

文章编号: 1000-582X(2012)09-143-09

颗粒物附着有机物的分布及其典型官能团的转化

王磊磊^{1,2}, 陈卫³, 林涛³

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092; 3. 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 通过超声提取(Ultrasonic extraction, UE)及气相色谱-质谱联用法分析(Gas chromatography-Mass spectrometer, GC-MS)对饮用水活性炭工艺出水中的颗粒物进行有机成分组成分析, 考察颗粒物附着有机物的种类、特征、来源、转化机制及分布规律。结果表明, 活性炭出水中颗粒物上的附着的弱极性有机物以烃类(37.75%)、酸酯类及酮类(32.60%)为主, 并随粒径不同而略有差别。活性炭对有机物的去除受有机物的特性和其自身的性质影响; 活性炭对各分子量范围内有机物的生物降解作用主要包括直接氧化分解、胞外酶对有机物的分解作用、生物吸附絮凝作用。因此有必要从附着态有机物角度控制活性炭出水中颗粒物的数量, 以减少三卤甲烷(THMs)生成, 提高活性炭出水的化学安全性。

关键词: 活性炭工艺; 颗粒物; 有机物; 气质联用; 安全性

中图分类号: TU991

文献标志码: A

Distribution and typical transformation of organic functional groups attaching to particles

WANG Leilei^{1,2}, CHEN Wei³, LIN Tao³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; 2. Shanghai Municipal Engineering Design General Institute (Group) Ltd. Co., Shanghai 200092, P. R. China; 3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China)

Abstract: UE extraction and GC-MS determination are used to analyze organic ingredients adhesion to particles in GAC effluents, and examine the types, characteristics, sources, transformation mechanisms and distribution of organic matter attached to particles. The results indicate that the weak polar organic adhesion to particles in GAC effluents mainly included the hydrocarbons (37.75%), esters and ketone (32.60%). There is a slightly different amount of organic matter attached to particles with different sizes. The transfer and transformation of organic matter attached to particles present the changes of number and type of functional group, and molecular structure determined the migration and transformation behavior of physical and chemical properties of organisms in the environment, and the internal eco-toxicological effects. And on this basis, it is necessary to control the number of effluent particles to reduce THMs and improve chemical security.

Key words: GAC process; particles; organic matter; gas chromatography-mass spectrometer; security

收稿日期: 2012-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50778062); 中国博士后基金资助项目(2011M500817); 上海市博士后基金资助项目(11R21421100)

作者简介: 王磊磊(1981-), 男, 博士, 主要研究方向: 饮用水安全, (E-mail) wangleilei@smedi.com.

研究活性炭工艺中颗粒物上附着有机物的组成特征、来源、转化及分布规律,完善颗粒物协同有机物的高效水质处理控制原理,将对饮用水处理工艺出水安全性的提高具有重要意义。

长期以来,对天然水体颗粒物较多的从泥沙动力学角度研究^[1-3],近些年来才逐步开展从水质科学和环境科学角度研究水体颗粒物^[4-5]。随着环境问题日益被重视,水体颗粒物的组成、性质、其结合无机、有机污染物的行为、对有机物的附着作用方式等^[6]越来越受到各国学者的广泛关注,成为当前水质科学的重要研究领域。水体颗粒物之所以成为供水安全的潜在污染物,一是因为其本身具有一定影响水质的作用^[7],二是因为颗粒物容易成为难降解有机有毒物质的载体^[8],两者紧密结合为复杂聚合物^[9]。已有研究表明,水中致病微生物主要附着在颗粒表面或近表面,各工艺出水中的颗粒表面和内部含有大量的生物物质^[10],对于水环境中微量物质转移和富集过程、生物吸附具有特殊的动力学性质和可变性^[11-12],受其可利用性和生物活动性控制。基于此,现代水质科学与净化技术对颗粒物特别关注。饮用水与废水处理中对颗粒物的控制标准日趋严峻,其优先考虑着眼点也是微量痕量有机有毒

物质。

在饮用水处理流程中,尤其是作为深度处理工艺代表的活性炭过滤工艺中,颗粒物研究刚刚起步^[13],尚缺乏有效的评价和控制技术体系,颗粒物及其附着有机物的结构特征、协同效应及转化机制等鲜有涉及,定量求证方法尚未统一。本研究以有机化学及分配理论为基础,提出了活性炭出水中颗粒物上附着有机物的提取及统计分析方法,研究了典型附着有机物的转化和出水安全性影响问题。

1 材料与方法

1.1 工艺条件及试验水质

试验在水厂进行,原水为长江下游段水源水。水厂采用常规水处理工艺见图 1。水厂 V 型滤池滤后水浊度常年稳定达标,年均值低于 0.5 NTU。若仅以浊度作为滤池出水水质的监控参数,其供水安全性较高。试验用水选择图 1 所示处理工艺的活性炭出水,其基本水质条件见表 1。过滤工艺参数如下:虹吸滤池滤速 8 m/h,砂层厚度 1.2 m,气水联合反冲洗;活性炭柱 EBCT18 min,炭层厚度 1.2 m,气水联合反冲洗,反冲洗周期 14 d。

