,而且还可以和氯发生反应生成消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),降低饮用水的安全性^[2-3]。常规的DBPs如三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)和卤乙酸(haloacetic acids, HAAs)的生成、转化过程被广泛报道^[4-5]。另外,新兴消毒副产物如卤乙腈(haloacetonitriles, HANs),卤代醛酮(haloketones, HKs)和二甲基亚硝胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)等,在近年来也被报道出现于饮用水中,生成的机理比常规DBPs更复杂,且毒性更强^[6]。

大部分水厂通过常规的水处理工艺去除DOM以控制DBPs产生途径^[7-8]。DOM的分子质量分布广泛,来源复杂,对于常规的水处理工艺而言,混凝-沉淀法是控制水体中有机质的关键单元,目前采用的无机、有机、高分子混凝剂,由于其不同的混凝机理,均被广泛报道^[9-11]。相关研究结果表明,去除率不仅和混凝剂的选择有关,还与混凝剂的投加量、水力条件及DOM的化学特征等因素有密切相关^[12-15]。另外,三维荧光光谱(3D-EEM)和红外光谱(FTIR)等化学表征手段,也被广泛用于分析混凝前后DOM的化学特征变化,分析DOM的去除和控制DBPs的机理^[16-19]。

与东部平原地区浅水性湖泊相比,西南喀斯特地区深水性湖库具有显著不同的地质地理背景和物质循环特征,DOM的时空变化也有所差异^[20-21]。贵阳市红枫湖位于我国西南喀斯特地区,作为贵阳市供水的水源地,供给当地1/3的日饮水量,因其水质质量与城市人口饮用水安全关联紧密而备受关注,对其有机质类型、分子质量分布、时空分布特征和当地特殊的地理自然环境已经有了较为深入的研究^[20-22],已经有前期研究表明红枫湖DOM的THMs生成风险主要为外源有机质的贡献^[21-23]。然而,在给水处理工艺对高原喀斯特湖库DOM的去除和DBPs的控制方面,却还未得到充分的研究。

本文拟通过对常规无机混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 对贵阳市红枫湖DOM的去除和THMs的控制进行初步研究,改变混凝剂的投加量、水力条件,研究有机质的去除效率,同时研究在混凝前后DOM对THMs生成势的响应。3D-EEM和FTIR对混凝前后DOM的化学形态进行表征,探索常规混凝对THMs的控制机理,为有效控制红枫湖中DOM及后续消毒过程中的THMs控制,提高饮用水安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 水样的采集与保存

实验水样于2016年9月取自红枫湖西郊水厂的取水口,在现场对水质的pH(PHBJ-260,上海雷磁,中国)、水温、浊度(1900C, HACH, 美国)进行了测定。

1.1.1 水样的保存

水样存放于采样桶中,在实验室存放前,加入 HgCl_2 溶液(约 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分析纯),以抑制微生物的生长,后放入冰箱冷冻室储存待用。

1.1.2 水样的预处理

将冷冻保存的原水样移置 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中解冻,待桶中冷冻的水样解冻完全后摇匀,使水中悬浮物混合均匀,取出,对水样进行真空抽滤,使其通过预处理的 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的醋酸纤维素(CA)膜(Millipore, 美国),以去除水样中含有的颗粒物以及悬浮物等难溶解物质,得到DOM。

1.2 混凝实验

混凝实验采用标准杯罐实验(jar test)进行。首先配好 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 储备液(均为优级纯),在六联定时变数搅拌机(TS6, 武汉恒岭,中国)里加入一定量的储备液后,开始混凝单元操作。混凝的浓度选取5个变量梯度:0.01、0.02、0.03、0.04和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。混凝的水力条件采取以快速搅拌 1 min ,然后再慢速搅拌 9 min ,快速搅拌选取5个不同的转速梯度,其转速设定分别为:100、150、200、250和 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,慢速搅拌的转速均为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在本实验中,结合快速和慢速搅拌,混凝水力条

件分别表示为: $H_{100/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ ($H_{100/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 表示快速搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 慢速搅拌速率为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的情况, 以此类推)、 $H_{150/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 、 $H_{200/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 、 $H_{250/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 、 $H_{300/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 。

停止搅拌后, 所有样品静置 1 h, 将上清液取出后过 $0.45 \mu\text{m}$ CA 膜, 测定 TOC 和 UV_{254} , 计算 DOM 的去除率。TOC 通过总有机碳分析仪 (Vario TOC, Elementar, 德国) 进行测定, 平行测定 3 组水样, 并用 pH 计测定上清液 pH 值 (Bante221, 上海般特, 中国)。 UV_{254} 是指波长在 254 nm 处的紫外吸光度。之前的研究广泛报道了 UV_{254} 是水体中 DOM 所含芳香结构的替代指标^[24], 所以根据 UV_{254} 的去除率也可以反映水体中 DOM 芳香部分的去除效果。使用紫外分光光度计 (Cary300, Varian, 美国) 时, 设置波长为 254 nm, 在室温下开始检测, 平行测定 3 组水样。最后计算混凝前后 DOC 和 UV_{254} 的去除率, 得出不同混凝条件对红枫湖 DOM 的去除率影响。

