

文章编号:1001-4179(2013)21-0104-04

# 长江口原水中溶解性有机氮类化合物分析

卢 宁<sup>1,2</sup>, 刘 首<sup>1,2</sup>

(1. 城市水资源开发利用(南方)国家工程研究中心, 上海 200082; 2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

**摘要:** 调查分析长江河口某水库原水中溶解性有机氮、溶解性无机氮、溶解性总氮等含量及其相关性、有机含氮水平、分子结构等指标, 对于保证水源地水质具有重要意义, 并可为水厂工艺优化提供依据。实地采样分析结果表明, 长江河口原水中 DIN 是氮存在的主要形式, DON 浓度含量较低, 丰水期 DON 浓度和占 TDN 比例均高于枯水期; 水库的自净作用使出水 DON 较进水降低。同时, 长江河口原水的 SUVA 分析表明, 水中有机物主要以亲水性小分子有机物为主。三维荧光光谱的平行因子分析表明, 水库有机物主要为类腐殖酸、类色素有机物和类蛋白, 其中, 类蛋白成分是水中有有机氮类化合物的主要成分。

**关键词:** 溶解性有机氮; 原水; 水库; 长江河口; 上海市

中图分类号: X12 文献标志码: A

溶解性有机氮类化合物(Dissolved Organic Nitrogen, DON)是水中溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)的重要组成部分。DON 包含各种含氮官能团的化合物, 主要有 NH 类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶和硝基化合物等。游离态的氨基酸代表了绝大部分小分子有机氮化合物, 亲水性好, 不易去除。原水中的天然 DON 含量一般较低, 但在饮用水净水工艺中可与氯或氯胺等消毒剂发生反应, 不但生成卤代烃、卤乙酸、卤乙腈等常规的消毒副产物, 还能生成亚硝胺等含氮消毒副产物, 其致癌性更强<sup>[1-2]</sup>。由于 DON 分子量小, 水厂常规工艺极难将之去除, 因此, 原水中的 DON 分布与迁移转化研究成了近年来的前沿热点问题。

长江下游南京以下江段有 125 个水功能区, 包括 37 个饮用水源地, 其中 23 个是全国重要饮用水源地<sup>[3]</sup>。根据第三次长江源调查结果, 长江源地区水体基本处于天然状态, 有机物污染程度非常低, 水环境状况主要受地理、气候、降水等因素影响<sup>[4]</sup>。但由于受较小流量和海水顶托作用的影响, 长江口水体中各污染物浓度相对较高<sup>[5]</sup>。根据前期研究成果, 长江口原

水中总氮浓度处于 1.64 ~ 2.63 mg/L 之间, 超过《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》中总氮 IV 类的标准限值(1.5 mg/L)。水体中 DON 是总氮的有机组成, 调查长江河口原水中 DON 含量对于保证水源地水质质量具有重要意义, 并可为水厂工艺优化提供依据。

## 1 调查与方法

### 1.1 采样方法

2012 年 6 月至 2013 年 6 月, 每周一次在长江口某水库取水口采集水样, 调查分析原水中的 DON、溶解性无机氮(Dissolved Inorganic Nitrogen, DIN)、溶解性总氮(Total Dissolved Nitrogen, TDN)的含量, 分析原水中溶解性氮与溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)等有机物指标的关联性、有机物含氮水平、分子结构等。

### 1.2 测试项目与方法

对所采水样用 Whatman GF/F 玻璃纤维膜(孔径 0.7 μm)减压过滤后分析  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ,  $\text{NO}_3^- -$

收稿日期: 2013-09-17

基金项目: 上海市青年科技启明星计划(B类)(12QB1400800); 上海市科技攻关重点项目(12231201600); 上海市优秀技术带头人计划(11XD1420500); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07403-002)

作者简介: 卢宁, 男, 高级工程师, 博士, 主要从事水源地水质保护研究。E-mail: waltlu@126.com

N, TN 和 DOC 浓度。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 分析采用纳氏试剂, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 分析采用 N - (1 - 萘基) - 乙二胺光度法, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 的分析采用紫外分光光度法, TN 分析采用过硫酸钾消解 - 紫外分光光度法, UV<sub>254</sub> 采用在 254 nm 波长处紫外分光光度法测定。所用分光光度计为美谱达 UV - 3100PC。DON 的浓度由 TDN 减去 3 种无机氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N)之和获得。