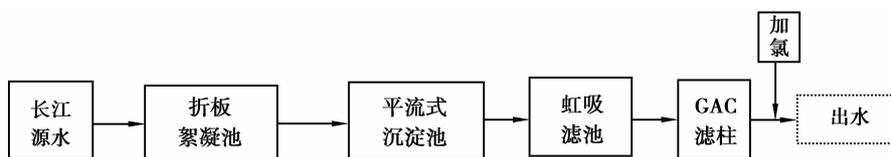


图 1 水厂处理工艺简图

表 1 试验期间活性炭柱出水水质

浊度/NTU	水温/℃	高锰酸盐指数/(mg·L ⁻¹)	pH	氨氮/(mg·L ⁻¹)	细菌总数/(CFU·mL ⁻¹)
0.1~0.5	23~25	1.2~2.0	7.4~7.6	0.01~0.1	500~1 000

1.2 颗粒物附着有机物的提取测定

1) 试验中提取颗粒物时选择了 3 种孔径的微滤膜,分别为 10、3、0.45 μm;选取 a(正己烷/二氯甲烷,1:1),b(正己烷/丙酮,1:1)作为此次实验的 2 组萃取剂。

2) 参考美国 EPA 标准检测方法,并根据实际条件,选择超声波萃取^[14]法作为首选的颗粒物样品中有机物的提取方法^[15]。超声波萃取温度:室温;萃取时间:30 min。

3) 根据检测精度和试验条件,采用 GC-MS 联

用法^[16]对提取出的颗粒物附着有机物进行定性定量分析。色谱条件:DB-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温采用程序升温,初温 45℃,保持 3 min,以 5℃/min 的速率升至 250℃,保持 10 min,然后以 10℃/min 的速率升至 290℃终温,保持 3 min;检测器温度 300℃;柱流量 0.6 mL/min,载气为氦气;分流比 20:1。质谱条件:电离方式为电子轰击,电子能量为 70 eV;离子源温度 250℃;倍增器电压 2 400 V;扫描范围 35~500 amu。

1.3 活性炭主要性能参数测定

1)比表面积及孔容:使用 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 V3.00 气体吸附分析仪,于 $-195.577\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮气吸附,由测得的吸附等温线计算比表面积和孔结构参数;比表面积(SP)由 BET 法计算,总孔容(VP)由相对压力为 0.99 时的液氮吸附量换算成液氮体积得到。

2)活性炭官能团:采用 Boehm 体积滴定法^[17],以甲基橙、酚酞为指示剂,每个样品测两次,两次误差控制在 5% 以内。Boehm 滴定法是目前最简便常用的活性炭表面化学分析方法。

2 结果与讨论

2.1 有机物统计及组成分析

普遍认为,颗粒物对有机物的吸附实际上是由颗粒中的矿物组分和有机物 2 部分组成。由于矿物质表面具有极性,在水环境中发生偶极作用,使极性水分子易与矿物质表面结合而占据其表层的吸附位,非极性的有机物较难与矿物质结合。因此,认为矿物组分对有机污染物的吸附是次要的,对吸附起作用的主要物质是有机物。

2.1.1 颗粒物附着有机物的分布与组成

根据颗粒物样品的 GC-MS 图(未给出)统计质谱检测结果,除去柱内流失硅烷和匹配度低于 40 的有机物影响,共检测出弱极性有机物质 388 种,分别属于烷烃类、芳香烃类、醇酚类、醛酮类、酸酯类、酰胺类等,统计结果见表 2 中。综合 2 种萃取剂的检测结果表明,颗粒物上附着的有机物官能团总体以烃类和含氧官能团为主,其中正构或支链烷烃、环烷烃、烯炔烃等烃类官能团所占比例最大,为 37.75%,酸酯类、醛酮类、醇酚类等含氧官能团为 32.60%,芳香族官能团占 18.87%,而具有重要生理性的物质如胺类有 12 种。检测出的酯类物质所占的比例均超过了 13% 以上,颗粒物上的酯类物质主要是烷酸酯、邻苯二甲酸酯类及其同系物、磷酸三丁酯、亚麻酸甲酯、酮酸酯。

不同粒径的颗粒物上附着的有机物总量略有差别,3 μm 以下的颗粒物数量较多导致萃取的有机物种类较多,10 μm 以上的颗粒物由于本身的不规则松散结构,使得部分有机物更容易附着。3 μm 以上的颗粒物附着的有机物官能团占总数的 63.28%,而其中 1/3 为含氧官能团,芳香烃所占比例为 18.82%。正构烷烃主要分布在粒径小的颗粒物上,