1.3 卤代烃生成势实验

卤代烃 THMs (trihalomethanes) 的检测采用 EPA551.1 改进的方法^[25] 进行。具体步骤为: 将混凝前后水样各 100 mL 取出装入 250 mL 广口棕色瓶中, 加入余氯溶液氯化消毒, 余氯的浓度用 DPD 试剂包在便携式分光光度计 (DR2700, HACH, 美国) 进行标定, 最后加入缓冲溶液调整至 $\text{TOC}:\text{Cl}_2 = 20:1$ 的投加量 (使广口瓶中溶液的总容积为 250 mL, 防止 THMs 的挥发), 保证 DOM 卤代反应完全, 于 $\text{pH} = 7 \pm 0.3$ 的条件下, 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的培养箱中静置 3 d。

待氯化培养结束, 取 20 mL 的氯化水样至 2 个同样的棕色小瓶中 (做平行分析), 加入 40 mg 的 NH_4Cl 粉末 (分析纯) 至样品中, 去除未反应的余氯。后加入 4 mL 含有内标物 (1,2-二溴丙烷, 优级纯) 的甲基叔丁基醚 (MTBE, 色谱纯), 加入 5 g 于马弗炉中焙烧 (500°C , 4 h) 的 Na_2SO_4 (分析纯), 快速振摇 3 min, 使水中的 THMs 萃取转移至有机相中, 在冰箱冷冻室冷冻 1 h, 待水相结冰后, 转移 1 mL 的有机相至 1.5 mL 气相色谱分析瓶中, 待检。

THMs 的含量采用气相色谱仪 (带 ECD 检测器, Agilent GC6890N, 美国) 进行检测分析, 色谱柱为 HP-5 (30 m, 0.25 mm , $0.25 \mu\text{m}$, Agilent, 美国), 载气为 N_2 , 流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口的温度设定在 200°C , 检测器的温度设定在 290°C , 程序升温具体如下: 在 35°C 下维持 10 min, 后以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度达到 145°C (维持 2 min), 然后以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温程序升高至 225°C (维持 2 min)。标准品购置于美国 Sigma Aldrich 公司, 4 种 THMs: 三氯甲烷 (CHCl_3)、二氯一溴甲烷 (CHCl_2Br)、一氯二溴甲烷 (CHClBr_2)、三溴甲烷 (CHBr_3) 的标准曲线 ($R^2 > 0.999$), 加标回收率和检测限被确定。其中加标回收率被控制在 80% ~ 120% 之间, 4 种 THMs 的检出限均靠近 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 红枫湖取水口处 DOM 的表征

利用 FTIR 和 3D-EEM 表征手段来推断在混凝前后 DOM 中主要官能团和组分的变化情况。

1.4.1 FTIR 表征

将通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的 CA 膜滤出水样放入真空冷冻干燥机 (LGJ 18S, 北京松原华兴, 中国), 通过 4 个温度梯度对水样进行冻干。其中, 冻干水样的 4 个温度梯度分别为 $20 \sim 0^\circ\text{C}$ 、 $0 \sim -10^\circ\text{C}$ 、 $-10 \sim -60^\circ\text{C}$ 以及 $-60 \sim 0^\circ\text{C}$ 。待冻干过程结束后, 得到固体粉末, 与 KBr 粉末 (优级纯) 混合压片后, 在红外光谱仪上 (Nicolet 6700, Thermo Scientific, 美国) 进行 FTIR 表征。

1.4.2 3D-EEM 表征

三维荧光分析 (EEM) 在荧光分光光度计 (Fluoromax-4, Horiba, 美国) 上进行, 水样温度为 22°C 。EEM 分析中激发 (excitation) 波长以 10 nm 间隔从 200 nm 变到 400 nm, 同时发射波长 (emission) 以 10 nm 间隔从 290 nm 扫描到 550 nm。所有的样品都调到 DOC 值约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且加入用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液调节被测样品的 KCl 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[26]。在每次测定样品前, 测定空白溶液的 EEM 信号值, 然后将样品的信号值扣除空白值, 用 Sigmaplot 软件 (12.5 版本) 画出三维等高线图。

2 结果与讨论

2.1 取水口水质分析

红枫湖取水口处的水质特征如表 1 所示。其浊度和 pH 值均为正常水平, 但红枫湖取水口处 DOC 以

及 UV_{254} 相对于以往的研究偏高^[20]。由于周边的农业面源污染和底泥中氮、磷的释放,湖泊存在较为严重的富营养化现象^[27],采样时间段(夏季9月份左右)为湖库的藻华爆发期^[28],综合分析,可能是藻类有机物的释放导致这2个指标偏高。