采用三维荧光光谱法(Excitation Emission Matrix, EEM)对水中有机氮化合物结构性质进行了表征。EEM 测定使用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(瓦里安公司,美国)测量<sup>[6]</sup>, 1 cm 比色皿, λ<sub>ex</sub> 为 200 ~ 400 nm, 间隔 5 nm; λ<sub>em</sub> 为 250 ~ 550 nm, 间隔 2 nm。间隔若干样扫描一次去离子水,通过水的 Raman 峰考察仪器稳定性。DOC 浓度采用 multi N/C UV TOC 仪测定。

### 1.3 材料及试剂

材料及试剂包括 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜, 过硫酸钾(CNW, 优级纯), 氢氧化钠(CNW, 优级纯), 酒石酸钾钠(国药, 分析纯), 纳氏试剂(MERCK), 对氨基苯磺酰胺(国药, 分析纯), 盐酸 N - (1 - 萘) - 乙二胺(国药, 分析纯), 磷酸(国药, 优级纯), 过硫酸钠(国药, 优级纯), 硝酸根、亚硝酸根、铵根离子标准溶液(NSI), 超纯水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TDN、DON、DIN 的变化

长江口原水中 TDN、DON、DIN 含量调查分析结果见图 1。

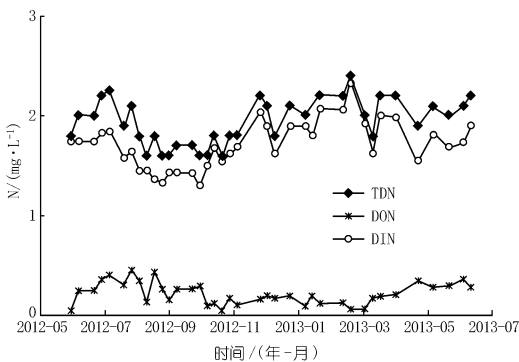


图 1 长江口原水中 TDN、DIN、DON 浓度变化

2012 年 6 月至 2013 年 6 月期间,所采集的长江河口原水中 TDN 浓度为 1.60 ~ 2.40 mg/L, DIN 浓度为 1.33 ~ 2.33 mg/L,其中以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 为主要形式,平均占 DIN 的 91.7%,其次为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 占 7.7%,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 占 0.6%;DON 浓度变化幅度较大,为 0.07 ~ 0.45 mg/L。可以看出,长江河口中含氮物质仍然以 DIN 为

主要存在形式,DON 含量并不高,只占 TDN 的 3% ~ 24%,这与文献报道的河口原水 DON 浓度及比例基本一致。

原水中 DON、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 占 TDN 的比例见图 2。从季节性上看,TDN 全年无特定变化规律,夏季丰水期 DON/TDN 比值明显高于冬季枯水期,2012 年 6 ~ 9 月份 DON 平均占 TDN 的 15.4%,而 2013 年 1 ~ 3 月份平均只占 5.5%。冬季(2013 年 1 ~ 3 月)NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 占 TDN 比例高于其他时期,平均占 TDN 的 17.4%,并在 1 月份呈现出一个高峰值,与相同时间段 DON 对 TDN 的低贡献率正好相反。有研究发现,DON 浓度与温度有关,温度升高,DON 浓度也随之增大。本文调查结论与此一致(见图 1)。而 TDN 的总量在夏季反而处于低位,使得 DON 占 TDN 比值有所增加(见图 2),且略高于黄浦江原水。黄浦江原水中 DON 含量为 0.13 ~ 0.21 mg/L,仅占 TDN 的 5%<sup>[7]</sup>,与枯水期长江河口原水 DON/TDN 相近。可能由于黄浦江上游污染排放物较多,导致水中 DIN 含量较高所致<sup>[8]</sup>。

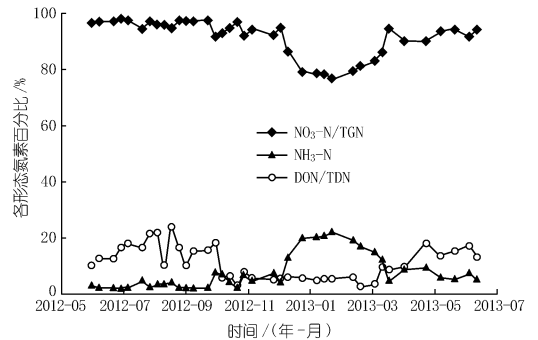


图 2 长江河口原水各种形态氮浓度比例变化

### 2.2 原水中有机物含氮水平分析

长江河口原水 DOC/DON 与 UV<sub>254</sub>/DOC (Special Ultraviolet Absorbance, SUVA) 的变化情况见图 3。