即在小于 3 μm 的粒径中正构烷烃的含量高于其他级别。总体而言,活性炭出水中颗粒物上的附着的弱极性有机物以烃类、酸酯类、酮类为主,同时存在少量的酰胺类、硫脲类、胍类化合物,烃类中芳香烃、烷烃和环烷烃为主要组成。

表 2 颗粒物附着有机物质种类统计表

有机物种类	二氯甲烷提取物/ μm			丙酮提取物/ μm		
	≥ 10	3~10	0.45~3	≥ 10	3~10	0.45~3
烷烃	12	8	10	8	14	11
环烷烃	6	4	10	12	9	7
烯炔烃	6	1	8	9	10	9
芳香烃	13	6	14	15	14	15
卤代烃	1	1	4	4	1	1
醇酚类	3	2	4	5	6	5
醛酮类	3	4	11	9	8	6
酸酯类	14	6	16	13	8	10
胺类	2	1	3	4	—	2
其他官能团	2	1	2	5	5	5
总计	62	34	82	84	75	71

颗粒物上附着的有机物种类主要取决于有机物官能团的亲疏水性、颗粒物的表面特征及金属离子组成。检测出的大部分有机物具有疏水性基团,诸如炔类、酯类、多环芳烃类、酰胺类有机物,疏水性比较大,易受憎水基团的作用而易附着在细小的颗粒物上。同时由于不规则体颗粒物主要是由圆状、片状、块状等形状各异的颗粒结合而成,颗粒间多孔且结合紧密,颗粒物的表面物理特征使得有机物附着在颗粒上的种类较多。能够释放质子或者结合质子的基团,在通常情况下也具有与水中金属离子发生配位络合的能力,这些基团称为有机物的结合点位^[18]。之前的研究发现^[19],颗粒物中的金属元素组成较为复杂,包括 Ca、Fe、Al、Mg、K、Na、Ti 等。由于颗粒物上中含有羧基和羟基的有机物增多,增加了水中金属离子与其发生络合配位的几率。当这些有机物通过混凝或者活性炭吸附被去除时,与其发生配位的金属离子也会随之从水中损失。

活性炭粒表面的氧以羟基、羰基、羧基和内酯基形式存在,这 4 种基团和能谱分析中主碳峰的 C_{1s} 电子结合能分别为 286.3、288.3、289.4、291.8、284.7 eV。同时滴定结果发现活性炭粒表面的碱性

基团占据较高比例。活性炭出水中的颗粒物中包含一定数量的活性炭粒,检测到颗粒物中的含氧官能团较为丰富,随其粒径分布不同种类有所差别,主要包括羧基、羟基、羰基、咪唑、吡啶、酰胺等,其中酸类物质包含有烷酸、烯酸、苯基酸、酮酸。根据有机物的理化特性及相似相容原理,由于化学反应的存在条件和官能团的相似性,活性炭出水中的颗粒物更易于和细小的活性炭粒发生桥联、附着、粘合、包裹作用,从而使得颗粒物和活性炭粒一同随出水流出。

2.1.2 活性炭进出水中有机物分析

根据质谱检测的统计结果(见图 2),活性炭进水中共统计出弱极性有机物质 112 种,主要官能团有烷烃类、酸酯类、醇酚类等,烃类中以正构烷烃、环烷烃、芳香烃类为主;活性炭出水中共统计出弱极性有机物质 276 种,主要官能团有烷烃类、酸酯类、醇酚类等,烃类中亦以烷烃、环烷烃、芳香烃类为主。

溶解态有机物官能团总体也以烃类和含氧官能团为主,与颗粒物附着的有机物相比,烷烃所占的比例明显增高,活性炭出水中正构或支链烷烃、环烷烃、烯炔烃等烃类官能团所占比例增加至 53.77%,酸酯类、醛酮类、醇酚类等含氧官能团下降为 25.16%,芳香族官能团占 9.43%,而具有重要生理性的物质如胺类、亚胺类(吡咯)亦有 12 种之多。除了上述几类物质之外,各样品中还测试出了含氧有机化合物(苯并咪唑系列)、含硫化合物(苯并噻吩系列)等的高分子量的有机污染物,但浓度都比较低。这些污染物可能来源于生活垃圾燃烧产物,随着雨水沉降而进入水体。

