



水中有机物及吸附处理

丁桓如 编著

清华大学出版社

水中有机物及吸附处理

丁桓如 编著

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书介绍了水中有机物及分类、水中有机物检测、水中有机物相对分子质量分布(超滤法及凝胶色谱法)、水中有机物的三维荧光光谱、工业水处理流程中各处理单元对有机物的去除,以及水中有机物的吸附处理。本书侧重水中有机物问题的基础知识和研究方法,有较强的实用性。

本书可供从事给水处理(工业给水处理及市政自来水处理)研究、设计和生产的技术人员参考,还可作为高等学校有关给水处理、环境工程专业的教学参考书和研究生教材。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

水中有机物及吸附处理/丁桓如编著.--北京:清华大学出版社,2016
ISBN 978-7-302-42933-3

I. ①水… II. ①丁… III. ①吸附法—应用—水处理 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 030484 号

责任编辑:柳 萍 洪 英

封面设计:傅瑞学

责任校对:王淑云

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:11.25 字 数:271 千字

版 次:2016 年 6 月第 1 版 印 次:2016 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1~2000

定 价:39.00 元

产品编号:063921-01

对水中有机物问题的重视和研究,是源于水中有机物的危害。对饮用自来水中有机物和消毒副产物的研究,应该源于1974年Rook等人从氯化后的高色度水中检测出氯与原水中有机物生成有毒的三卤甲烷等系列氯化消毒副产物;对工业用水中有机物的重视,也是源于水中有机物对工业设备和产品的危害。例如,早在20世纪60年代初,由于发电行业的大容量和高参数锅炉的出现,补给水处理开始采用离子交换方法制取纯水,水源水中有机物造成了阴离子交换树脂的污染和锅炉汽轮机的腐蚀,从而开启了对水中有机物的研究工作。国内从20世纪80年代初开始,这一问题也引起相关领域技术人员的关注。在这样的背景下,作者本人于20世纪80年代末开始,陆续承接了原电力部(能源部)几个有关水中有机物问题的研究项目。可以想象,在20世纪80年代的设备条件、经费条件及认知水平下研究复杂的水中有机物问题的难度,所以当时很多工作都是从最基本的做起,比如检测方法、有机物研究样品制备、无有机物空白水样以及水中有机物相对分子质量分布测定等,从另一方面讲,这个过程也积累了一些关于水中有机物问题的研究经验。本书就是在这样的基础上写成的,编写时侧重于水中有机物问题的基础知识和基本研究方法,相当一部分内容取材于本人发表的论文、未发表的研究报告及本人工作中的认知。当然,在成书过程中为了技术内容的系统性和完整性,又参考了近年出版的相关书籍和资料,这些都在参考文献中列出,如有疏漏,敬请谅解。

在本书相关内容的研究过程中,闻人勤、吕世政、龚云峰、吴春华及历届上海电力学院锅炉水处理专业方向的毕业生都做了大量工作。在本书成书过程中,傅洁琦在文字工作中给予了很大帮助。在此项工作告一段落、总结成书之际,谨向他们表示衷心的感谢。还要特别感谢的是,在本人多年的研究工作中,西安热工研究院教授级高工韩隶传及朱兴宝博士在技术上给予的指导和帮助。

由于近年来相关研究的迅速而深入的发展及本人的水平所限,书中肯定会有不妥之处甚至谬误,恳请同行及读者给予指正,十分感谢。

作者

2016年4月于上海

目录

CONTENTS

1 天然水中有机物及其分类	1
1.1 给水处理中有机物的来源及危害	1
1.1.1 水中有机物的来源	1
1.1.2 水中有机物的危害	3
1.2 水中有机物的分类	4
1.2.1 按水中有机物的颗粒大小分类	4
1.2.2 按有机物的来源分类	6
1.2.3 按可生化性能分类	9
1.3 天然水中溶解态有机物的分级表征	13
1.3.1 树脂分级法	13
1.3.2 按相对分子质量进行分级	16
1.4 水中天然有机物	16
1.4.1 腐殖酸和富里酸	16
1.4.2 木质素	24
1.4.3 丹宁类化合物	25
2 水中有机物含量指标	27
2.1 化学耗氧量	27
2.1.1 重铬酸钾法	27
2.1.2 高锰酸钾法	31
2.2 生化需氧量	32
2.2.1 原理	32
2.2.2 测量方法	34
2.3 氨氮和总氮	36
2.4 紫外吸收(UV_{254})	39
2.4.1 原理	39
2.4.2 测定方法	41
2.5 总有机碳和溶解性有机碳	42

