

NOM 组分对 O_3 降解水中微污染有机物的影响

刘小为, 陈忠林, 杨磊, 翟旭, 常晶

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, whut348@tom.com)

摘要: 采用一系列不同截留分子量的超滤膜将提取的天然有机物(NOM)滤分为6种组分($NOM_{>10K}$ 、 NOM_{5K-10K} 、 NOM_{3K-5K} 、 NOM_{1K-3K} 、 NOM_{500-1K} 、 $NOM_{<500}$)组分,并研究了这6种NOM组分对臭氧(O_3)氧化降解水中两种典型微污染有机物(双酚A和硝基苯)的影响.结果表明:对于与 O_3 反应活性较高的有机物双酚A(BPA),NOM各组分的引入使得 O_3 去除BPA效能有所下降;对于与 O_3 反应活性较低的有机物硝基苯(NB),高分子量范围的NOM组分($NOM_{>10K}$ 、 NOM_{5K-10K} 、 NOM_{3K-5K} 、 NOM_{1K-3K})的存在能强化 O_3 的自由基链式分解反应,从而促进 O_3 对硝基苯的去除.低质量浓度的NOM对 O_3 氧化降解水中有机物的影响与NOM的特性(所含的官能团的类型和数量)以及目标有机物与 O_3 的反应活性有关.

关键词: 天然有机物组分; 臭氧氧化; 双酚A; 硝基苯

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0910-04

Effect of different natural organic matter fractions on the ozonation of micropollutants

LIU Xiao-wei, CHEN Zhong-lin, YANG Lei, ZHAI Xu, CHANG Jing

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, whut348@tom.com)

Abstract: By fractioning natural organic matters (NOM) sourced from Songhua River with series of ultra membranes, the effect of each fraction on the degradation of BPA and NB by ozonation was investigated. It was found that the introduction of NOM fractions except for NOM_{5K-10K} and NOM_{3K-5K} slightly decreased the removal efficiency of BPA which is highly reactive with ozone. On the contrary, for the refractory organic pollutant NB, NOM fractions, especially the fractions with high molecular weight ($NOM_{>10K}$, NOM_{5K-10K} , NOM_{3K-5K} , and NOM_{1K-3K}), promoted its degradation due to the enhancement of chain reaction which is accompanied by the formation of hydroxyl radical, and the extent of promotion depended on the types and amounts of functional groups contained in NOM fractions.

Key words: NOM fractions; ozonation; bisphenol A (BPA); nitrobenzene (NB)

近年来以臭氧为基础的相关技术被广泛应用于降解水中的微污染有机物^[1-5].而这些微污染有机物在实际水体中的浓度较低且只占溶解性有机碳(DOC)很小的比例,溶解性的天然有机物(DNOM)是DOC的主要组分^[6].大量研究表明^[7-8],低浓度的腐殖酸(DNOM的主要组成成分)能促进臭氧氧化降解有机污染物.DNOM是一种复杂的有机物质综合体,该促进作用是其各

组分与臭氧综合作用的结果.至于每种组分的作用以及何种组分的作用占主导地位,目前报道较少.因此,本文用超滤膜人为将NOM进行滤分,考察了不同截留分子量区间的NOM组分对臭氧氧化有机物的影响,以进一步深化臭氧与天然有机物的反应机理研究.

1 实验

1.1 试剂

硝基苯、双酚A(纯度>99%,北京百灵威公司).其他试剂均为分析纯或以上等级,所有试剂未经进一步提纯.试验用水为Millipore系统制备

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z339);

国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B02).

作者简介: 刘小为(1983—),男,博士研究生;

陈忠林(1967—),男,教授,博士生导师.

的电阻率 18 MΩ · cm 的纯水. 截留分子量为 50 K、10 K、5 K、3 K、1 K、500 Dalton 的超滤膜和超滤杯均为 Millipore 公司生产.

1.2 实验方法

水样的预处理: 哈尔滨中游的松花江水分别用滤纸、0.45 μm 醋酸纤维滤膜、截留分子量为 50 K Dalton 的超滤膜过滤, 将滤液转至棕色瓶中, 用稀硫酸调节至酸性后于 4 ℃ 冰箱中贮存.

天然有机物组分的筛分: 上述经过预处理的水样分别经过截留分子量为 10 K、5 K、3 K、1 K、500 Dalton 的超滤膜, 获得 6 种 NOM 组分: NOM > 10KDa (NOM_{>10K})、NOM 5K – 10KDa (NOM_{5K–10K})、NOM 3K – 5KDa (NOM_{3K–5K})、NOM 1K – 3KDa (NOM_{1K–3K})、NOM 500 – 1KDa (NOM_{500–1K})、NOM < 500Da (NOM_{<500}). 将这 6 种组分定容至一定体积, 用总有机碳测定仪标定浓度后稀释至相同浓度后作为储备液待用.