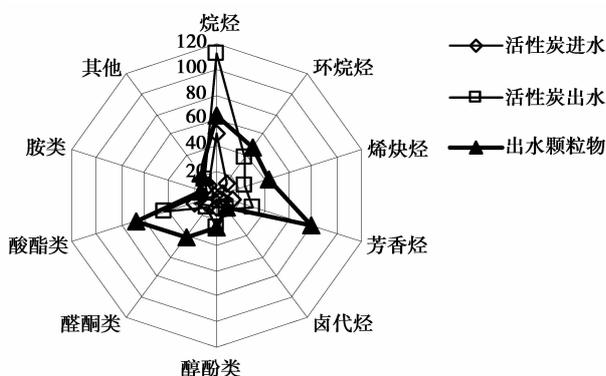


图 2 活性炭工艺有机物质种类变化

研究认为,一般的饱和有机物在近紫外区无吸收,含共轭双键或苯环的有机物在紫外区有明显的吸收或特征峰,多环芳烃吸收波长向紫外区长波长

方向偏移。通过紫外吸收情况可以间接了解水质的特性和水样中有机污染物的结构变化。图 3 为活性炭运行 4 个周期内对 UV_{254} 去除效果,结果表明,溶解性有机物的含量分布与前述的检测分析基本一致。活性炭出水中减少的有机物一部分被吸附与活性炭的孔道结构中,另一部分则附着于出水中大量的颗粒物表面。

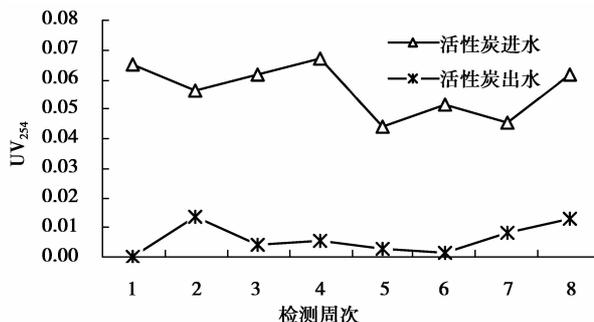


图 3 活性炭运行对 UV_{254} 去除效能

2.1.3 有机物附着于颗粒物的理论分析

国内外已有较多研究关于有机污染物与水体悬浮颗粒物的结合机理,主要有疏水吸附和分配、氢键、电荷转移、共价键、范德华力等。有机污染物与颗粒物附着组分结合的过程中,往往是多种机理同时发生。一般认为,非离子型有机化合物主要以疏水键与颗粒物的疏水组分结合^[20],而含极性官能团的有机化合物与颗粒物的结合机制则较为复杂。关于有机物在颗粒物上的吸附,目前主要存在着两种理论,即传统的分配理论和表面吸附理论。

线性分配模型认为^[21],疏水性有机物在水体-颗粒物上的吸附方面主要是溶质的分配过程,即疏水性有机物从其热力学不稳定的水相,分配到热力学稳定的颗粒物中的有机质相的过程,而且认为疏水性有机物主要是分配到颗粒物中的相对均匀,高度无定型的、亲脂的、胶状的腐殖酸基质中,同时假设不同颗粒物中的有机质在成分和结构上都是均一的。但是,近年来大量实验中常出现非线性的吸附现象^[22-23](如慢吸附、解吸附滞后)和溶质与溶质间的竞争吸附等,这些都不能用简单的线性分配模型进行合理解释,也就无法再用线性模型预测疏水性有机物在环境中的迁移转化趋势。

虽然线性分配模型成功的解释了许多有机物在土壤颗粒体上的吸附行为,但近年来众多研究者开始认识到有机质的组成和成分并不是线性分配模型

认为的那样具有均一性,而是具有高度的异质性^[24],如颗粒物能分级提取出胡敏酸、富里酸、胡敏素、配络根等,而且对有机物在颗粒物中的吸附解吸附表现出不同的作用。因此,有机物除了分配到颗粒物有机质外,还有其他的作用机制。如有机物通过扩散作用进入颗粒物颗粒内部需要经历 4 个步骤:a)在溶液中扩散;b)穿过包裹颗粒物颗粒的水化膜;c)在颗粒物内部中的孔隙进行扩散,其主要发生在孔隙液体或孔隙壁表面上;d)进入颗粒物晶格。步骤 c)和 d)在有机物的慢吸附过程中是限速步骤。目前,不同环境条件下颗粒物的结构组成模型和附着各组分的分配机制尚缺乏统一的认识。

2.2 活性炭工艺中有机物来源及转化

水处理过程中的有机物包括各种天然有机物和更多种类的人工合成有机化学品,它们以各种形态结合在颗粒物表面上,随颗粒物迁移、沉积、沉淀、过滤,并且进行包括降解在内的各种界面反应。有机物在转移转化过程中存在着官能团数量和种类的变化,分子结构是决定有机物的物理化学性质在环境中迁移转化行为和生态毒理学效应的内因。具有类似分子结构的物质,也可能具有类似的物理化学性质、环境归趋和生态毒理学效应,即:有机物的物理化学性质、环境行为和生态毒理学参数,与其分子结构之间存在内在联系^[25]。

2.2.1 活性炭对有机物的吸附作用

活性炭对有机物的去除受有机物的特性和其自身的性质影响,主要有 2 个方面:一是有机物极性的影响,同样大小的有机物,溶解度小、亲水性差、极性弱的,活性炭对其吸附效果越好,反之有机物溶解性越大、亲水性越强,活性炭对它的吸附效果越差;二是活性炭的孔径也决定了活性炭对不同相对分子质量大小的有机物的去除效果。所以,活性炭对相对分子质量在 500~3 000 Dal 的有机物去除效果良好,对于相对分子质量小于 500 Dal,大于 3 000 Dal 的有机物没有去除效果。