2.5.1	TOC 仪的氧化技术	42
2.5.2	TOC 仪的检测技术	45
2.5.3	TOC 仪及测量	46
3	水中溶解态有机物相对分子质量分布测定	48
3.1	超滤法测定水中溶解态有机物相对分子质量分布	49
3.1.1	测定方法	49
3.1.2	超滤法的误差分析	53
3.2	凝胶色谱法测定水中溶解态有机物相对分子质量分布	56
3.2.1	凝胶色谱法	56
3.2.2	凝胶色谱装置	58
3.2.3	填料(凝胶)	63
3.2.4	凝胶色谱柱充填及淋洗	67
3.2.5	标准曲线的绘制	72
3.2.6	数据处理及误差分析	75
3.2.7	被测水样的制备	76
3.2.8	3 个实际水样中有机物相对分子质量分布的测定	79
4	水中有机物研究中的三维荧光光谱技术	82
4.1	荧光和荧光物质	82
4.1.1	荧光	82
4.1.2	荧光发光原理	82
4.1.3	荧光物质	84
4.2	荧光(光谱)分析	87
4.2.1	荧光强度与荧光物质浓度的关系	87
4.2.2	荧光分光光度计	87
4.2.3	荧光光谱	89
4.2.4	荧光定量分析	90
4.3	三维荧光光谱图及识别	91
4.3.1	三维荧光光谱图	91
4.3.2	单组分荧光物质的三维荧光光谱图识别	93
4.3.3	多组分荧光物质的三维荧光光谱图识别	96
4.4	三维荧光光谱在水中有机物研究中的应用举例	99
5	给水处理流程中各处理单元对有机物的去除	104
5.1	混凝澄清过程中有机物去除情况	104
5.2	强化混凝对水中有机物去除情况	108
5.3	石灰处理时对有机物的去除	109
5.3.1	水的石灰处理概况	109

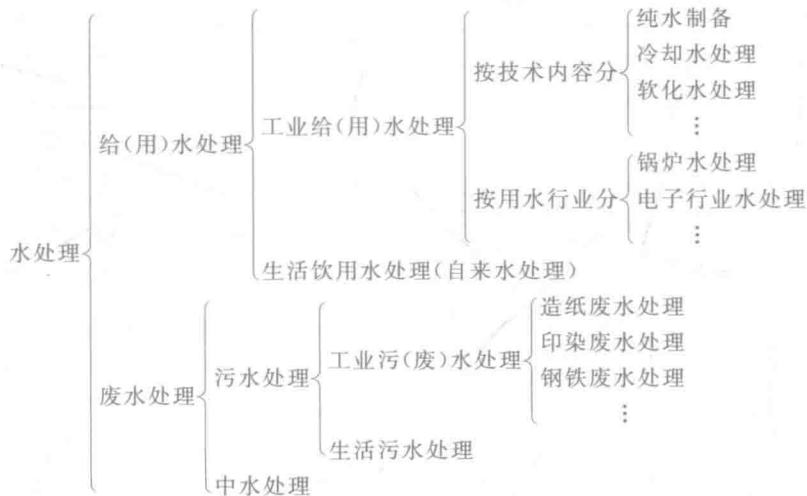
5.3.2	水的非常规石灰处理	110
5.4	过滤过程对水中有机物的影响	114
5.5	氧化性消毒对水中有机物组分的影响	115
5.6	活性炭吸附对水中有机物各组分的去除	116
5.7	通过离子交换后水中有机物组分的变化	120
5.8	超滤对水中有机物的去除作用	123
5.9	反渗透和纳滤对水中有机物的去除	124
6	水中有机物的吸附处理	126
6.1	吸附原理	126
6.1.1	吸附原理和吸附类型	126
6.1.2	吸附的影响因素	129
6.2	吸附的动力学过程	131
6.2.1	吸附的动力学过程分析	131
6.2.2	活性炭吸附水中有机物动力学过程分析	133
6.3	活性炭概况	135
6.3.1	活性炭命名	136
6.3.2	活性炭理化性能	137
6.3.3	活性炭吸附性能	138
6.4	吸附水中有机物的活性炭性能	139
6.4.1	吸附水中有机物的活性炭性能指标	139
6.4.2	吸附性能指标制定依据	140
6.4.3	脱色率的测定方法	143
6.4.4	对水中4种天然有机物吸附等温线的测定方法	146
6.4.5	对水中4种天然有机物吸附速度的测定方法	148
6.5	去除水中有机物的颗粒活性炭过滤吸附	149
6.5.1	活性炭预处理	149
6.5.2	活性炭床过滤速度	150
6.5.3	活性炭床运行管理及出水水质	151
6.6	粉状活性炭及生物活性炭处理	152
6.6.1	粉状活性炭处理	152
6.6.2	生物活性炭处理	155
6.7	大孔吸附树脂	158
6.7.1	大孔吸附树脂概况	158
6.7.2	苯乙烯系大孔吸附树脂(DX-906)的吸附性能	160
6.7.3	丙烯酸系大孔吸附树脂(SD500)的吸附性能	162
	参考文献	167

1 CHAPTER

天然水中有机物及其分类

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,20 世纪中期以后,水处理技术获得飞快发展,“水处理”一词也逐渐进入人们的视野。水处理技术涉及很多工业部门,不同工业部门对“水处理”一词包罗的内容及类别的理解,似乎也不相同,所以,在开始之前,先把本书内容做一个界定。

作者认为,“水处理”是一个总的名字,在它的下面可以进行分类,比如:



本书叙述的是给水处理中的有机物问题,既包括工业给水处理中的有机物问题,也涉及生活饮用水处理中的有机物问题,但不包括废水处理中的有机物问题。

1.1 给水处理中有机物的来源及危害

1.1.1 水中有有机物的来源

不论工业给水,还是生活饮用水,它们的水源绝大部分取自天然水(河水、湖水、井水、海水);也有少部分工业给水取自城市自来水,但仍是来自天然水。近年来还有一些工业用水取自中水处理的出水,虽然它们源自各种污水,但中水处理后的出水水质接近天然水水质。