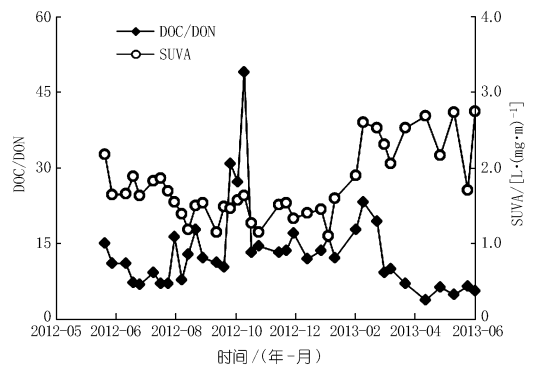


图 3 DOC/DON 与 SUVA 的变化

DOC/DON 是反映水中有机物含氮水平的重要指

标。SUVA 主要反映了腐殖质类大分子物质和芳香族化合物在 DOM 中的丰度。2012 年 6 月至 2013 年 6 月间,长江河口原水中的 DOC/DON 值在 3.8 ~ 49.0 范围内,平均 13.4。而黄浦江原水的 DON 含量虽然与长江河口原水相近,但其 DON 值仅占 DOC 的 3.1% ~ 3.9% [7],这是由于长江口原水 DOC 含量较低,使 DON 在总有机物中占比更高。长江河口原水的 SUVA 为 1.1 ~ 2.8 L/(mg·m),表明其水中腐殖酸、芳香类有机物比例较低,有机物主要以亲水性小分子有机物为主。而黄浦江原水中的 SUVA 值为 1.5 ~ 4.2 L/(mg·m) [8],说明黄浦江水中的芳香族化合物占有有机物的比例较高,长江水受污染程度低于黄浦江水。

### 2.3 水库进出水有机氮含量及组分比较

长江河口水库进出水各形态氮年均值、DOC/DON 和 SUVA 值、溶解性有机物 C/N 和 DON 的相关性分析分别见图 4 ~ 6,其中图 4 和图 5 中的工字线代表样本数值标准差。

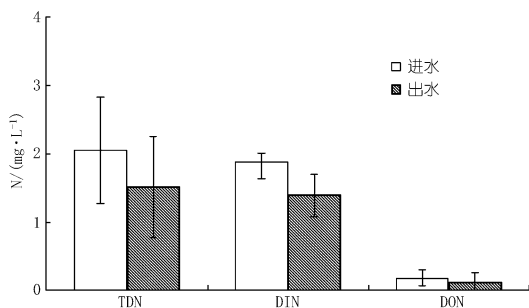


图 4 长江河口水库进出原水中氮形态比较

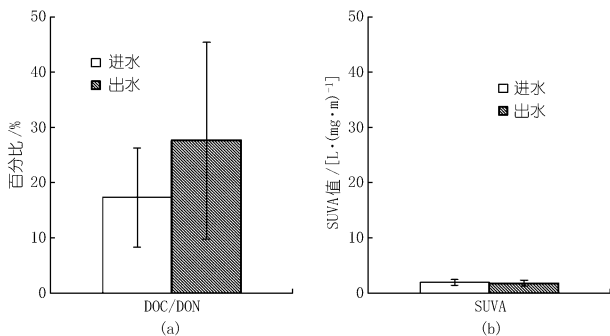


图 5 长江河口水库进出原水中 DOC/DON、SUVA 比较

从图 4 ~ 6 可以看出,该水库进水 TDN、DIN、DON 浓度均大于出水,出水 TDN、DIN、DON 分别下降了 26.4%, 25.9%, 31.8%。库内水流流动平稳,光照和泥沙沉积吸附降低了有机物含量,说明水库有一定的调蓄自净作用。从具体时间上看,春夏出水 DON 浓度较进水低,而秋冬则基本持平。其原因可能是春夏季库内藻类滋生,有效利用了 DON。虽然库内 DON 含