活性炭在使用过程中吸附性能下降的原因(见表 3),可以认为有如下几点:吸附液相中所含有的微量高分子物质或聚合性物质,在活性炭中的聚积;从微生物体脱附代谢混入的杂质;由吸附的溶剂所生成的高分子物质在活性炭中的蓄积等。特别是在目的吸附物质通过氧化、分解、聚合等化学反应,而生成在通常的反冲洗操作中不能除去的那些高沸点物质的场合,由于在活性炭的内部也生成这些物质,

有时会导致活性炭的吸附性能急剧下降。随着运行时间的延长,活性炭床累积大量生物和非生物颗粒后,活性炭颗粒的微孔结构受到持续性的粘附,孔容积一定程度地减少,活性炭的吸附容量部分下降。经过周期性的反冲洗作用,活性炭的吸附容量又会部分恢复。同时,由于饮用水处理工艺中的贫营养特性,水中微量的有机物和无机物只能在一定程度上影响活性炭业已存在的孔容积和官能团总量。

表 3 活性炭使用前后性能参数

参数	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	碱性基团/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	酸性基团/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
使用前	862.066 8	0.205 468	0.84	0.45
使用后	842.891 0	0.179 536	0.81	0.43

首先,活性炭滤料在水力剪切作用下,工艺出水中形成的活性炭粒微孔和中孔孔隙结构特征均未发生显著变化,但是微孔和中孔的比表面积和孔容都有一定程度的减小,且微孔表面积和孔容的变化比中孔的变化更为显著。这说明一方面炭粒表面吸附的含氧官能团对炭粒孔径的分布情况基本没有影响,样品依然保持微孔型活性炭的特征;另一方面,表面含氧官能团的附着也造成了炭粒中部分孔径较小的微孔的堵塞^[26],从而导致炭粒的比表面积和孔容降低。

其次,活性炭表面的化学官能团因其原料、活化方法以及后处理工艺的不同而异,主要为含氧官能团,其具体又可分为酸性官能团和碱性官能团。一般说来,活性炭的氧含量越高,其酸性也就越强。具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性,氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性。活性炭表面过多的含氧官能团对有机物吸附质起一定阻碍作用。强极性的含氧官能团,特别是羧基,具有高度的亲水性,可与水分子发生作用形成水簇,堵塞一部分微孔,从而阻碍吸附质分子进入活性炭微孔,降低活性炭吸附容量。随着含氧官能团的增多,由于氧的强电负性,在活性炭的边位形成吸电子基团,导致活性炭表面 π 电子云密度降低,削弱与之间吸附质色散力,进而影响吸附容量。

2.2.2 活性炭对有机物的生物降解转化作用

活性炭能够迅速地吸附水中的溶解性有机物的同时,也能富集水中的微生物。在活性炭过滤层中,异养生物是由停留在活性炭微孔中的细菌菌落组成

的,使其表面能够生长出一定的生物膜,进而降解未被氧化的有机物和被氧化成小分子的羧酸、醛等。活性炭表面吸附的大量有机物也为微生物提供了良好的生存环境。在较为丰富的溶解氧的情况下,微生物以有机物为养料生存和繁殖,同时也使活性炭表面得以再生从而具有继续吸附有机物的能力,即大大地延长了活性炭的再生周期。但是由于可利用营养量很少,活性炭层处于贫营养环境下,为了进行生物降解就必须使细菌活动维持到最大,因此过滤介质的特性就非常重要。活性炭的颗粒度和表面化学性及电子状态,也影响到细菌的附着。生物活动消耗了被吸附的物质质量,使活性炭得到更新和再生,这有利于维持吸附平衡。

活性炭对各分子量范围内有机物的生物降解作用主要包括以下几个方面:1)微生物对小分子易降解有机物的直接氧化分解。源水经过混凝沉淀处理后,大量不可生物降解的大分子有机物和胶体物质被去除,剩下的亲水性易降解的小分子有机物与活性炭滤料上微生物的接触机会增多而易被其氧化去除。2)微生物胞外酶对有机物的分解作用。微生物的胞外酶和分泌物能够改变部分有机物的表面电荷而引起大分子的卷曲,有机物经过胞外酶的分解作用后,被转化成小分子有机物。3)生物吸附絮凝作用。微生物分泌出的多聚糖等粘性物质有着类似化

$$CPI_{\text{附着态}} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{31}}{C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{34}} + \frac{C_{17} + C_{21} + C_{23} + C_{31}}{C_{16} + C_{20} + C_{22} + C_{24}} \right], \quad (1)$$

$$CPI_{\text{溶解态}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{n=0}^{10} C_{15+2n} + C_{43} (n \neq 9)}{\sum_{n=0}^{16} C_{12+2n} (n \neq 13)} + \frac{C_{17} + C_{21} + C_{35}}{\sum_{n=0}^{11} C_{12+2n} + C_{42} (n \neq 6, 7, 10)} \right]. \quad (2)$$