各种水体中普遍存在化学性质和化学组成复杂的有机物,即使水体没有遭受污染,也会发现水体中存在种类和浓度各异的有机物,这些有机物通过直接或间接方式,影响水体的物理、化学、生物性质。水中有有机物的产生、存在和迁移转化过程与水生生物(包括微生物、浮游生物、鱼类)的组成和生命活动(繁殖、生长、死亡)过程都存在十分密切的关系,水中有有机物还参与和调节水中氧化-还原、沉淀-溶解、络合-解离、吸附-解析等一系列物理化学过程,

并影响许多无机成分(特别是重金属元素和过渡金属元素),所以有机物是天然水中一个重要的组成部分。

但是,水中有有机物种类繁多、组成复杂、浓度又低(单种物质浓度通常都在 $\mu\text{g/L}$ 级及以下),再加上有机物分析测试极为困难,所以目前对水中有有机物的认识非常粗浅,对水中有有机物的检测、分类、性质的了解远不如对水中无机物那样,许多工作仍处于初始阶段。

天然水中有有机物的来源有两个方面:一是水在自然循环和社会循环过程中溶解和携带的有机成分,包括土壤中有有机质的溶解、动植物的腐烂、人和动物的排泄、工业的排放等;二是水生生物生命活动过程中所产生的各种有机物质。水中有有机物的含量是水中各种复杂生物过程相互作用的结果,天然水中有有机物含量一般较低,河水、湖水及地下水水体中有有机物的总浓度通常为几个 $\text{mg(C)}/\text{L}$,个别(如沼泽水)可高达 $50\text{mg(C)}/\text{L}$,但洁净的地下水中有有机物含量很低,海水中有有机物的含量范围在 $0.2\sim 0.3\text{mg(C)}/\text{L}$ 之间。

天然水中有有机物含量虽然低,但其种类却很多,从有机化学角度来看,它几乎包括各种结构类型的有机化合物。曾有报道指出,在世界各地水体中已检测出有机化合物 2221 种,饮用水中检测出 765 种,而且随着检测技术的进步,检出的有机物种类数量还呈上升趋势,因为从理论上讲,几百万种天然的和人工合成的有机物都会通过各种途径进入水体。在我国,曾在松花江、长江、珠江、黄浦江、运河等水体中检测出几百种有机化合物。比如,1982—1985 年在黄浦江水中检测出 303 种有机物(见表 1-1);1980 年对松花江哈尔滨河段水用质谱(GC/MS)检测出 246 种有机物,其中烷烃 49 种、烯烃 7 种、芳香化合物 58 种、多环芳烃 15 种;在长江(镇江段)、珠江(广州段)、运河水中检测出的有机物也都达到几百种。应当指出的是,由于检测技术的限制,报道的已检出的多种有机物多是相对分子质量在 $300\sim 500$ 以下的简单化合物,不包括天然水中相对分子质量高的各种天然有机物,如腐殖质类物质。

表 1-1 上海黄浦江水中检测出的有机物种类(1982—1985 年)

类 别	数 量	举 例
烷烃	25	己烷、5-甲基二十烷等
烯烃	8	戊烯、十九碳烯等
卤代烃	30	氯仿、溴苣等
环烷烃、环烯烃	8	十二烷基环己烷、甲基异丙基环己烯等
酯、内酯、醚、酮	75	庚酮、苯甲酸、苯酯等
醇、酚、醛	34	己醇、对甲酚、壬醛等
烷基苯、烯基苯、多环芳烃	58	苯、茚、芘等
其他	65	异喹啉、 α -雪松烯、苜蓿等
总计	303	

给水处理中的有机物除源水中带入的有机物(即天然水中有有机物)外,还有一些其他途径可将有机物带入给水处理系统及其用户,它们的带量虽然不大,但有时也要给予重视,尤其是在纯水制备系统中。这些途径具体如下。

(1) 有机的水处理药剂。在水处理工艺中,常添加水处理药剂,如有机絮凝剂、杀菌剂等,它们加入水中后,有一部分会变为沉淀析出,也有一部分会发生分解,还有一部分会溶解

残留在水中,使水中有机物含量上升。

(2) 机械转动部件的润滑油(脂)漏入水中,在工业上这是经常发生的,它使水中油含量上升。

(3) 有机材质的管道和管件的溶解,虽然其溶解量是极微小的,但在纯水处理系统中,其影响还是存在的。曾经发生过某纯水制备水处理系统使用一种劣质的 ABS 材质管道,导致出水电导率一直不合格,直到更换管道后,情况才改变。

不同有机材质的管道其有机物溶解量是不同的,即使是相同材质,不同厂家和批次的产品,其溶解量也不同。

(4) 水处理材料的溶解。这方面最典型的例子是离子交换树脂的溶解,离子交换树脂是纯水制备中重要的材料,它可以彻底交换水中无机离子,使水质达到很纯的程度。离子交换树脂是高分子聚合物,在其制造过程中,会出现多种低分子聚合物,在使用过程中也会发生聚合链的断裂降解,产生低分子聚合物物质,这些物质直接溶解在水中,使水中有机物含量上升,其危害是巨大的。比如阳离子交换树脂溶出物中含有有机硫化物,受热后会分解出 SO_4^{2-} ,会对某些金属材料产生腐蚀。