量低于长江口来水,但是两者 DOC 浓度水平基本一致,使库内 DOC/DON 大于河口来水,即表明水体在库内有机物中 DON 的组分进一步降低(图 5)。由图 6 可见,溶解性有机物 C/N 与 DON 呈现出很好的负对数关系,但与 DOC 相关性很小,反映了该水库内 DON 对 C/N 的主导作用。SUVA 值的测定表明(图 5),两者水平基本相当,水库出水 SUVA 略小于长江口来水。也即两者有机物组成类似,主要以亲水性的小分子有机物为主,腐殖酸、芳香类有机物比例较低。

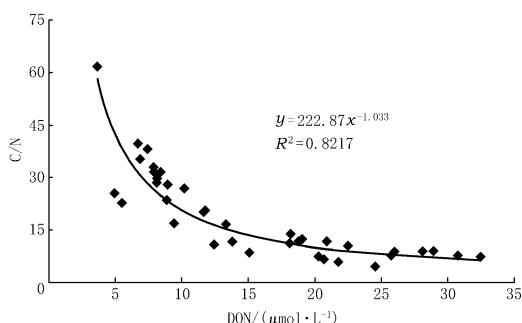


图 6 溶解性有机物 C/N 和 DON 的相关性分析

### 2.4 原水中溶解性有机物结构表征

采用 EEM 对长江口原水中的有机物结构表征结果见图 7。由图 7 可以看到,三维荧光图谱在 Ex250 ~ 400 nm, Em350 ~ 500 nm 区域有较为明显的荧光峰值,但荧光峰重叠较为严重,这是因为各类荧光物质相互干扰所致。为进一步分析组分,采用平行因子算法拆分图谱,得到 3 组分因子,其核一致性达到 97.4%,说明计算误差可以忽略。图 7 中包括 3 个组分,其中,组分 1 中心为 Ex350 nm/Em450 nm,是典型的类腐殖酸区域(fulvic like)。而组分 2 激发波长 Ex350 ~ 650 nm, Em 中心在 680 nm,刚好位于叶绿素 a 的发射区域,据此,我们将组分 2 定义为色素区。这部分极小的荧光可能来自于水中含色素的浮游植物。组分 3 中心为 Ex280 nm/Em320 nm,属于类蛋白区域(protein like),类蛋白区域有机物是水体中的有机氮的主要成分,是 DON 的主要贡献区域。

### 3 结论

(1) 长江河口原水中 TDN 浓度为 1.60 ~ 2.40 mg/L, DIN 浓度为 1.33 ~ 2.33 mg/L。含氮物质仍然以 DIN 为主要存在形式,其中又以  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  为主要形态,平均占 DIN 的 91.7%。DON 浓度变化幅度较大,为 0.07 ~ 0.45 mg/L,占 TDN 的 3% ~ 24%。