表1 红枫湖取水口水质特征

Table 1 Characteristics of water at water intake of Hongfeng lake

采样位置	水温/°C	浊度/NTU	pH	DOC/($mg \cdot L^{-1}$)	UV_{254}/cm^{-1}
红枫湖取水口	24.3	2.93	7.16	4.32	0.235

2.2 混凝条件对 DOM 的去除影响

图1表示了不同 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 水力条件和投加量对红枫湖取水口处 DOM 的去除影响。总体而言,当快速搅拌的转速升高后,TOC 的去除率呈现出升高趋势,但是 UV_{254} 的去除率基本持平且有缓慢下降(图1(a)和(c))。当混凝剂的投加量从 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 提升到 $0.05 mol \cdot L^{-1}$ 以后,对 DOM 的去除基本上无较大影响,TOC 的去除率稳定在 60% 左右, UV_{254} 的去除率稳定在 85% 左右(图1(b)和(d))。

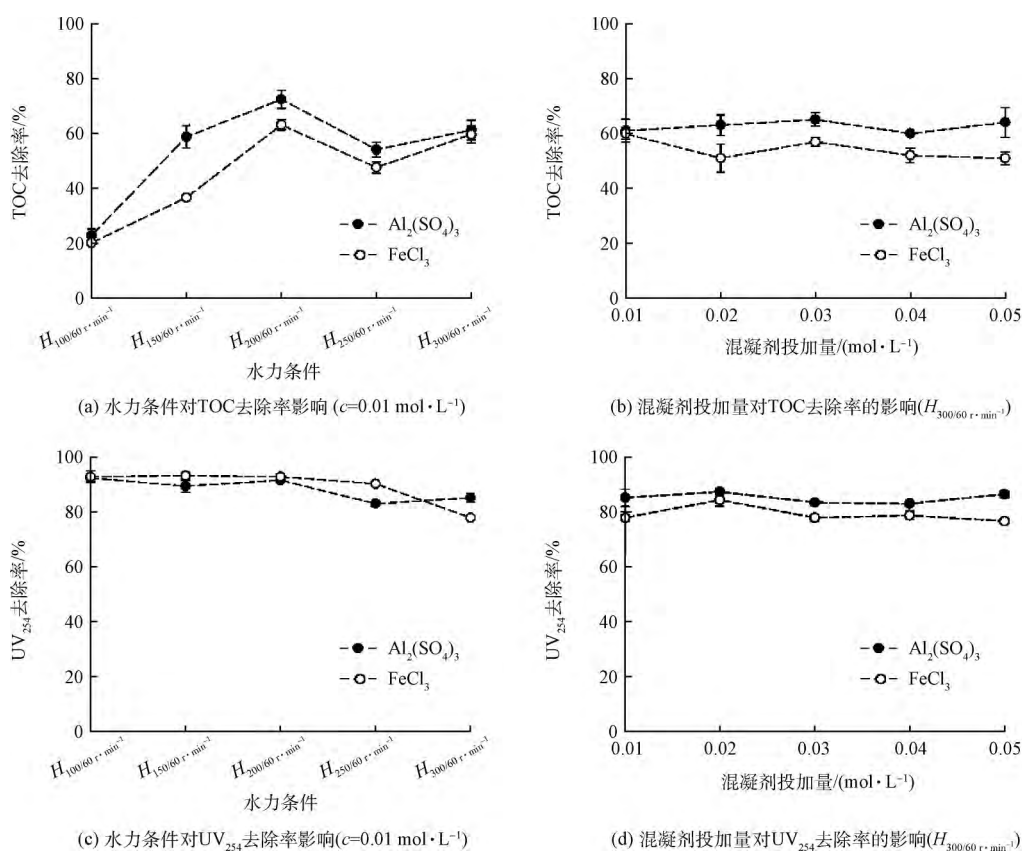
图1 在不同投加量和水力条件下 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 对红枫湖取水口 DOM 的去除影响

Fig. 1 Effect of coagulant dosage and hydraulic condition on DOM removal efficiency at water intake of Hongfeng lake

当水力条件从 $H_{100/60} r \cdot min^{-1}$ 提升到 $H_{200/60} r \cdot min^{-1}$ 时,TOC 的去除率从 20% 上升到 60%,说明开始较大的转速有利于混凝剂与有机质的相互作用,从而提高了去除率。然而水力条件的变化却没有改变 UV_{254} 的去除率,这可能是由于水力条件对 DOM 中的芳香类有机碳去除无太大变化,当水力条件进一步提高时, UV_{254} 的去除率缓慢下降,这可能是由于类芳香型有机碳去除率降低所致。