1.1.2 水中有机物的危害

研究给水处理中的有机物问题主要是因为有机物造成的危害所引起的,水源水中的有机物质是这种危害产生的主要原因。天然水中杂质主要有无机物和有机物两大类,早期的水处理技术着重研究水中无机物的去除,现有的水处理技术,可以很容易地将水中无机物彻底去除,但对有机物去除却很困难。随着工业的发展和人们生活水平的提高,向天然水体排放有机物也越来越多,天然水中有机物含量明显上升(现在将这种水源称为微污染水源)。水中有机物质带来的危害主要包括以下三个方面。

1. 对给水处理设备运行带来危害,使设备产水质量下降

天然水中的有机杂质,会影响水处理设备的正常运转,使出水水质变差,有时甚至会使水处理材料污染,丧失功能,甚至报废。

比如,天然水中的有机物,特别是大分子有机物,以有机胶体形式存在(自身为有机胶体或粘附于无机胶体上形成的混合胶体)时,会改变水中胶体物质 ζ 电位,使水混凝过程困难,增加混凝剂量,使出水水质变差。特别是当这种水源用作反渗透进水时,一般混凝处理很难使反渗透进水 SDI 值达到合格,造成反渗透膜的污堵。

再比如,在纯水制备中,水中有机物会严重污染阴离子交换树脂,它使阴离子交换树脂交换能力下降,使出水水质变差(硅含量上升),再生困难,自用水比耗上升。由于这种污染的可逆性很差,污染后树脂性能很难恢复,造成树脂报废、更换。

再者,水中有机物的存在有利于水处理系统的设备、管道中微生物滋生,这些微生物及其分泌物会造成水处理设备、管道、材料的污堵,例如过滤材料的结块、各种膜的污堵等。

2. 对用水设备(或产品)带来危害

现有的水处理技术对水中有机物的去除能力很低。水中有机物会穿透水处理系统进入产品水中,从而直接危害用水设备(或产品),在纯水用户中,这种危害特别突出。比如锅炉

用水,水中带入的有机物进入锅炉后会在高温下分解,分解产物是各种低分子有机酸,使炉水 pH 下降,腐蚀增加;低分子有机酸沸点低,又随蒸汽进入热力系统,造成汽轮机被腐蚀,直接危害设备安全。电子工业清洗用的纯水中如果有有机物带入,会直接影响电子产品质量。医药制剂工业用水中有机物的存在,也会影响药品质量。

3. 生活饮用水中有机物直接造成健康损害

水中有机物对人类的危害主要体现在三个方面:一是促进水中微生物滋生,引发传染疾病;二是本身具有毒性,如各种有机农药会导致人体中毒;三是具有致癌、致畸、致内分泌紊乱的作用,对人体的危害长期而隐蔽。

常规的生活饮用水处理工艺比较简单(混凝、澄清、过滤、消毒),对水中有机物(特别是溶解态有机物)去除率很低。防止水中微生物滋生、引发传染疾病的方法是消毒,杀灭水中的病原菌,防止通过饮水而发生肠道传染病。最早用的消毒方法是加氯,利用氯的氧化性杀死水中微生物。但是氯化消毒在杀死微生物的同时,也氧化水中有机物,产生大量的消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),其中主要有三卤甲烷(THMs)、四氯化碳及 1,2-二氯乙烷等有机氯化物,调查结果证明它们在氯化消毒的自来水中广泛存在,是在氯化消毒过程中产生的。据美国、日本、加拿大、挪威、芬兰等国的研究,在有机卤化物含量较高的饮水区域,胃癌、肝癌、膀胱癌、直肠癌、结肠癌等发病率明显增高,国内也有这方面的报道,动物试验也证明饮用含这类物质的水甚至皮下注射会引起肝癌。

1.2 水中有机物的分类

1.2.1 按水中有机物的颗粒大小分类

像水中无机物一样,水中有机物也可以按颗粒大小分为悬浮态有机物、胶态有机物和溶解态有机物三类。其分类定义和无机物一样,悬浮态有机物是指水中粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的固体颗粒,包括动植物肢体、水生生物、细菌等,它在水体静置时可以依重力上浮或下沉。但是,水中悬浮物标准的测定方法是规定将水通过 $3\sim 4\mu\text{m}$ 孔径的陶瓷过滤器过滤,滤出物是悬浮物,所以实际上水中悬浮态有机物是指水中粒径大于 $3\sim 4\mu\text{m}$ 的有机质颗粒。

胶体是指水中直径 $1\sim 100\text{nm}$ 的颗粒,水中有机胶体和无机胶体一样颗粒小、带电荷、不易沉降,依重力很难达到沉降去除的目的。水中有机胶体多是水生生物的分泌物、各种蛋白质及大分子的腐殖质。和无机胶体一样,它们在水中也带有电荷,无机胶体多带有负电荷,有机胶体一般也带负电荷,但有时也有带正电荷的有机胶体,由蛋白质组成的胶体有时还具有两性电荷,在不同 pH 时呈现不同电性。