2)环烃类。环烷烃包括烷基环己烷、甾烷及萜烷等带有环形的化合物。颗粒物中含有藿烷、甾烷等化合物,一般认为这些物质来源于生物体内的藿烷四醇、里白醇、甾醇等前身体^[29],是生物体死亡后,在沉积作用及矿化作用过程中在微生物作用、埋藏作用(温度、压力)、无机催化作用的影响下,经过一系列复杂的化学作用而转变的物质。

3)酸酯类。作为酸酯类代表物质,苯基酸酯类物质在环境中的降解途径包括生物降解、光解和水解,但光解和水解速度特别缓慢,尤其是长侧链的邻苯二甲酸酯类物质在自然环境中极难降解,只有特定的菌属才可以提高降解苯基酯的性能。目前分离到的能够降解苯基酸酯的细菌主要有荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌、短杆菌、棒状杆菌、乳杆菌、深红

学絮凝剂的性质,可与憎水性强的有机物发生电性中和与吸附架桥等作用^[27-28],使其被吸附到活性炭滤料表面得到去除。

1)烷烃类。活性炭出水颗粒物附着的烷烃类中,正构烷烃的组成和分布以及甾萜类等生物标志物是区别各种有机物来源的重要标志。正构烷烃碳数分布特征通常具有明确的生源意义,主峰碳数及碳优势指数(CPI)是表征正构烷烃分布特征的常用参数。其中低碳数部分(C11~C23)的正构烷烃主要来自前段处理工艺的出水或活性炭层低等生物,并且砂滤出水中的小分子有机物不具明显的奇偶优势,其CPI值接近于1。由于生物体内的正烷烃中奇数碳高于偶数碳,存在着明显的奇偶优势,而有机质在演化过程中是大分子变成小分子,结构复杂的分子变成结构简单的分子,正烷烃奇数优势消失,因此奇偶优势值越大,则说明该样品的演化程度和生物群体的成熟度越高,反之越低。由式(1)、(2)统计计算可知,活性炭出水中颗粒物附着的有机物CPI值为0.9909,出水中溶解态有机物的CPI值为0.5319,表明附着态有机物生物源的贡献很小,而主要来自与前处理工艺的出水及附着于矿物颗粒上的有机物。水中溶解态的正构烷烃主峰碳在C20或C24以上均具有强烈的偶碳数优势,因此活性炭出水中正构烷烃均并未受到生物来源的影响。

红球菌、黄杆菌等。研究发现,活性炭层和出水中的细菌包括假单胞菌属、产碱杆菌属、肺炎克雷伯杆菌、黄质菌属、不动杆菌属和色杆菌属等。而假单胞菌属^[30]菌株能以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为唯一碳源和能源生长而高效降解DBP,其降解效率最高,24h的降解率达83%,其中铜绿假单胞菌、短杆菌对苯基酯的降解动力学符合一级动力学方程特征,而荧光假单胞菌对苯基酯的降解动力学符合二级动力学方程特征。

目前,水处理过程中颗粒物的生物降解动力学尚在研究发展中。有机链较短或单苯环的化合物,形成平衡吸附、形成配体交换、并被微生物利用相对较为简单充分;而有机物的链节数超过8~12或有多个可降解基团时,生物降解作用将更加复杂。首

先,由于有机链的增长,其憎水性和向界面迁移的趋势加强,多个可降解基团将更容易与界面形成化学键结合,且可多点结合,从而更大范围地覆盖在颗粒物表面上,甚至形成多层吸附。其次,不同有机物的竞争吸附将更显著,使颗粒物在微生物覆盖层中的组成和结构十分复杂,难于定性和定量。因此,阐明水处理过程中颗粒物的表面作用机理,寻求更完善的固定常数求定方法,仍是当前研究的重点和难点。

2.2.3 有机物与常规消毒机制的响应关系

颗粒物附着有机物的种类和数量受水中有机物的总浓度影响。试验分别测定了活性炭进出水中溶解态和颗粒物附着态总碳的含量,见表4、5。结果

表明,颗粒物附着态总碳中60%为无机碳。随着颗粒物粒径的增加,尤其是10 μm以上的颗粒物中总有机碳(TOC)与三氯甲烷(THMs)生成势的浓度也呈现增大趋势。与附着态的有机碳相比,溶解态有机碳能够形成更多的THMs,然而对于THMs生成势而言,溶解态与附着态有机碳表现出一定的相似性。由表5可知,活性炭出水中的总溶解态有机碳比进水略有减少,其中部分被活性炭层吸附或被微生物代谢转化,形成新的代谢产物或生物颗粒,从而使颗粒物上附着的非溶解态有机碳含量有所升高。