对于混凝剂的投加量对 DOM 的去除而言,2 种不同的混凝剂并未展示出较大的去除率差异。在最小的投加量下 ($0.01 mol \cdot L^{-1}$), $Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 能够对 DOM 有较大去除。并且由于 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 为同

种电荷阳离子 根据 DLVO 理论 对于 DOM 的双电层压缩等效^[2]。比较 TOC 和 UV_{254} 的去除率发现 2 种混凝剂对含芳香类有机物的去除要好于非芳香类组分的去除。 Al^{3+} 略优于 Fe^{3+} 对 DOM 的去除率,这可能因为铝盐形成的絮体比铁盐对带负电荷的有机质有更好的吸附结合作用^[29]。但是在较高浓度的投加量下,并未完全体现出较大的去除率差异。

图 2 表示的是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 在处理水样 pH 值的变化趋势。投加混凝剂以后, pH 值分别降低至 4 和 2.3, 然后呈现出缓慢降低的趋势。随着投加量的增加,水解过程电离出来的 H^+ 增多,使 pH 值逐渐降低。实验结果与周玲玲等^[29] 的研究一致,此时可能导致水解产物和絮体所带的正电荷密度升高,有利于带负电荷的 DOM 的吸附,提升去除率。铝盐 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 水解产物的比表面积为 $200 \sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于铁盐 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 水解产物的比表面积 ($160 \sim 230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[29]), 所以对 DOM 的去除率要高于 FeCl_3 ^[30]。

2.3 卤代烃生成势的实验

分别对红枫湖取水口原水 DOM 和在不同混凝剂种类、投加量、水力条件的影响下,分析卤代烃的生成势的变化趋势。

2.3.1 取水口 DOM 卤代烃生成势

图 3 表示的是红枫湖取水口卤代烃生成势。 CHCl_2Br 和 CHClBr_2 有较大的生成势(约 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{C})$), CHCl_3 和 CHBr_3 生成势较小($< 50 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{C})$)。THMs 的生成势约为 $500 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{C})$, 说明红枫湖取水口 DOM 有较高的 THMs 生成贡献。湖水中的 Br^- 是贡献溴代 THMs 产生的原因。已经有相关研究表明,氯化后生成的次氯酸(HOCl) 和 Br^- 反应,生成次溴酸(HOBr), 由于其反应常数比次氯酸要高,所以更容易产生溴代 THMs^[31]。

2.3.2 混凝条件对 THMs 生成势控制的影响

图 4 表示了红枫湖取水口 DOM 在不同水力条件和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量下 THMs 的生成势变化。不同水力条件下, THMs 的生成势呈现出逐渐减小的趋势。对比图 1(a), 减小的原因可能是在低水力条件下, DOM 的去除率较低, 水体中还富含较多的 THMs 前体, 所以有较高的 THMs 生成势。对于提高水力条件的情况, THMs 的消毒副产物生成势降低, 这可能是由于在提高转速的同时, 较多的 THMs 前体物质得到了去除。

相对于水力条件对 THMs 生成势的影响, 混凝剂的投加量对 THMs 的控制影响不大, 很有可能是由于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 DOM 中自带的负电荷基团有较好的混凝效果。后续增加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量, 未见 THMs 生成势有较大的下降。

图 5 表示了红枫湖取水口 DOM 在不同水力条件和 FeCl_3 投加量下 THMs 的生成势变化。在不同水力条件下, THMs 的生成势呈现出先增加后减小的趋势。对比图 4, FeCl_3 混凝相对于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 产生少量的三溴甲烷, 这可能是由于不同的混凝剂去除 THMs 的前体差异, 导致 THMs 产生过程中的路径发生变化^[5]。THMs 生成势呈现出先增加后减小的趋势, 这也可能和使用不同的混凝剂影响有关。二氯一溴甲

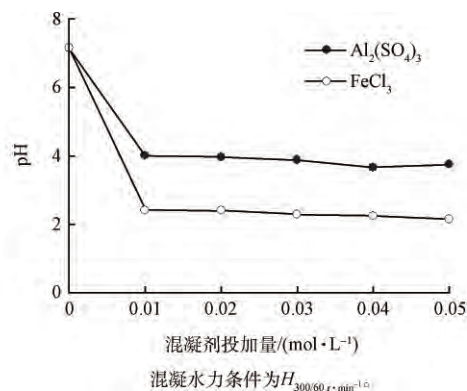


图 2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 混凝条件对 pH 的影响

Fig. 2 Impact of coagulation condition $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 on pH variation