水中有机胶体还会和无机胶体结合在一起,构成混合胶体,混合胶体多是在无机胶体上吸附了大分子有机物形成的。吸附了有机物的混合胶体,其 ζ 电位变大,使混凝过程趋向困难,换句话说,就是需要投加更多的混凝剂,所以工业上对含有较多有机胶体的源水,其混凝处理往往很难达到期望的效果,要采用一些特殊的处理技术(如强化混凝、气浮等)。曾有人在实验室对水进行混凝试验,发现有机物对混凝的影响极为严重(见表 1-2)。

表 1-2 有机物(混合胶体及有机胶体)对水混凝的影响

原 水	添 加 物	添加有机物后所需混凝剂量
10mg/L 无机胶体	3mg/L 富里酸	为原来的 6 倍
粘土悬浮液	3mg/L 富里酸(以 TOC 计)	为原来的 5.3 倍(硫酸铝)
粘土悬浮液	7mg/L 富里酸(以 TOC 计)	为原来 10.2 倍

按定义,水中溶解态有机物(dissolved organic matter, DOM)是指水中粒径小于 1nm 的颗粒,它包括一些低相对分子质量和中等相对分子质量的有机化合物。但实际上水中溶解态有机物的测定是用 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔滤膜对水进行过滤,滤出液中有有机物称为溶解态有机物,所以实际上我们所说的溶解态有机物包含粒径 $<0.45\mu\text{m}$ 的有机物颗粒。

水中胶体类物质可以引起水的浑浊,它对应的水质指标是水的浊度。在水浊度的标准测定方法中,对零浊度水的定义是指通过 $0.22\mu\text{m}$ (或 $0.15\mu\text{m}$)滤膜的水,所以在水中溶解态有机物实际测定中,还有人将通过 $0.22\mu\text{m}$ (或 $0.15\mu\text{m}$)的微孔滤膜的水中有机物当作溶解态有机物。

不管是水通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜,还是水通过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜,其滤出的颗粒物的尺寸仅小于 0.45 或 $0.22\mu\text{m}$,不但大于真溶液的颗粒尺寸,而且也大于对胶体颗粒大小的定义范围($1\sim 100\text{nm}$)。目前人们将水中有机物按颗粒大小分为两类:不能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的称为颗粒状有机物(particle organic matter, POM);能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的称为溶解态有机物,它包括胶态有机物和真溶解态有机物。在实际应用中,不管是用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜还是用 $0.22\mu\text{m}$ (或 $0.15\mu\text{m}$)滤膜都是基于同一测试方法,测试结果差异不大。有人对各种天然水体中溶解态和颗粒态有机物含量进行测定,其含量范围列于表 1-3。

表 1-3 各种水体中颗粒态和溶解态有机物的含量(TOC) mg/L

形态	河水	河口水	近岸海水	大洋表层水	大洋深层水
溶解态	10~20(50)	1~5(20)	1~5(20)	1~1.5	0.5~0.8
颗粒态	5~10	0.5~5	0.1~1.0	0.01~1.0	0.003~0.1
总量	10~30(60)	1~10(25)	1~6(21)	1~2.5	0.5~0.8

注:括号内的数字为极值。

这种方法测定的溶解态有机物,颗粒尺寸小于 $0.45\mu\text{m}$,但相对分子质量可能达到百万级,其成分也很复杂,比较重要的有碳水化合物、蛋白质及其衍生物、类脂化合物、维生素和腐殖质等。

(1) 碳水化合物。碳水化合物包括各种多糖和复杂的多糖类。

(2) 含氮有机物。含氮有机物主要为蛋白质降解产物以及细胞分泌物,如胞外蛋白、球蛋白以及氨基酸。我国主要淡水湖泊总有机氮的含量在 $0.12\sim 7.38\text{mg/L}$ 之间,多数在 2.5mg/L 以下,总有机氮中可溶解性有机氮占 $40\%\sim 60\%$ 。游离氨基酸主要有甘氨酸、谷氨酸、赖氨酸、天门冬氨酸、丝氨酸、亮氨酸和缬氨酸等。在海水中总的游离氨基酸的含量为 $16\sim 124\mu\text{g/L}$,结合氨基酸含量变化在 $2\sim 120\mu\text{g/L}$ 之间。此外,海水中还存在其他一些含氮化合物,如尿素(含量约为 $5\mu\text{g/L}$)、腺嘌呤($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$, $100\sim 1000\mu\text{g/L}$)和尿嘧啶($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, $200\mu\text{g/L}$)等。

(3) 类脂化合物。类脂化合物包括脂肪酸或含有结合磷酸的脂类及其衍生物,如脂肪

醇、甘油、胆固醇等。水体中类脂化合物的含量较低,海水中总脂肪酸含量平均约为 $5\mu\text{g/L}$, 由于它们在水中较难分解,因此比较容易从水中检出。

(4) 维生素。在海水中已检出的维生素主要有 3 种 B 族维生素,即维生素 B_{12} 、维生素 B_1 和维生素 H(生物素)。水体中维生素与生物生长有密切关系,但其含量甚微。海水中维生素 B_{12} 的含量在 $0.1\sim 4\mu\text{g/L}$ 之间, B_1 的含量可达十几 $\mu\text{g/L}$, 维生素 H 的含量为几个 $\mu\text{g/L}$ 。

(5) 其他简单有机化合物。水体中简单有机物包括羧酸,如乙酸、乳酸、羟基乙酸、苹果酸、柠檬酸以及各种氨基酸等,它们是水中微生物生命活动分泌的产物或复杂有机物的降解产物。