表4 附着态有机碳对THMs的形成能力

颗粒物粒径分布		< 3 μm	3~10 μm	≥ 10 μm	∑
活性炭	THMs	0.70 ± 0.10	1.81 ± 0.42	3.97 ± 0.72	6.48 ± 0.40
进水	THMFP	23.3 ± 1.31	25.8 ± 1.52	39.7 ± 0.91	32.4 ± 1.14
活性炭出水	THMs	1.23 ± 0.31	3.01 ± 0.44	5.20 ± 0.52	9.44 ± 0.52
	THMFP	17.6 ± 1.13	23.2 ± 0.93	26.0 ± 1.12	23.6 ± 1.31

表5 溶解态有机碳对THMs的形成能力

总指标	分项指标	活性炭进水			活性炭出水		
		含量	THMs	THMFP	含量	THMs	THMFP
TDOC	HIS	1.2 ± 0.30	73.3 ± 0.4	61.1 ± 0.7	0.8 ± 0.2	43.1 ± 0.4	53.7 ± 0.8
	HON	0.4 ± 0.05	8.4 ± 0.5	21.0 ± 0.4	0.7 ± 0.1	12.2 ± 0.4	17.1 ± 0.2
	HOM	0.3 ± 0.04	8.3 ± 0.1	27.6 ± 0.5	0.1 ± 0.03	3.2 ± 0.4	30.0 ± 0.5
	∑	1.9	89.0 ± 0.5	46.6 ± 1.3	1.6 ± 0.2	58.5 ± 0.4	34.7 ± 0.7

由于基本功能单元的存在,疏水性有机物(HOM)更容易吸附于疏水性的活性炭表面,然而小分子量的亲水性物质(HIS)却更易被活性炭粘附的微生物降解,另外微生物的胞外多聚物可能转化成大分子量的中性有机物质(HON)。附着态有机物的生物降解作用促使无机碳含量的增加。处理工艺出水中的THMs主要是HIS亲水性物质的贡献,值得关注的是颗粒物附着HOM对三氯甲烷前体物(THMFP)的影响。国内南方某些活性炭水厂的实际出水颗粒物含量可达到2000个/mL^[31],颗粒物浓度越高,本身附着有机物的种类和数量越多,其对THMs生成量的贡献也就越大。因此,有必要从附着态有机物角度控制活性炭出水中颗粒物的数量,以减少THMs生成,提高活性炭出水的化学安

全性。

3 结论

通过比较,选择了针对水体和实际条件的有机物萃取和测定方法,采用GC-MS联用技术对提取出的颗粒物附着有机物进行定性定量分析。

1)炭后水中颗粒物上的附着的有机物共计367种,以烃类、酸酯类、酮类为主,烃类中芳香烃、烷烃和环烷烃为主要组成。不同粒径的颗粒物上附着的有机物总量略有差别,≥3 μm占总数的63.28%。检测到颗粒物中的含氧官能团较为丰富,主要包括羧基、羟基、羰基、咪唑、吡啶、酰胺等,其中酸类物质包含有烷酸、烯酸、苯基酸、酮酸。溶解态有机物官能团的统计表明,活性炭进水中有机物质共112种,

炭后水中共 276 种, 总体也以烃类和含氧官能团为主, 与颗粒物附着的有机物相比, 烷烃所占的比例明显增高, 而含氧官能团有所下降。

2) 活性炭对有机物的去除受有机物的特性和其自身的性质影响。活性炭在使用过程中吸附性能下降, 活性炭表面过多的含氧官能团对有机物或微生物等吸附质起一定阻碍作用。

3) 颗粒物附着有机物的种类和数量受水中有机物的总浓度影响, 并对 THMs 的生成具有一定的贡献, 因此有必要从附着态有机物角度控制活性炭出水中颗粒物的数量, 尤其是 $\geq 3 \mu\text{m}$ 颗粒物, 以提高活性炭出水的化学安全性。

参考文献:

