

文章编号 :1006 - 7329( 2002 )02 - 0061 - 05

# UV<sub>254</sub> 作为水处理中有机物控制指标的意义<sup>①</sup>

蒋绍阶, 刘宗源

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

**摘要** 对 UV<sub>254</sub> 进行了不同于传统认识的探讨, 揭示了其在水处理中与 TOC、DOC, 以及 THMs 前驱物等常用有机物控制指标之间的相关关系, 并通过可行性探讨说明 UV<sub>254</sub> 可以作为它们的替代参数。UV<sub>254</sub> 的测定具有仪器便宜、操作方便、使用成本低、与原指标相关度高、精度高和重复测定重现性好等优势。在目前国内水处理厂运行监控以及实验室研究条件下, UV<sub>254</sub> 作为有机物控制的间接参数, 具有重要的应用价值。

**关键词** UV<sub>254</sub>; 有机物测定; 替代参数; TOC; 腐殖质

中图分类号: TU991.21

文献标识码: A

UV<sub>254</sub> 是衡量水中有机物指标的一项重要控制参数, 在国外经过近二十年的不断研究, 已被水处理研究和管理人员普遍接受和使用<sup>[1]</sup>。但是, 国内通常认为紫外吸收(UVA)主要是对某种有机物进行定性、定量研究的一种测定方法, 通过波长扫描将所得光谱与标准谱图对照来确定官能团并在此基础上定量计算有机物含量。而本文试图探讨的是: 非特异性 UV<sub>254</sub>。

针对目前国内对于有机物的测定方法上还存在的不足, 本文通过对 UV<sub>254</sub> 含义进行阐述, 详细介绍了它对于有机物测定的实际意义, 并通过它与 NPTOC、DOC、THMFP 的相关分析, 证实了 UV<sub>254</sub> 是 TOC、DOC, 以及 THMs 前驱物的替代参数, 可以作为有机物的控制参数。鉴于目前国内 TOC 测定仪等仪器, 普遍由于设备昂贵、使用成本高、药品消耗量较大且价格不菲等原因而一直难以大规模推广, UV<sub>254</sub> 作为有机物控制的间接参数的测定具有操作简单、仪器低廉、实验操作成本低、精度较高、数据重现性好等优点。作为反映一类有机物的替代参数, 即间接指标, UV<sub>254</sub> 可以在水和废水处理实验室研究以及水厂实际运行中广泛推广。

## 1 UV<sub>254</sub> 的含义

### 1.1 UV<sub>254</sub> 的定义

UV<sub>254</sub> 是指在波长为 254 nm 处的单位比色皿光程下的紫外吸光度。计算公式如下:

$$UV_{254} = [A/b] \times D$$

式中: UV<sub>254</sub> —— UV 值, cm<sup>-1</sup>;

b —— 比色皿光程, cm;

A —— 实测的吸光度;

D —— 稀释因子, 由不含有有机物清洗水的稀释引起( = 最终水样量/初始水样量 )。

### 1.2 非特异性 UV<sub>254</sub> 的含义

由以上定义可见, UV<sub>254</sub> 并非针对某一种有机物来进行测定, 即 UV<sub>254</sub> 反映的并不是某一种有机物的存在和含量, 这也就是“非特异性”的含义。与传统观念不同之处就在于:

(1) UV<sub>254</sub> 的测定不需要进行波长扫描, 而只反映在 254 nm 处的紫外吸收;

<sup>①</sup> 收稿日期: 2002 - 01 - 08

作者简介: 蒋绍阶(1956 - )男, 湖南祁阳县人, 副教授, 博士, 主要从事给水处理工程研究。

(2)正是由于  $UV_{254}$  只是 254 nm 一个波长处的紫外吸收,故其所反映的并不是某一种有机物的浓度,而是多种(甚至达几百种)有机物的浓度之和,是一类有机物的共同含量。

所以本文所述的  $UV_{254}$  并不适宜去除其一种的检测化合物的微量浓度,而是用于所有具有紫外吸收性能的有机物成分总浓度的指示。

## 2 $UV_{254}$ 用于水处理中的意义

水中有机物的成分很复杂,其中一些有机物,如腐殖质类的分子量从  $5 \times 10^2 \sim 10^5$  变化,它们的化学式至今都尚无定论。我们不可能(其实也没有必要)逐一测出这些物质的浓度。 $UV_{254}$  正是反映某一类有机物,它们具有相近的性质,所以可以采用  $UV_{254}$  来代表。其在水处理中的最显著的意义为: $UV_{254}$  可以作为总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC),以及三卤甲烷(THMs)的前驱物(THMFP)等指标的替代参数。为监控水厂运行效果和测定水质而采用替代参数对于水工业来说已不罕见,例如,浊度就是一种广泛用于控制和监测水处理厂运行中颗粒物去处率的替代参数,而 TOC 本身就是作为总有机物含量的替代参数。现在使用的其他替代参数如色度、大肠菌群数等。具体说来, $UV_{254}$  作为替代参数的意义分述如下。