(6) 腐殖质。腐殖质是有机物在微生物作用下,经过分解转化和再合成形成的性质不同于原有机物的新的一类物质,在土壤和水中广泛分布。水体底泥中的腐殖质含量一般为 $1\%\sim 3\%$,某些地区可达 $8\%\sim 10\%$ 。河水中腐殖质含量平均是 $10\sim 15\text{mg/L}$,在某些情况下可达到 200mg/L 。沼泽水中常含有丰富的腐殖质。湖水中腐殖质含量变化较大,在 $1\sim 150\text{mg/L}$ 之间。干旱地区由含碳酸盐岩石为底所组成的湖泊里,腐殖质含量不高。分布在北方针叶林沼泽地带内的湖泊,水中腐殖质含量极高。

水中溶解态有机物还需要进一步分类,其分类方法将在后面叙述。

1.2.2 按有机物的来源分类

源水中有有机物按其来源,可分为天然有机物、人工合成有机物两大类。城市自来水的供水中,还有消毒副产有机物,它们是源水中有有机物在氯化消毒时产生的新的有机物。

1. 天然有机物

天然有机物(natural organic matter, NOM)包括水中动植物残骸成分(如碳水化合物、木质素等),以及该残骸由于细菌作用发生腐烂分解产生的有机物。水中其他有机质也会被生物吸收后代谢产生有机物,这些有机物产生过程似乎是生物合成过程,即生物以动植物残骸、其他有机质为营养进行生物活动时产生(合成)的各种代谢产物。所以,大部分天然有机物可以看作水中各种有机质生物转变的中间产物(非腐殖有机物)和终端产物(如腐殖质),但中间产物的非腐殖有机物经过一段时间后还会通过生物降解转变成腐殖质有机物。比如向天然水体中排入的各种工业污水和生活污水,到达水体后经过一段时间(几十至几百小时或更长时间),在各种生物的作用下,最终都会转变为腐殖质类天然有机物。

形成的天然有机物(如腐殖质)虽然还会继续发生变化,比如被植物吸收,在光作用下降解,参加自然界碳循环而最终变为简单的碳化合物等,但它本身还是相对稳定的,尤其是对各种生物降解而言。这就是前面所用“终端产物”一词的含义。

曾有人研究发现,天然水中天然有机物大约占水中有机碳的一半以上。

有人研究认为,天然水中天然有机物主要是腐殖酸、富里酸、木质素、丹宁四大类,其中腐殖质(腐殖酸、富里酸)所占比例最高,约 $85\%\sim 90\%$,木质素占有比例在 $10\%\sim 15\%$ 以下。

天然有机物是天然水中溶解态高分子质量有机物的主要部分。

2. 人工合成有机物

人工合成有机物主要来自化学化工、石油加工、制药、酿造、造纸等行业,农业中使用的杀虫剂、农药、肥料也是人工合成有机物在水体中的另一个主要来源。这些有机化合物有些本身有毒性,如农药、多氯联苯、卤代烃、亚硝基胺类化合物等,它们还具有难生物降解、有积累性的特点,有三致(致癌、致畸、致突变)作用,其危害远大于天然有机物,处理起来也更加困难。

目前已知的人工合成有机物多达 10 万种以上,并且还以每年 2000 种的速度递增,从理论上讲这些有机物都会在生产、运输、使用、废弃过程中从各种途径进入自然环境,当然也包括天然水体。

废水排放是这类物质进入天然水体的主要途径,废水主要包括三部分:工业废水、生活污水、农业退水。

(1) 工业废水。不同工业排出的废水种类、浓度、危害均不相同,例如,化工废水排出很多人工合成的有机化合物,石油工业废水则排出大量油类,机械工业排出的废水中含有润滑油脂,煤气工业废水含有大量焦油、酚等,选矿废水则含有大量化学助剂及纤维素,皮革加工废水含有丹宁酸,食品工业废水则含有大量油脂、淀粉、蛋白质。

(2) 生活污水。生活污水包括厨房排水、洗涤排水和厕所污水,其中含有大量脂肪、淀粉、蛋白质、洗涤剂,生活污水耗氧量高,可生化性能好。

(3) 农业退水。农业退水包括农田排水、畜牧排水、食品加工排水,它重复利用率低,排水量大,很难收集处理,对天然水体污染程度大。这些水中往往含有化肥、农药、动物排泄物以及动植物腐烂产物(木质素、腐殖质等)。

天然水中的人工合成有机物,在不同的天然水域是不同的,种类不同,浓度也不同,但它们还是有以下一些共同点:它们都是天然水体中相对分子质量较小的物质(大多在几百以下),并且多数耗氧量高;除某些有毒物质外,一般可生化性能均好;它们进入天然水体后,在细菌作用下经过一段时间(有的可能需要较长时间)会发生转变,转变为天然有机物质。

人工合成有机物是天然水中低分子质量溶解态有机物的主要部分。

3. 消毒副产物

城市自来水水中还会出现消毒副产物(disinfection by-products, DBP),它是城市自来水处理消毒工艺中,氯与水中的有机物(如腐殖质)发生反应进而生成的有毒有害物质,危害饮用者健康。这类物质受到了水处理和环保卫生工作者的关注。