(2) 长江口原水 TDN 全年无特定变化规律,夏季丰水期 DON 含量明显高于冬季枯水期,2012 年 6 ~ 9

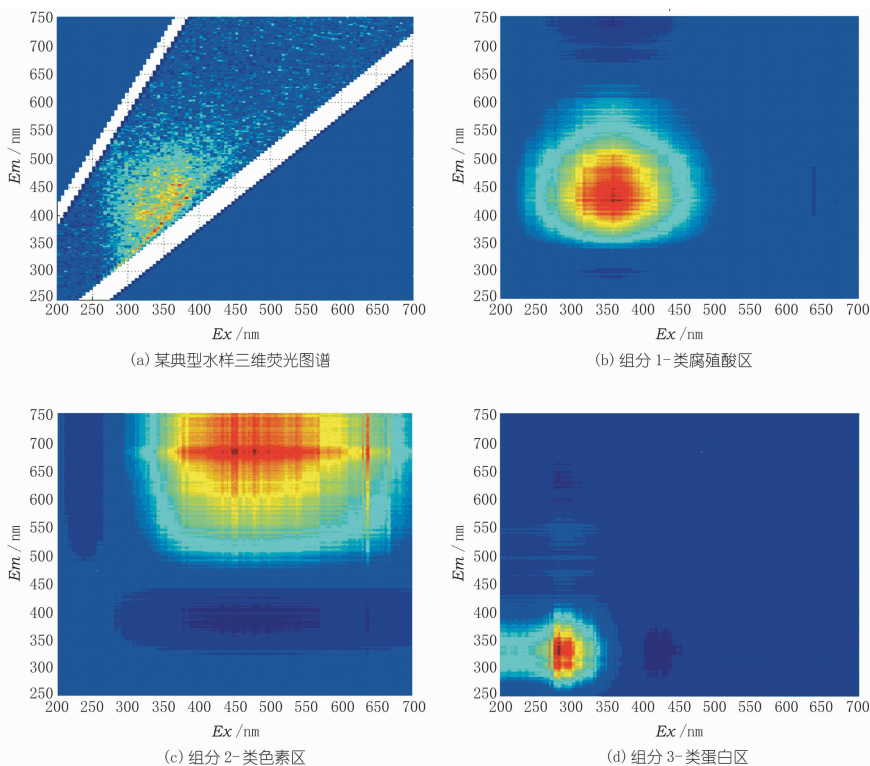


图 7 三维荧光光谱与平行因子分析

月份 DON 平均占 TDN 的 15.4%, 而 2013 年 1~3 月份平均只占 5.5%。DOC/DON、SUVA 的分析结果说明长江水质较好, 优于黄浦江原水。

(3) 所分析的长江口某水库出水 TDN、DIN、DON 分别较进水下降了 26.4%、25.9%、31.8%, 说明水库有一定调蓄自净作用。溶解性有机物 C/N 与 DON 负相关, 但与 DOC 相关性很小, 反映了库内 DON 对 C/N 的主导作用。三维荧光光谱分析表明水库有机物主要

包括 3 个主要成分, 分别是类腐殖酸、类色素和类蛋白有机物。

#### 参考文献:

- [1] Chuang Y, Lin A Y, Wang X, et al. The contribution of dissolved organic nitrogen and chloramines to nitrogenous disinfection by-product formation from natural organic matter [J]. *Water Research*, 2013, 47(3): 1308 - 1316.
- [2] Bond T, Huana J, Templeton M R, et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4341 - 4354.
- [3] 蒋海涛, 容明知. 建立长江下游饮用水源安全保障体系的若干思考[J]. *人民长江*, 2011, 42(2): 39 - 41.
- [4] 卓海华, 刘云兵, 郑红艳, 等. 长江源水环境调查分析[J]. *人民长江*, 2012, 43(12): 23 - 26.
- [5] 谭凌智, 蒋静, 张琦. 长江干流上海段水质监测状况分析[J]. *人民长江*, 2012, 43(12): 50 - 56.
- [6] 黄鑫, 吴雪飞, 高乃云, 等. 色氨酸与消毒剂反应形成三卤甲烷的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2464 - 2468.
- [7] 李伟, 徐斌, 夏冬骥, 等. DON 的水处理特性及生成 NDMA 潜能的分析[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(17): 35 - 38.
- [8] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(5): 553 - 556.

(编辑: 常汉生)

## Analysis on dissolved organic nitrogen (DON) in the raw water of Yangtze River Estuary

LU Ning<sup>1,2</sup>, LIU Yin<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Shanghai 200082, China; 2. Shanghai Municipal Water Resource Development and Utilization National Engineering Center Co., Ltd, Shanghai 200082, China)

**Abstract:** Investigation on total organic nitrogen (TDN), dissolved inorganic nitrogen (DIN) and dissolved organic nitrogen (DON) of water in a reservoir in the Yangtze River estuary and analysis on their relationship, the indexes of organic nitrogen content and molecular structure etc. has important significance to guarantee the water quality in the Yangtze River estuary and provide the basis for technology optimization of water plant. The analysis results on measured data show that DIN is the major nitrogen species in raw water of the Yangtze River estuary, whereas DON is the minor part, both DON concentration and the ratio of DON/TDN in flood season are higher than that in drought period; self-purification of the reservoir can reduce DON concentration in outflow; meanwhile, the SUVA analysis of raw water shows that hydrophilic small molecule organics are major part of organics in water, the parallel analysis by three-dimensional excitation emission matrix shows that the major organics in the reservoir are fulvic-acids like, pigment-like organics and protein-like, in which, protein-like is the major part of organic nitrogen-like materials in water.

**Key words:** Dissolved organic nitrogen; raw water; reservoir; Yangtze River Estuary; Shanghai