### 2.1 $UV_{254}$ 作为 TOC 和 DOC 替代参数的意义

TOC 是常见的控制指标,它几乎代表了水中所有有机物的含量,且操作方便,在国外得到了较广泛的应用。而 DOC 则反映水中溶解性有机物,是 TOC 的一个组成部分,也是一项重要的水质指标。一般 TOC 的测定采用非分散红外吸收 TOC 分析仪,目前这种仪器主要有两类:一类为高温催化燃烧法(所得结果为 TOC),另一类为催化氧化法(所得结果为 DOC)。但是,不论哪种方法,都由于 TOC 分析仪设备昂贵、使用成本高、仪器易损坏、测定精度通常较低且重现性差等特点,从而限制了其在国内的应用,很多科研单位无力购买,或常常形成即使买得起也用不起的局面。例如,整个重庆市也只有为数不多的几台 TOC 测定仪。

而  $UV_{254}$  可以作为 TOC 和 DOC 的替代参数,从而使用更便宜的测定方法,即以  $UV_{254}$  测定值来间接表示 TOC 或 DOC。

常见紫外光谱波长范围为 200 ~ 400 nm,即近紫外区,也称石英紫外区。根据光谱分析的结果,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,含苯环的简单芳香族化合物的主要吸收波长在 250 ~ 260 nm,多环芳烃吸收波长向紫外区长波方向偏移。紫外谱图提供的主要信息是有关该化合物的共轭体系或某些羰基的存在。常见官能团的紫外吸收特点如下:

(1)化合物在 220 ~ 400 nm 无紫外吸收,说明化合物是饱和脂肪烃、脂环烃或其衍生物(氯化物、醇、醚、羧酸等);

(2)化合物在 220 ~ 250 nm 显示强烈吸收,说明该化合物存在共轭双键(共轭二烯烃、不饱和醛、不饱和酮);

(3)化合物在 250 ~ 290 nm 显示中等强度吸收,说明化合物中有苯环存在;

(4)化合物在 250 ~ 350 nm 现实中低强度吸收,说明化合物中有羰基或共轭羰基存在;

(5)在 300 nm 以上有高强度吸收,说明该化合物有较大的共轭体系。

水和废水中的一些有机物,如木质素、丹宁、腐殖质和各种芳香族有机化合物都是苯的衍生物,而且是天然水体和污水二级处理出水中的主体有机物(占 DOC 的 40 ~ 60%),可以采用  $UV_{254}$  作为它们在水中含量的替代参数。 $UV_{254}/DOC$  即单位溶解性有机碳的紫外吸收值,可以反映水中有机物的芳香构造化程度,简称芳香度。对水源水的分析表明:分子量越大其  $UV_{254}$  越高,特别是分子量大于 3 000 以上的有机物是水中紫外吸收的主体,而小于 500 的有机物紫外吸收很弱<sup>[1]</sup>。

## 2.2 UV<sub>254</sub>作为 THMF<sub>P</sub> 替代参数的意义

随着对饮用水氯消毒副产物(DBPs)研究的深入,THMs 已经成为最重要的一个检测项目。国内外大量研究表明<sup>[3]</sup>,THMs 的各组份(包括三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷)具有明显的致畸变、致突变作用,且存在显著的剂量反映关系。大量流行病学调查表明,长期饮用氯消毒的饮用水,死于消化和泌尿系统癌症的危险性增加,并和其它癌症的死亡率存在着统计学上的关系。目前 THMs 类的 DBPs 已成为多数国家和组织的饮用水水质标准中的控制目标。

而 THMF<sub>P</sub> 与 UV<sub>254</sub> 之间存在着密切关系,以 UV<sub>254</sub> 作为其替代参数是简便、便宜、可行的。

总之,UV<sub>254</sub> 不但与水中有机物总量(TOC 或 DOC)有关,而且与 THMF<sub>P</sub> 有较好的相关性,此外还与色度等有关,因此 UV<sub>254</sub> 可成为了解水质特性的“窗口”,高的 UV<sub>254</sub> 意味着水质有问题。当然,任何替代参数因其都只是替代的测定方法且经常是非确定的,故其总有其局限性。但我们使用替代参数是因其与原始参数相比,测定更简单、快捷、便宜,而这对于水处理厂运行效果的监控,通常是允许的。在饮用水处理的有机物控制科学研究中也可作为一种有机物测定的替代参数。

更重要的是 UV<sub>254</sub> 与 TOC、DOC 和 THMF<sub>P</sub> 的直接测定方法比较而言(特别是和 TOC 分析仪相比),有着更好的可重复测定性,即更高的精密度,使得多组数据之间具有可比性,以及能够进行实验室间的质量控制。