臭氧化去除有机物: 在一经过改进的 1 L 平底烧瓶反应器内进行. 反应器中原水体积为 1 L. 以氧气为气源的臭氧发生器 (哈尔滨久久电化学工程技术有限公司产 DHX2SS21G 型实验室用臭氧发生器), 通过调节氧气流量、臭氧发生管两端电压、通入气体时间控制容器内水中臭氧质量浓度. 停止通气后, 向反应器内加入一定体积的 NOM 组分储备液、1 mL NB 或 BPA 储备液, NOM 组分、NB 或 BPA 的初始质量浓度分别为 1 mg · L⁻¹、200 μg · L⁻¹. 开启磁力搅拌器进行搅拌, 在不同时间间隔取样, 取样后立即用 0.1 mmol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 终止氧化反应. 臭氧尾气用 KI 溶液吸收. 水中臭氧浓度用靛蓝法测定.

臭氧分解实验在前面所述的反应器内进行. 采用相同方法控制水中臭氧质量浓度. 停止通气后, 加入一定体积的 NOM 组分储备液. 开启磁力搅拌器, 在不同时间间隔取样, 测定水中溶解性臭氧质量浓度.

1.3 分析方法

硝基苯浓度用安捷伦 6890 GC/ECD 测定: HP – 5 (15 m × 0.53 mm × 1.5 μm) 毛细柱, 不分流进样, 高纯氮气作载气和尾吹气, 流速分别为 6 mL · min⁻¹ 和 27 mL · min⁻¹, 柱温为 150 ℃, 进样口温度和检测器温度分别为 250 ℃ 和 320 ℃.

双酚 A 的检测方法采用高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent) 检测: 采用 Symmetry C18 柱 (4.6 μm × 15 cm, 5 μm — Waters), 流动相为甲醇/水 = 7:3, 流速为 1 mL · min⁻¹, 检测波长为 280 nm,

进样量 100 μL, 柱温 35 ℃.

总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC) 的测定: 样品首先采用采用醋酸纤维滤膜进行过滤, 然后采用总有机碳仪测量.

分子量分布采用日本岛津公司生产的 LC – 10A 型液相色谱仪进行测定: 使用 Bondagel™ E – 125 凝胶色谱柱; 分子量为 17 000 Da、4 300 Da 和 2 400 Da 的聚苯乙烯磺酸钠盐 PSS (Fluka) 作为标准物质, 流动相采用超声脱气的去离子水, 通过磷酸盐缓冲溶液 (1.39 g · L⁻¹ Na₂HPO₄ + 0.73 g · L⁻¹ KH₂PO₄) 和 0.1 mol · L⁻¹ NaCl 进行 pH 值和离子强度的调节, 以减少凝胶柱非体积排阻效应造成的误差, 流动相使用前用超声进行脱气, 并采用 0.2 μm 的滤膜过滤, 流速控制在 0.4 mL · min⁻¹. 样品测定前经 0.45 μm 的滤膜过滤, 进样量为 200 μL, 检测器采用示差折光检测器.

2 结果与讨论

2.1 提取 NOM 各组分特征

由表 1 可知, 本实验所提取 NOM 主要由切割分子量 (MWC) 大于 5K Da 的有机组分组成, 占整个组分的 95.76%, 5K Da 以下组分总共只占 4.24%. 超滤膜分离出的 NOM 实际分子量与切割分子量 (MWC) 之间常常存在差异, 因此实验中还采用了凝胶排阻色谱 (GPC) 对 NOM 分子量分布进行了测定 (如图 1), 测定结果同样也证实了 5K Da 以上的有机组分是其主要组成成分. SUVA₂₅₄ (UV₂₅₄/DOC) 可用来反映水中含有共轭双键或芳香环结构的有机物的含量. 可以看到, NOM_{>10K}、NOM_{1K–3K}、NOM_{<500} 具有相对高的 SUVA₂₅₄ 值, 而 NOM_{5K–10K}、NOM_{3K–5K}、NOM_{500–1K} 具有相对低的 SUVA₂₅₄ 值. 较高的 SUVA₂₅₄ 值意味着 NOM 中将会有较多的亲核基团与微污染有机物竞争与臭氧反应以及较低的臭氧稳定性^[9].