第一座永久性的投氯消毒水厂于 1902 年建在比利时 Middlekerke,由此开始,世界各国广泛采用氯化消毒的方法来进行饮用水的消毒。1974 年, Rook 等人从氯化后的高色度水中检测出氯与原水有机物生成三卤甲烷等系列氯化消毒副产物。同年美国对新奥尔良市卡洛尔顿水厂的出厂水进行测试和分析,结果在出厂水中检测出 66 种微量有机物,其中有机卤化物含量最高。随后在 1974—1975 年组织进行了对美国 80 个主要城市的各种不同水源的源水及经不同处理流程出来的自来水出厂水的有机污染物的调查研究,确定了自来水中三卤甲烷(THMs)、四氯化碳及 1,2-二氯乙烷等六种有机氯化物的含量,调查结果证明它们在自来水中广泛存在,是在氯化消毒过程中产生的。这些消毒副产物多具有致癌、致畸、

致内分泌紊乱的作用,它对人类的危害不是急性毒性反应,要经过很长时间才能显现,但后果是极为严重的。

随后在美国及其他国家的研究中,从各种自来水中检测出的有机化合物多达 700 多种,消毒副产物有 500 多种,除三卤甲烷外,还有卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HANs)、卤代酮类(HKS)、三氯乙醛/水合氯醛(CH)、三氯硝基甲烷、氯化腈、氯酚、甲醛、氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐等,其中有 24 种有机化合物有强烈致癌性,包括艾氏剂、氯丹、氯仿、溴仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烷、氨基甲酸酯等。氯化消毒副产物中三卤甲烷所占的比例最大。溴化物的产生是因为天然水中一般都含有少量溴离子,它可以被氯氧化为溴,进一步产生次溴酸和次溴酸根,并与水中有机物发生作用。

消毒副产物是消毒过程中氯与水中多种有机质发生反应而生成的,比如腐殖酸和富里酸,它们含有芳香结构及酚类结构单元(例如,2 个羟基—OH 之间含有 1 个或 3 个活性空位的碳原子结构),而这些结构单元是氯极易与之发生反应的部位,因而腐殖酸和富里酸被认为是生成三氯甲烷的前驱物质。木质素在酸性条件下与氯也会生成有致突变性的有害副产物。有人用式(1-1)表示这个过程:



所以,20 世纪 70 年代以来,世界各国陆续采用一些措施并制定相应控制标准。1977 年,美国国家环保局(USEPA)规定水体中 129 种优先控制的污染物(priority pollutants),其中有机物 114 种;1985 年又对饮用水中 43 种有毒化学物、51 种挥发性有机物规定了推荐浓度控制标准,对 8 种挥发性有机物规定了允许的最高浓度标准(强制性);1993 年,美国饮用水中有机物控制标准已达 83 项。1979 年美国国家环保局首次在安全饮用水法中提出 $100\mu\text{g/L}$ 的三卤甲烷标准,随后许多国家和地区如日本、欧洲、苏联从 20 世纪 70 年代开始就已追随其后,在饮用水标准中加入了消毒副产物的控制项目,现行的欧盟标准和世界卫生组织标准中均规定三卤甲烷不得超过 $100\mu\text{g/L}$ 。我国目前执行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对 1985 年《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)进行了修改,增加了水中有害物的控制指标,由原来的 5 项增加到 53 项,主要有甲醛、三卤甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、氯乙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等(见表 1-4)。表 1-5 中列出我国几个城市自来水中氯仿含量的测定值。图 1-1 给出了我国某水厂水处理流程中三卤甲烷和卤乙酸含量变化情况。

表 1-4 我国生活饮用水中消毒副产物的常规和非常规控制指标及限值(GB 5749—2006)

指 标	限 值
常规控制指标及限值	
三氯甲烷/(mg/L)	0.06
四氯化碳/(mg/L)	0.002
溴酸盐(使用臭氧时)/(mg/L)	0.01
甲醛(使用臭氧时)/(mg/L)	0.9
亚氯酸盐(使用二氧化氯消毒时)/(mg/L)	0.7
氯酸盐(使用复合二氧化氯消毒时)/(mg/L)	0.7

续表

指 标	限 值
非常规控制指标及限值(共 50 余项,此处摘要举例)	
一氯二溴甲烷/(mg/L)	0.1
二氯一溴甲烷/(mg/L)	0.06
二氯乙酸/(mg/L)	0.05
1,2-二氯乙烷/(mg/L)	0.03
二氯甲烷/(mg/L)	0.02
三卤甲烷(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和)	该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1
1,1,1-三氯乙烷/(mg/L)	2
三氯乙酸/(mg/L)	0.1
三氯乙醛/(mg/L)	0.01
2,4,6-三氯酚/(mg/L)	0.2
三溴甲烷/(mg/L)	0.1

表 1-5 几个城市水源水和城市自来水中氯仿含量检测结果

城市	水源类别	水源中 氯仿含量/(μg/L)	自来水中余 氯含量/(mg/L)	自来水中 氯仿含量/(μg/L)
北京	地面水	—	0.75	102
	山泉水	—	1.0	25~32
	深井水	—	0.45~0.9	25~50(水厂水) 5.2~18.2(管网水)
上海	黄浦江水	年平均 2.6 大多数未检出, 仅一次检出 3	有 2.5~3.0	10~60 (折点加氯,水中氯仿 随加氯量增加而增加)
天津	深井水		有	<10