## 3 UV<sub>254</sub>作为控制指标替代参数的可行性

早在 1985 年 J. K. Edzwald 等人就在这方面做了研究,证实了 UV<sub>254</sub> 是 TOC(以 NPTOC - 难挥发性总有机碳计)和 THMF<sub>P</sub> 浓度的一种很好的替代参数。UV<sub>254</sub> 可以用于原水 NPTOC 和 THMF<sub>P</sub> 浓度的预测、水厂试验效果的监控、以及全面水厂生产效果的监控。UV<sub>254</sub> 测定具有快速、简便、便宜的特点。

他们还建立了 NPTOC - UV<sub>254</sub> 回归方程、THMF<sub>P</sub> - NPTOC 回归方程,并基于这两个方程,研究了季节性 THMs 变化和 UV<sub>254</sub>/TOC 值,高色度、含腐殖质的水体(Grasse 河)与受保护的上游水体(Glenmore 水库)相比,其有机物的特性是不同的。即使如此,这两种水源的 THMs 前驱物的浓度与 UV<sub>254</sub> 的关系是类似的,即从两水源所得的 THMF<sub>P</sub> - UV<sub>254</sub> 回归方程是相似的。

经试验证明,由 Grasse 河所导出的 NPTOC - UV<sub>254</sub> 方程和 THMF<sub>P</sub> - UV<sub>254</sub> 方程能够成功地应用于其它类似水体。Grasse 河以及其它也含有腐殖质的水源的 UV<sub>254</sub>/TOC 都明显在 4~5 的范围。测定 UV<sub>254</sub>/TOC 是一种简便的方法,它能用于判断有某一水体(如 Grasse 河)的数据所得方程是否可以推广至其它水体,因其反映的是天然有机物(NOM)的特征<sup>[4]</sup>。

随后有更多学者研究此相关关系,都进一步证实了 UV<sub>254</sub> 是 NPTOC 和 THMF<sub>P</sub> 的良好替代参数,并将此相关关系所使用的水体水质、水厂进出水水质的范围加以推广,得出了较为普遍的公式。目前的研究主要集中在如何建立 NPTOC - UV<sub>254</sub> 和 THMF<sub>P</sub> - NPTOC 的全面替代回归方程式。

按有机物形态大小,TOC 大致可以分成颗粒态有机碳(POC)、胶体态有机碳(COC)和溶解性有机碳(DOC)。由于 DOC 与 TOC 之间存在着一定的相关关系,在一般水源水质情况下,可以得到 DOC - UV<sub>254</sub> 的相关方程。Robert L. Sinsabough III 等人的研究也证实了这一点。当然,目前 UV<sub>254</sub> 作为 DOC 替代参数所得结果仍不具有普遍性。

## 4 UV<sub>254</sub>的测定方法

### 4.1 实验器材

#### (1)分光光度计

(2) 滤膜 滤膜采用预先洗净的孔径为  $0.45\mu\text{m}$  的滤膜,或不含有有机粘合剂的名义孔径为  $1\sim 1.5\mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜。实际中一般采用直径为  $2.2\sim 4.7\text{cm}$  大小的滤膜。滤膜不应吸附试验所关注的具有  $\text{UV}_{254}$  吸收能力的有机物,也不应透过水中必须被去除的胶体状态的干扰物(例如硝酸盐、亚硝酸盐等)。还应用不含有机物的清洗水对滤膜进行预冲洗,以去处其中的溶解性杂质。安装所选滤膜的过滤或喷淋装置应使用玻璃或不锈钢等材料。

(3) 清洗试剂 采用不含有机物的清洗水,即指  $\text{DOC}$  含量低于  $0.3\text{mg/L}$  的双蒸馏水、纯水或超纯水<sup>[5]</sup>。

#### 4.2 操作过程

(1) 水样稀释 水样应以比色皿光程为基础,一般保证吸光度在  $0.005\sim 0.900$  之间,若超出该范围,则应将水样用不含有机物的清洁水稀释,使稀释后水样的吸光度在此范围内。

(2) 水样的制备 清洗滤膜和过滤装置时应保证至少  $50\text{mL}$  不含有机物的清洗水通过滤膜。当为建立特定相关关系而进行的试验,应调节  $\text{pH}$  值,如在用于监控时,须按环境  $\text{pH}$  值进行调节。富里酸溶液的  $\text{UV}_{254}$  在  $\text{pH}=4\sim 10$  时能保持明显的稳定。此外,还应制备不含有机物的清洗水作为空白样与水样共同进行对照分析<sup>[6]</sup>。