表 1 NOM 各组分特征

组分	占总 NOM 的比例 (以 DOC 计)/%	SUVA ₂₅₄ / (L · m ⁻¹ · mg ⁻¹)
NOM _{>10K}	49.60	2.61
NOM _{5K–10K}	46.16	1.13
NOM _{3K–5K}	0.38	0.92
NOM _{1K–3K}	2.46	1.51
NOM _{500–1K}	0.24	0.83
NOM _{<500}	1.16	2.06

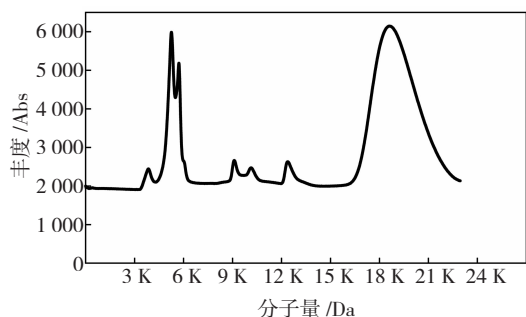


图1 水中天然有机物的凝胶排阻色谱图

2.2 NOM各组分对臭氧降解有机物效能的影响

2.2.1 降解双酚A

从图2可以看出臭氧氧化对BPA具有良好的去除效果:在无NOM存在的情况下,1 mg/L的臭氧投量,接触25 min时,BPA的去除率为57%。从实验结果还可以发现1 mg/L的NOM组分的加入对臭氧氧化去除BAP的促进作用不明显,甚至表现出抑制作用。因此可以推测臭氧和BAP的反应途径主要遵循臭氧分子和BPA直接反应的机理。一方面,由于臭氧与BPA的反应速率较快,因此即使NOM组分的加入能够促进臭氧分解产生羟基自由基,也不能明显改善BPA的去除效果;另一方面,NOM组分的加入使得臭氧分子直接反应分解和链式反应分解的速率增大,降低了溶液中臭氧的稳定性和有效利用率,从而使得BAP去除率降低。对于NOM各组分,可以发现它们对臭氧氧化去除BPA的影响是不相同的。这与NOM组分所含的官能团的类型和数量不同是密切相关的。这些官能团抑或可以和臭氧分子直接发生反应(如不饱和双键、芳环),抑或是臭氧链式分解反应的引发剂(甲酸基)、促进剂(醇基)和终止剂(乙酸基)^[10]。

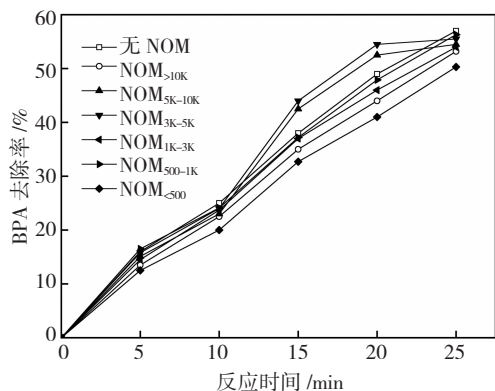


图2 NOM各组分投量对臭氧降解双酚A的影响

2.2.2 降解硝基苯

从图3可以看出单独臭氧氧化对硝基苯去除效果较差:在无NOM存在的情况下,1 mg/L的臭

氧投量,接触25 min时,硝基苯的去除率仅为32%。当NOM组分引入体系时,除了NOM_{500-1K}、NOM_{<500},其余4种组分(NOM_{>10K}、NOM_{5K-10K}、NOM_{3K-5K}、NOM_{1K-3K})均能促进臭氧降解硝基苯。据Xiong和Graham^[11]报道,腐殖质质量浓度<4 mg/L(以DOC计)时可以显著的提高臭氧对莠去津的去除效能。马军和Graham^[8]在研究Mn(II)催化臭氧氧化去除莠去津时,发现低浓度的腐殖质可以引发羟基自由基的产生,从而促进莠去津的氧化去除。硝基苯和臭氧的反应速率较慢($k_{O_3 \cdot NB} = 0.09 \pm 0.02 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$),与 $\cdot \text{OH}$ 的反应速率较快($k_{\cdot \text{OH} \cdot NB} = 3.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$),因此常被用来作为 $\cdot \text{OH}$ 的探针化合物。NOM组分引入臭氧氧化体系后,硝基苯的去除率得到提高,说明了臭氧的间接反应(自由基链式反应)得到了加强。腐殖酸分子中含有多种可以参与臭氧分解反应的活性点(官能团)。这些活性点某些部分(如不饱和双键和芳环等)可以与臭氧分子直接作用(臭氧的直接反应),有些部分则可以充当臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂(臭氧的间接反应),NOM表现出来的对臭氧氧化去除硝基苯的影响应该是这两个方面共同作用的结果。所以,对于不同的NOM组分,其对臭氧氧化去除硝基苯的促进作用是不相同的(如图3)。总体上讲,低浓度的NOM对臭氧氧化去除硝基苯具有促进作用,而促进作用的大小与NOM各组分所含的官能团的类型和数量相关。