- [1] Lartiges B S, Deneux-mustin S, Villemin G, et al. Composition, structure and size distribution of suspended particulates from Rhine River[J]. *Water Research*, 2001, 35(3):808-816.
- [2] Grant S B, Kim J H, Poor C. Kinetics theories for the coagulation and sedimentation of particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 238(2): 238-250.
- [3] Miyahara K, Adachi Y, Nakaishi K, et al. Settling velocity of a sodium montmorillonite floc under high ionic strength [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 196(1):87-91.
- [4] Schubert W, Gunther F W. Particle size distribution in effluent of trickling filters and humus tanks[J]. *Water Research*, 2001, 35(16):3993-3997.
- [5] Ceronio A D, Haarhoff J. An improvement on the power law for the description of particle size distributions in potable water treatment [J]. *Water Research*, 2005, 39(2/3):305-313.
- [6] Xiao B H, Yu Z Q, Huang W L, et al. Black carbon and kerogen in soils and sediments- their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(22): 5842-5852.
- [7] Sansalone J J, KIM J Y. Suspended particle destabilization in retained urban stormwater as a function of coagulant dosage and redox conditions[J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5):909-922.
- [8] 罗雪梅, 杨志峰, 何孟常, 等. 土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用[J]. *土壤*, 2005, 37(1): 25-31.
- LUO Xuemei, YANG Zhifeng, HE Mengchang, et al. Sorption of hydrophobic organic contaminants by natural organic matter in soils and sediments[J]. *Soils*, 2005, 37(1): 25-31.
- [9] Klaus U, Mohamed S, Volk M. Interaction of aquatic humic substances with aniazine and its derivatives: The nature of the bound residues[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(2): 341-361.
- [10] 林涛, 陈卫, 王磊磊. 饮用水活性炭除微污染技术的生物安全性研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(12): 2194-2198.
- LIN Tao, CHEN Wei, WANG Leilei. Study of drinking water biotic security on micro-polluted water treatment by activated carbon process[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2006, 38(12): 2194-2198.
- [11] Fuchs S, Haritopoulou T, Wilhelmi M. Biofilms in freshwater ecosystems and their use as a pollutant monitor[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 4(7/8): 137-140.
- [12] Headley J V, Gandrass J, Kuballa J, et al. Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(24): 3968-3973.
- [13] Zhu L, Liu W J, Yuan Y Q, et al. Study on the particle distribution and biological safety of BAC process[J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2009, 35(3): 23-27.
- [14] Wakerford C A, Blackburn R D, Lickiss P D. Ultrason[J]. *SonoChemistry*, 1999(6):141-148.
- [15] 王娜, 李保庆. 超声催化反应的研究现状和发展趋势[J]. *化学通报*, 1999, 4(5): 26-32.
- WANG Na, LI Baoqing. Recent aspect and developing trend of sonocatalysis [J]. *Chemistry*, 1999, 4(5): 26-32.
- [16] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(18): 2983-3013.
- [17] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment [J]. *Carbon*, 2002, 40(2): 145-149.
- [18] Esteves Da Silva J C G, Oliveira C J S. Metal ion complexation properties of fulvic acids extracted from composted sewage sludge as compared to a soil fulvic acid[J]. *Water Research*, 2002, 36(13):3404-3409.
- [19] 王磊磊, 陈卫, 林涛. 饮用水活性炭工艺颗粒物微观形

- 态特征及组分[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(4): 129-134.
- WANG Leilei, CHEN Wei, LIN Tao. Microstructure characteristics analysis of particles in drinking water treatment effluents by activated carbon[J]. Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering, 2009, 31(4): 129-134.
- [20] Maxin C R, Kgel-knaber I. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter[J]. European Journal of Soil Science, 1995, 46(2): 193-204.
- [21] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water [J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17(4):227-231.
- [22] He Y, Xu J M, Wang H Z, et al. Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties [J]. Environmental Research, 2006, 101(3): 362-372.
- [23] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments[J]. Chemosphere, 2005, 61(1):19-29.
- [24] Huang W L, Peng P A, YU Z Q, et al. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments[J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(7): 955-972 .
- [25] Tunkel J, Mayo K, Austin C, et al. Practical considerations on the use of predictive models for regulatory purposes [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2188-2199.
- [26] Nian Y R, Teng H S. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 2003, 540:119-127.
- [27] 何宁, 李寅, 陈坚, 等. 生物絮凝剂的最新研究进展及其应用[J]. 微生物学通报, 2005, 32(2):104-108.
- HE Ning, LI Yin, CHEN Jian, et al. Recent investigations and applications of bioflocculant [J]. Microbiology, 2005, 32(2): 104-108.
- [28] 马放, 张金凤, 远立江, 等. 复合型生物絮凝剂成分分析及其絮凝机理的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1491-1496.
- MA Fang, ZHANG Jinfeng, YUAN Lijiang, et al. Flocculating mechanism and ingredient analysis of compound bioflocculant [J]. ACTA Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(11): 1491-1496.
- [29] 于国光, 王铁冠, 王娟, 等. 烃类污染物在大气气溶胶源解析方面的应用[J]. 生态环境, 2007, 16(1): 210-215.
- YU Guoguang, WANG Tieguan, WANG Juan, et al. The use of hydrocarbons in source analysis of aerosol[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(1): 210-215.
- [30] 王琳, 罗启芳. 硅藻土吸附固定化微生物对邻苯二甲酸二丁酯的降解特性研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(1): 23-25.
- WANG Lin, LUO Qifang. Biodegradation of dibutyl phthalate by diatomite adsorptive immobilized microorganism [J]. Journal of Hygiene Research, 2006, 35(1): 23-25.
- [31] He Y C, Xu C W. The application of particle count apparatus in BAC process [J]. China Water and Wastewater, 2004, 20(4):71-73.

(编辑 郑洁)