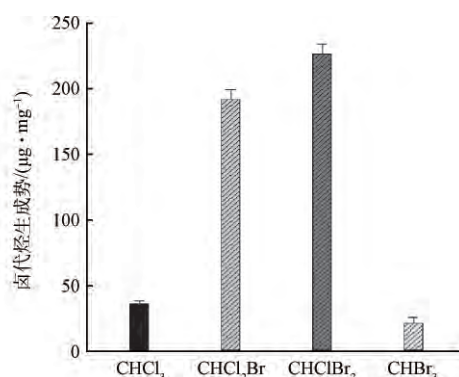


图 3 红枫湖取水口 DOM 在氯化条件下卤代烃生成势

Fig. 3 THM formation potential of DOM at water intake of Hongfeng lake upon chlorination

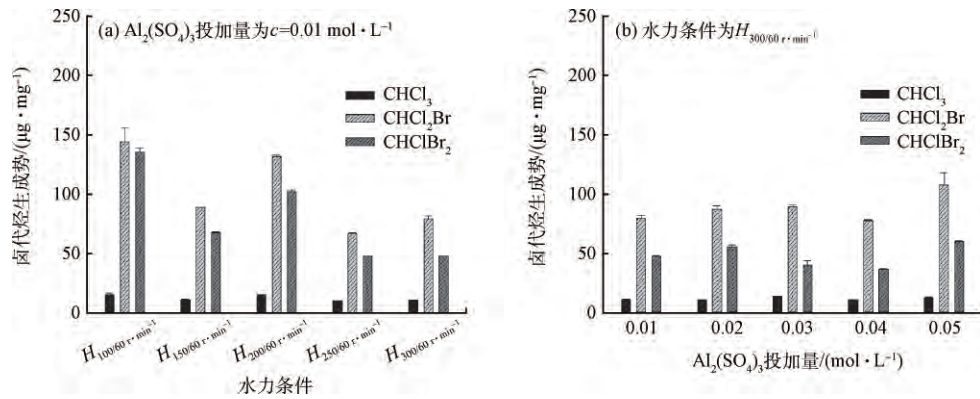


图4 红枫湖取水口 DOM 在不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量和水力条件下 THMs 生成势的变化

Fig. 4 THMs formation potential variation of DOM at water intake of Hongfeng lake under different $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ doses and hydraulic conditions

烷和一氯二溴甲烷是生成势最高的 2 种 THMs。对于图 5(b), 在 $H_{300/60} \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 水力条件下, 不同的 FeCl_3 投加量对 THMs 生成势的去除效果不明显, 很有可能是在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量下, Fe^{3+} 已经压缩了 DOM 的双电层, 其中含负电荷的基团已经得到了较大的去除。

另外, 投加混凝剂后, 水体的 pH 降低(图 2), 也部分抑制了 THMs 的氯代反应, 前期有研究表明 pH 降低导致 THMs 生成势下降。HU 等^[31]和 NAVALON 等^[32]研究了在不同的 pH 条件下 THMs 的生成势变化, 在 $\text{pH} < 7$ 时, HOCl 和 HOBr 与 DOM 的反应受到了抑制, 降低了生成势。所以在混凝去除 DOM 以后, THMs 生成势的降低有一部分可能是由于 pH 降低所致; 张永吉等^[33]也研究了 Al^{3+} 和 Fe^{3+} ($5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 THMs 的控制效果, 发现随着混凝剂投加量的增加, THMs 生成势有降低趋势。

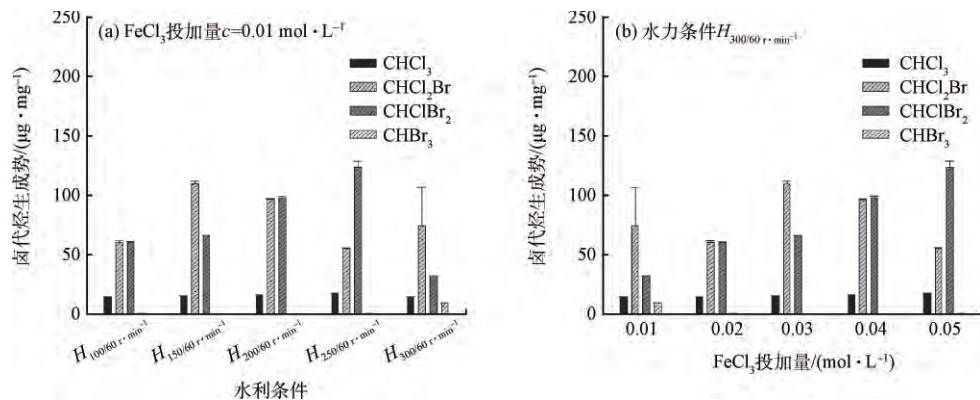


图5 红枫湖取水口 DOM 在不同 FeCl_3 投加量和水力条件下 THMs 生成势的变化

Fig. 5 THMs formation potential variation of DOM at water intake of Hongfeng lake under different FeCl_3 doses and hydraulic conditions