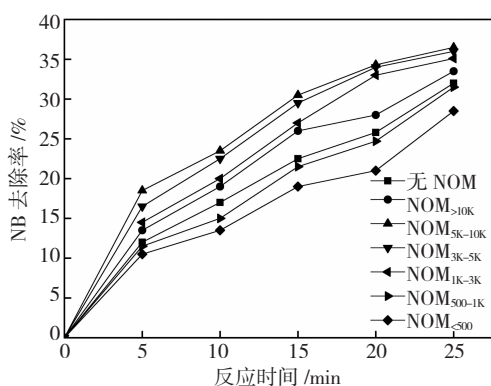


图3 NOM各组分对臭氧降解硝基苯的影响

2.2.3 臭氧分解曲线

溶解在水中的臭氧是不稳定的,而天然有机物(如腐殖酸)的存在常常能加速或者抑制臭氧的分解作用。对于能和臭氧分子以较大的速率常数直接发生反应的有机物,提高反应体系中臭氧的稳定性是有利的;而对于那些较难被臭氧直接氧化的有机物,强化臭氧的自由基链式反应是有

利的. 从图 4 可以看出,不同的 NOM 组分对体系中臭氧的稳定性的影响是不相同的. 高分子量范围的 NOM 组分($\text{NOM}_{>10\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{5\text{K}-10\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{3\text{K}-5\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{1\text{K}-3\text{K}}$)因其自身含有大量能与臭氧反应的活性点(官能团),这些活性点使得臭氧分子直接反应分解和链式反应分解的速率增大,大大降低了溶液中臭氧的稳定性,且分子量越大趋势越明显;低分子量范围的 NOM 组分($\text{NOM}_{500-1\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{<500}$)由于能与臭氧反应的活性点(官能团)较少,对臭氧稳定性的影响不大.

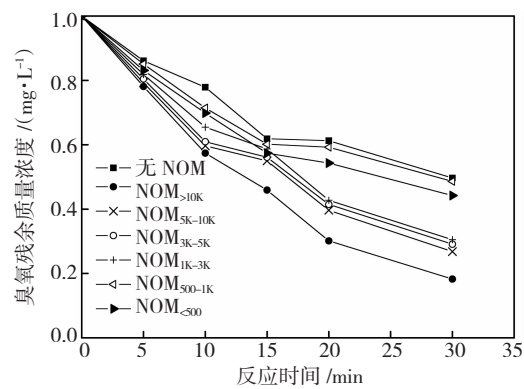


图 4 臭氧在不同 NOM 组分存在时的分解曲线

3 结 语

以较容易被臭氧氧化的 BPA 和较难被臭氧降解的 NB 作为代表性有机物,对比研究了低质量浓度($1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的不同分子量范围($\text{NOM}_{>10\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{5\text{K}-10\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{3\text{K}-5\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{1\text{K}-3\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{500-1\text{K}}$ 、 $\text{NOM}_{<500}$)的 NOM 组分对臭氧氧化降解水中微污染有机物的影响. 低质量浓度 NOM 组分的引入,对于遵循直接反应途径的 BPA 的降解影响不大,并且表现出较小的抑制作用;而对于主要靠臭氧链式分解产生强氧化性自由基来氧化降解的 NB,低质量浓度 NOM 组分的存在,总体上对 NB 的降解具有促进作用,而促进作用的大小与 NOM 各组分所含的官能团的类型和数量相关.

参考文献:

[1] YANG Li, HU Chun, NIE Yulun, *et al.* Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(7): 2525 – 2529.

[2] ZHAO Lei, MA Jun, SUN Zhizhong, *et al.* Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3 – 4): 256 – 264.

[3] VANHULLE S, TROVASLET M, ENAUD E, *et al.* Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(2): 584 – 589.

[4] BENNER J, SALHI E, TEMES T, *et al.* Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation [J]. Water Research, 2008, 42(12): 3003 – 3012.

[5] ZHANG Tao, MA Jun. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 279: 82 – 89.

[6] ZHANG Tao, LU Jinfeng, MA Jun, *et al.* Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation [J]. Chemosphere, 2008, 71: 911 – 921.

[7] GUITTONNEAU S, THIBAudeau D, MEALLIER P. Free radicals formation induced by the ozonation of humic substances in aqueous medium [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1 – 4): 323 – 327.

[8] MA Jun, GRAHAM N. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances [J]. Water Research, 1999, 33(3): 785 – 793.

[9] BROOKE S, NEWCOMBE G, NICHOLSON B, *et al.* Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation [J]. Toxicon, 2006, 48(8): 1054 – 1059.

[10] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environmental science & technology, 1985, 19(12): 1206 – 1213.

[11] XIONG Feng, GRAHAM N. Removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances [J]. Ozone: Science and Engineering, 1992, 14(3): 263 – 268.

(编辑 赵丽莹)