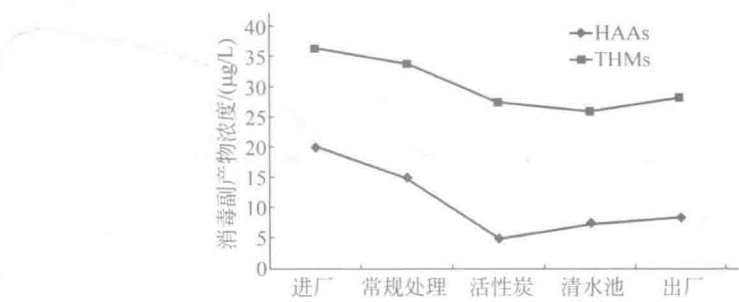


图 1-1 某水厂水处理流程中消毒副产物的变化

1.2.3 按可生化性能分类

水中有机物可作为微生物的营养源,微生物在吸收水中有机物后,又要吸收水中溶解氧,在体内对有机物进行生物氧化,消化吸收有机物并形成新的代谢产物,所以水中微生物

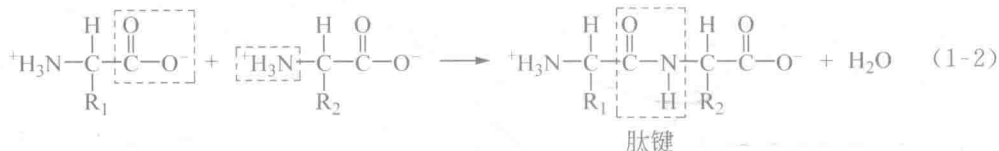
所需要的氧量也间接反映水中可以被生物处理的有机物含量,所需氧量即生化需氧量(BOD)。因此,生化需氧量是反映水中可以被生物降解的有机物含量,不包括不能被生物降解的有机物,只有当水中可以被生物降解的有机物含量较多时($BOD_5/COD_{Cr} > 30\%$),水才可以进行生化处理,用生化法降低有机物含量。

所以,可以用能否被生物降解来将水中有机物分为可被生物降解的有机物(BDOM)和难被生物降解的有机物(NBDOM)。可被生物降解的有机物中极易被微生物直接利用合成细胞体的有机物称为可同化有机碳(AOC),AOC只是BDOM的一部分。

1. 可被生物降解的有机物

按其能被生物降解的难易程度,可被生物降解有机物又可分为快速降解有机物和慢速降解有机物。快速降解有机物都是水溶性有机物,生物降解速度较快,包括碳水化合物、脂肪、蛋白质等,如淀粉、甲酸、乙酸、糖;慢速降解有机物是一些大分子的有机物,包括胶体状有机物,需要先将其水解成小分子的有机物,然后再降解,所以生物降解速度较慢。

碳水化合物是指一大类含C、H、O的化合物,其通式可表示为 $C_x(H_2O)_y$ 。碳水化合物根据分子构造的特点通常分为3类:单糖(如戊糖和己糖)、二糖(如蔗糖、麦芽糖、乳糖)和多糖。多糖是由己糖和其他单糖聚合而成,如淀粉、纤维、半纤维等。脂肪类物质是由脂肪酸和甘油脱水缩合生成的脂类化合物,常温下为固体状态的是脂肪,多来自动物;常温下为液体状态的是油,多来自植物。脂肪类物质也是由C、H、O组成的不含氮的有机物,其通式为 $CH_2R-CHR'-CH_2R''$,式中,R、R'、R''为饱和或不饱和脂肪酸侧链,这类物质比碳水化合物难于生物降解,可能是由于不溶于水而聚集成团、使细菌不易生长繁殖的缘故。如果有乳化剂存在把它们分散开,将有利于生物降解。蛋白质是由碳、氢、氧和氮组成的复杂化合物,在少数蛋白质中还含有磷和硫,蛋白质分子是由氨基酸分子通过肽键连接而成的。一个氨基酸的羧基同另一个氨基酸的氨基脱水形成酰胺基,酰胺基在蛋白质化学中称为肽键(见式(1-2))。氨基酸的分子最小,蛋白质分子最大,两个或两个以上的氨基酸脱水缩合形成若干个肽键从而组成一个肽。相对分子质量段在180~5000之间的称为肽,相对分子质量段在5000~10000之间的称为大肽,相对分子质量段在180~1000之间的称为小肽。多个肽进行多级折叠就组成一个蛋白质分子,蛋白质有时也被称为多肽。



水体中这类有机物的来源又可分为内源和外源两种。内源是指水体中水生植物和藻类光合作用所产生的有机物质。水生植物通过光合作用利用太阳能将大气中的或溶解于水中的 CO_2 转变为碳水化合物(见式(1-3)),形成的碳水化合物经过进一步的复杂的生物转化反应形成机体所需的蛋白质、脂肪等各类有机物质。



外源有机物包括来源于水体之外,以各种途径和方式进入水体的易降解有机物质。外源既有人为源又有天然源,人为源是通过人类活动直接或间接排入水体的易降解有机物质,天然源指地球水在自然循环过程中从水体外迁移进入水体的各种物质。人为污染源主要为