综合上述数据的讨论和分析, 可以看出 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 在投加的混凝剂浓度和水力条件下, 对 4 种 THMs 的去除都有较好的效果。其中, 在 2 种混凝剂的投加作用下, 对 THMs 的去除可以达到 60% 左右, 在该实验的投加量下, Al^{3+} 与 Fe^{3+} 对 DOM 的去除差异并不明显。

2.4 红外光谱(FTIR)分析

图 6 表示的是红枫原水 DOM 和不同 FeCl_3 (0.01 、 0.03 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 投加量在 $H_{300/60} \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 水力条件下 FTIR 的图谱对比。对于红枫原水而言, 在波数为 1200 、 1400 、 1800 、 3500 cm^{-1} 处有较大吸收峰。然而在投加 FeCl_3 以后, 1200 和 1400 cm^{-1} 处的吸收峰带消失。对于不同 FeCl_3 投加量, 吸收峰的位置变化不大, 这意味着增大 FeCl_3 的投加量, 并不能进一步改变 DOM 中的官能团。

波数为 $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,可能是由于 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动表明了醌类、共轭酮类和其他类似不饱和官能团的存在,在 $1\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的波数代表多聚糖类物质的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[16]。所以大致可以判断混凝去除的 DOM 中包含有共轭等 THMs 生成势贡献较大的基团^[6,34],与 UV_{254} 较高的去除率相吻合(图 1)。前期的研究报道指出, SUVA 的变化趋势反映出 FeCl_3 对类共轭结构的去除效果要好于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[29,33] 这可能是和产生的絮体吸附点位数量及正电密度的大小对类共轭结构的相互作用所导致。

对比红枫取水口原水 DOM 和混凝后 DOM 在波数 $3\ 400\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动) 区间的吸收,表明了氮化合物的存在 $3\ 600\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现的典型吸收谱带也可能为醇和酚中的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动及羟基吸收带,可能归属于羧酸中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动,而在波数为 $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内有饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动,表明了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 官能团的普遍存在;在混凝后的样品和原水中同时观测到这些吸收峰,也证明了混凝对这些官能团去除影响不大^[16]。

图 7 表示的是红枫原水 DOM 和不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($0.01\ 0.03$ 和 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 $H_{300/60\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 水力条件下投加量 EEM 的光谱图。CHEN 等^[26] 对几种特征有机质进行了三维荧光光谱的研究,按照区间的划