(3) 使用分光光度法测定 设置波长为  $254\text{nm}$ ,并在测定空白样时调零。然后,测定已知吸光度的苯二酸氢钾(KHP)标准样品以验证分光光度计是否已校准好。最后,在室温下开始测定,至少测定两组滤后水样。

#### 4.3 计算

计算公式见 1.1“ $\text{UV}_{254}$  的定义”中所示。

如果由干扰物引起的那部分  $\text{UV}_{254}$  超过总的  $\text{UV}_{254}$  的  $10\%$  以上,则不应再使用  $\text{UV}_{254}$  作为有机物的指示参数。

#### 4.4 质量控制

(1) 重复测定 至少测定两组滤后水样。

(2) 两次分析 每次测到第十个水样时,将这个水样再测一次(重复整个操作过程再测一次)以检验该方法的精密度。

(3) 检测基准吸光度 至少在每测十次水样后,应用不含有机物的清洗水空白样对系统基准吸光度进行检测。

## 5 结论与建议

国外对  $\text{UV}_{254}$  应用的成功经验表明, $\text{UV}_{254}$  是一种有效、简便、可行的替代参数。它除了与  $\text{NPTOC}$ 、 $\text{DOC}$ 、 $\text{THMF}$  有着相关关系之外,对于其它控制指标,如色度、 $\text{NOM}$ 、以及  $\text{DBP}$ (如  $\text{TOX}$  - 总有机卤,  $\text{HAAs}$  - 卤乙酸等)的前驱物质等,也可以建立起相关关系。

总之,非特异性  $\text{UV}_{254}$  可以作为水处理中多种有机物控制指标的替代参数,这大大方便了我们对这些控制指标进行测定。在目前国内研究条件下, $\text{UV}_{254}$  的测定具有比直接测定原控制指标更加明显的优势,即仪器便宜、操作简便、药品及使用成本低廉、与原指标相关关系高、准确度较高、精密度好,以及实验室内和实验室间多次测定的重现性好等优点。另外,该方法测定快速,便于水厂运行处理效果的实时在线监测。建议国内研究机构和供水企业对于主要水源、流域开展研究,建立适合我国不同地区水源水质特征的  $\text{UV}_{254}$  与  $\text{TOC}$ 、 $\text{DOC}$ 、 $\text{THMF}$  等参数的相关关系,促进国内饮用水处理中有机物控制技术的发展,强化水处理厂对有机物含量进行的监控,提高出水水质和运行效果。

## 参考文献 :

- [ 1 ] EATON A D. Measuring UV - Absorbing Organics :A Standard Method [ J ]. Jour. AWWA ,1995 ,87 ( 2 ) 86 - 90 .
- [ 2 ] EDZWALD J K. Coagulation in Drinking Water Treatment [ Particles , Organics and Coagulants [ A ] ]. Control of Organic Material by Coagulation and Floc-Separation Process ,Water Science & Technology [ C ]. Oxford :Pergamon Press ,1993 21 - 35 .
- [ 3 ] 王占生 ,刘文君 .微污染源饮用水处理 [ M ].北京 :中国建筑工业出版社 ,1999 .
- [ 4 ] DENNETT K E , AMIRTHARAJAH A ,MORAN T F ,GOULD J P. Coagulation :Its Effect on Organic Matter [ J ]. Jour. AWWA ,1996 ,88 ( 4 ) :129 - 142 .
- [ 5 ] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater ( 19th Edition ) [ S ]. APHA ,AWWA ,WPCF . Washington , DC . 1995 .
- [ 6 ] 中国环境监测总站 .《环境水质监测质量保证手册》编写组 .环境水质监测质量保证手册 ( 第二版 ) [ M ].北京 :化学工业出版社 ,1994 .

## The Meaning of UV<sub>254</sub> as an Organic Matter Monitoring Parameter in Water Supply & Wastewater Treatment

JIANG Shao-jie , LIU Zong-yuan

( Faculty of Urban Construction and Environment Engineering , Chongqing University B , Chongqing 400045 , China )

**Abstract** :Through the discussion from a view different from the traditional , the correlations between UV<sub>254</sub> and organic matter monitoring parameters in the field of water supply and wastewater treatment was discussed , such as TOC , DOC and THMs precursors . According to the explanation of applicability in this paper , UV<sub>254</sub> can be used as a surrogate parameter . The measurement of UV<sub>254</sub> as a surrogate parameter has several advantages , such as inexpensive instrument , convenient operation , low operating costs , good correlations to the parameters surrogated , high accuracy and excellent data reappearance in multiple measurements . The application of UV<sub>254</sub> as an indirect parameter is quite valuable , especially under the current financial level of the operation and monitoring of the water and wastewater treatment plants and the laboratory research in China .

**Keywords** :UV<sub>254</sub> ; measurement of organic matter ; surrogate parameter ; humus