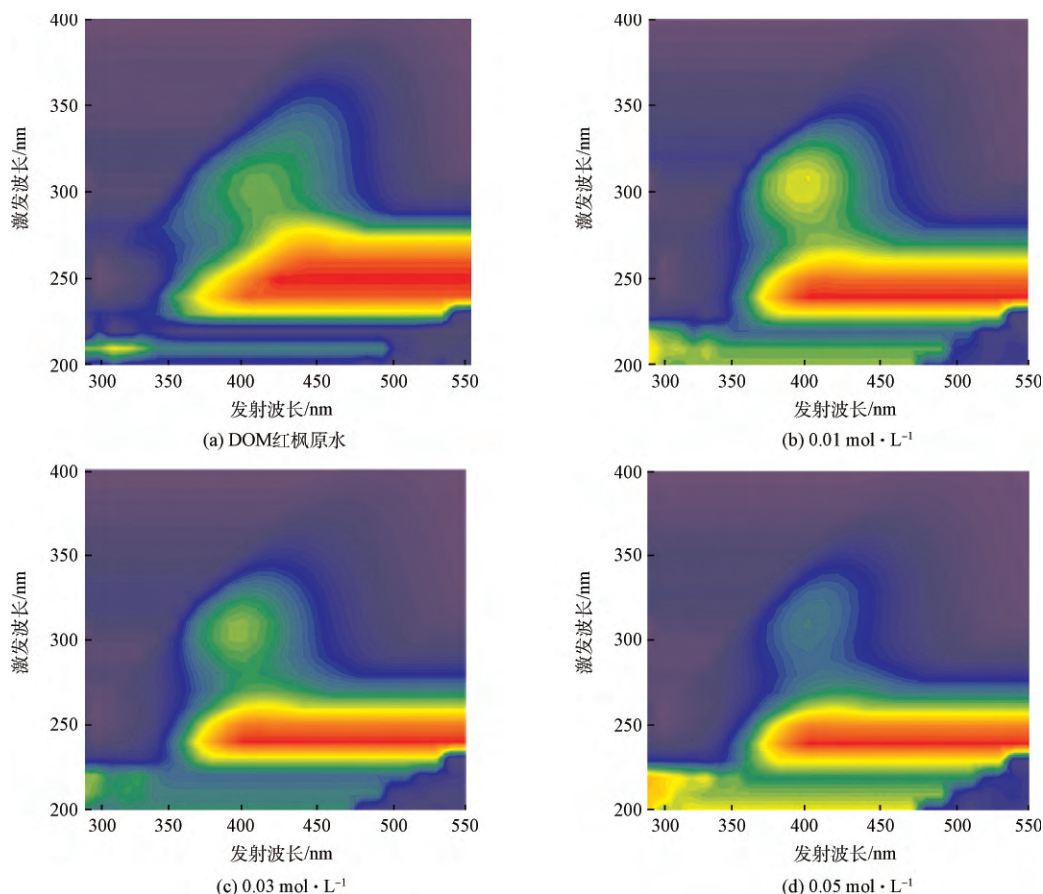


图 7 不同 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量对红枫湖取水口 DOM 三维荧光光谱(3D-EEM)变化

Fig. 7 3D-EEM variation of DOM at water intake at Hongfeng lake under different $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ doses

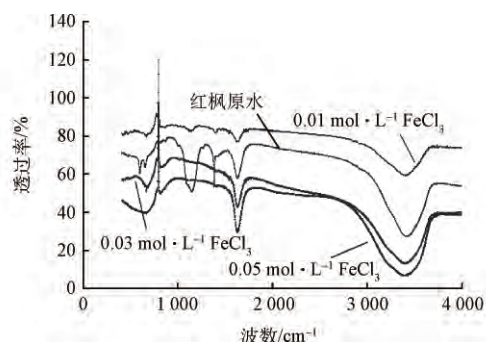


图 6 不同 FeCl_3 投加量对红枫湖取水口 DOM 官能团影响的红外光谱(FTIR)分析

Fig. 6 FTIR analysis of functional group variation of DOM at water intake at Hongfeng lake

分,把区域分为5个部分,DOM的 E_x/E_m 荧光峰位置可以分为:区域I、II($E_x < 250 \text{ nm}$, $E_m < 380 \text{ nm}$,以 E_m 为 330 nm 为界)为带有芳香结构的蛋白质,区域III($E_x < 250 \text{ nm}$, $E_m > 380 \text{ nm}$)为富里酸类物质,区域IV($E_x > 250 \text{ nm}$, $E_m < 380 \text{ nm}$)为可溶性代谢物,区域V($E_x > 280 \text{ nm}$, $E_m > 380 \text{ nm}$)为腐殖酸类物质。

图7(a)中可以明显看出,红枫湖取水口DOM中腐殖酸和富里酸类物质相对于可溶性代谢物和芳香类蛋白质而言,是主要的成分,其荧光强度要远远高于其他区域。从图7(b)~(d)的趋势可以看出,随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加浓度的增加,腐殖酸类物质的荧光强度开始降低,所以可以断定投加混凝剂以后对DOM的主要成分去除主要是腐殖酸。周玲玲等^[10]研究了4种不同混凝剂对腐殖酸和富里酸的去除对比,结果表明对腐殖酸的去除有更好的效果,王娜^[11]的研究也表明了可能是腐殖酸能提供较多的与 Al^{3+} 的结合点位,在更大程度上改变其粒度和Zeta电位的变化,能进一步促进絮体的形成。所以三价金属离子主要去除的是DOM中的腐殖酸成分。另外强化混凝使得 UV_{254} 降低了85%左右,可以进一步推断类芳香共轭结构为腐殖酸中主要的官能团。THMs的生成势降低了60%左右,可以初步判断剩余的40%THMs的贡献来源于内源有机物中的芳香类蛋白质和富里酸成分。

3 结论

1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 均能对红枫湖取水口DOM有较好的去除效果,其中TOC的去除率为60%左右, UV_{254} 的去除率为85%左右,水力条件对DOM的去除率比混凝剂的投加量影响更为显著,在 $H_{300/60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}}$ 的条件下有较好的去除率。

2) 2种混凝剂对THMs的生成势有较好的去除,THMs的去除率均在60%左右,二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷为主要的THMs,占总THMs生成势的80%以上。

3) 结合FTIR和3D-EEM的表征结果,2种三价阳离子对DOM的去除主要为腐殖酸中的共轭结构基团,其机理可能是腐殖酸中的类共轭结构能与 $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 絮体产生较多的结合点位,在更大程度上改变其粒度和Zeta电位的变化。水处理厂需要结合其他处理技术来控制DOM中非腐殖酸部分,防止氯化消毒THMs超标的风险。

参考文献

- [1] 周林岩. 我国饮用水安全保障问题研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011
- [2] MATILAINEN A, VEPSÄLÄINEN M, SILLANPÄÄ M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science* 2010, 159(2): 189-197
- [3] NIKOLAOU A D, LEKKAS T D. The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: A review[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 2001, 29(2/3): 63-77
- [4] KRASNER S W, WEINBERG H S, RICHARDSON S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. *Environmental Science & Technology* 2006, 40(23): 7175-7185
- [5] RICHARDSON S D, POSTIGO C. *Drinking Water Disinfection By-Products, Emerging Organic Contaminants and Human Health*[M]. Barcelona Spain: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 93-137
- [6] WANG Z, CHOI O, SEO Y. Relative contribution of biomolecules in bacterial extracellular polymeric substances to disinfection byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology* 2013, 47(17): 9764-9773
- [7] WANG Z, HESSLER C M, XUE Z, et al. The role of extracellular polymeric substances on the sorption of natural organic matter[J]. *Water Research* 2012, 46(4): 1052-1060
- [8] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WANGER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research[J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 2007, 636(1/2/3): 178-242
- [9] GOUGH R, HOLLIMAN P J, WILLIS N, et al. Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works[J]. *Science of the Total Environment* 2014, 468: 228-239
- [10] 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 等. 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究[J]. *环境科学* 2012, 33(8): 2680-2684

- [11] 王娜. 腐殖质在混凝与预氧化工艺中的特性及对水处理效能的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012
- [12] 胡晓勇, 王盼盼. 聚合氯化铝对消毒副产物前体物的混凝去除效能[J]. 中国给水排水 2016 32(17): 61-64
- [13] 李多, 苗时雨, 张怡然, 等. 高锰酸钾预氧化-强化混凝控制饮用水消毒副产物的研究[J]. 水处理技术 2014 40(2): 26-30
- [14] 唐楠, 王小任, 杨宏伟, 等. 混凝对不同腐殖质生成氯代消毒副产物的影响[J]. 给水排水 2016 52(7): 24-28
- [15] 张婧, 翟洪艳, 季民. 混凝对藻源有机物的去除及其消毒副产物的控制[J]. 中国给水排水 2016 32(3): 56-60
- [16] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机理与控制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010
- [17] 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 等. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. 环境科学研究 2013 26(1): 72-79
- [18] AWAD J, VAN LEEUWEN J, CHOW C, et al. Characterization of dissolved organic matter for prediction of trihalomethane formation potential in surface and sub-surface waters[J]. Journal of Hazardous Materials 2016 308: 430-439
- [19] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2013 405(1): 109-124
- [20] 岳兰秀, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 红枫湖和百花湖天然溶解有机质的分子荧光特征与分子量分布的关系[J]. 科学通报 2005 50(24): 2774-2780
- [21] 岳兰秀, 吴丰昌, 陈文龙. 贵州百花湖水中溶解有机质的分子量分布随深度的变化规律[J]. 环境科学与管理 2008, 33(5): 66-70
- [22] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. 环境科学学报 2016 36(2): 359-372
- [23] 王立英, 张润宇, 吴丰昌. 贵州红枫湖溶解有机质不同分离组分的卤代活性研究[J]. 农业环境科学学报 2012 31(10): 2006-2012
- [24] MATILAINEN A, GJESSING E T, LAHTINEN T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment[J]. Chemosphere 2011 83(11): 1431-1442
- [25] WANG Z, KIM J, SEO Y. Influence of bacterial extracellular polymeric substances on the formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts[J]. Environmental Science & Technology 2012 46(20): 11361-11369
- [26] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology 2003 37(24): 5701-5710
- [27] 王立英, 吴丰昌, 张润宇, 等. 红枫湖溶解有机质不同有机组分的地球化学特征[C]//中国矿物岩石地球化学学会, 中国科学院地球化学研究所. 中国矿物岩石地球化学学会第 12 届学术年会. 贵阳 2009
- [28] 方志青, 李存雄, 张明时, 等. 百花湖、阿哈水库底泥及营养盐蓄积量的估算[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2009 27(4): 30-33
- [29] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. 环境科学 2008 29(5): 1187-1191
- [30] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形态在混凝中的作用机制[J]. 环境科学 2006 27(12): 2467-2471
- [31] HU J, QIANG Z, DONG H, et al. Enhanced formation of bromate and brominated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters under catalysis of copper corrosion products[J]. Water Research 2016 98: 302-308
- [32] NAVALON S, ALVARO M, GARCIA H. Carbohydrates as trihalomethanes precursors: Influence of pH and the presence of Cl^- and Br^- on trihalomethane formation potential[J]. Water Research 2008 42(14): 3990-4000
- [33] 张永吉, 南军, 刘前军, 等. 铁盐和铝盐混凝剂对消毒副产物的控制作用及机制研究[J]. 环境化学 2004 23(4): 420-423
- [34] CHU W, YAO D, GAO N, et al. The enhanced removal of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product precursors using integrated permanganate oxidation and powdered activated carbon adsorption pretreatment[J]. Chemosphere 2015 141(23): 1-6

(责任编辑: 郑晓梅)