

水温和 pH 对饮用水中铝形态分布的影响

王文东¹, 杨宏伟^{1*}, 蒋晶², 祝万鹏¹, 蒋展鹏¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 铝对输配水系统及人体健康的影响主要与其存在形态有关. 本研究采用硫酸铝模拟配水考察了水温和 pH 对溶液中铝形态分布的影响情况. 考察的主要铝形态包括单核铝、溶解铝、悬浮铝和多核铝; 采用的形态分析方法为荧光分光光度法. 结果表明: 当 pH=6.5 时, 悬浮铝为饮用水中铝的主要存在形态, 在总铝中的质量分数为 62.2%; 而当 pH>7.0 时, 单核铝为主要形态, 且随反应时间的增加变化不大. 各水质条件下的多核铝浓度均较低, 且随反应时间的变化也不大. 水温对铝形态的影响与 pH 是一致的, 由 pOH 可将二者统一起来. 通过调节 pOH 可以实现饮用水中铝形态的控制, 这将对输配水系统的运行管理及铝毒性控制提供理论依据.

关键词: 温度; pH; 铝形态; 荧光分光光度法; 饮用水

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2259-04

Effects of Temperature and pH on the Distribution of Aluminum Species in Drinking Water

WANG Wen-dong¹, YANG Hong-wei¹, JIANG Jing², ZHU Wan-peng¹, JIANG Zhan-peng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Civil and Environment Engineering School, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of aluminum on water distribution system and human health are mainly attributable to their presence in drinking water. Laboratory experiments were performed to investigate the influence of temperature and pH on the distribution of aluminum species applying aluminum synthetic water. Aluminum species studied in the experiments included monomeric aluminum, soluble aluminum, suspended aluminum, and polymeric aluminum, which were determined by fluorescence spectrophotometry method. Results indicated that suspended aluminum was the major species at pH 6.5, occupied about 62.2% in the total aluminum mass concentration. While at pH above 7.0, monomeric aluminum was the major species; and varied little as reaction time increased. Polymeric aluminum mass concentration was low at studied water quality condition and also varied little as reaction time increased. The influence of temperature on aluminum species distribution was similar to solution pH; and both could be explained by pOH. Aluminum species in drinking water could be controlled by adjusting the pOH value, which provided theoretical guidance for the operation of the water distribution system and aluminum toxicity control.

Key words: temperature; pH; aluminum species; fluorescence spectrophotometry; drinking water

随着社会的发展和居民生活水平的提高, 饮用水水质安全问题日益受到社会的广泛关注. 近年来由于酸雨沉降现象的频繁发生及超负荷的农业种植模式导致世界范围内土壤酸化现象日益严重, 使得更多的铝进入天然水体, 增加了水处理过程的铝负荷. 同时, 混凝过程中铝盐混凝剂的大量、广泛使用也是导致出厂水总铝含量超标的主要原因. 调查表明, 采用硫酸铝混凝剂的水厂出厂水铝含量占原水和所用混凝剂总和的 11%^[1]. 正常条件下, 饮用水中的铝主要以溶解态形式存在^[1]. 其中, 无机单核铝的生物毒性最强^[2-5], 多核铝次之, 有机配合铝则基本不具有生物毒性; 因此, 进行饮用水铝含量的控制与研究时必需考虑形态分布的影响. 调查表明^[6], 饮用水的铝形态分布情况与其所处水质条件密切相关, 包括水温、pH、有机物和各种酸根离子含量等. 本实验采用自配水着重研究了温度和 pH 对饮用水

中铝形态分布规律的影响.

1 材料与方法

1.1 试验设备

试验过程中主要采用的仪器和药品包括: Hitachi 2200 荧光分光光度计, 配备 1 cm 专用石英比色皿; 奥立龙 828 pH 计; 温度计; 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铝标准溶液, 实际使用时按需要稀释; 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac -HAc 缓冲液: 称取 15.416 g NH_4Ac 固体加入去离子水溶解至 200 mL, 并用 HAc 将 pH 值控制在 5.5; 1.0 $\times 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 8-羟基喹啉 (8HQ) 溶液由甲醇配制, 使用时按需要进行稀释; NaOH 和 HNO_3 . 以上试

收稿日期: 2008-09-20; 修订日期: 2008-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NSFC50238020); 美国铝业基金支持项目

作者简介: 王文东 (1980-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全. E-mail: wwd04@mails.tsinghua.edu.cn

*通讯联系人: E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

剂均为分析纯.

1.2 试验方法

本研究采用单因素试验法, 试验条件及各因素的水平如表 1 所示. 试验过程中主要考察的铝形态包括: 单核铝、溶解铝、悬浮铝和聚合铝; 考察的影响

因素有温度和 pH. 为了考察混凝剂种类对饮用水残余铝形态的影响, 采用了硫酸铝为自配水的铝源, 将配好的水样密封恒温保存并定期取样, 试验周期为 4~ 7 d. 水样预处理方法及形态分析方法参见文献[7].

表 1 单因素试验条件及水平控制
Table 1 Conditions and levels selected in the experiments

单因素试验	总铝 /mg·L ⁻¹	配水类型	pH	水温 /℃	因素水平					
					1	2	3	4	5	6
pH	0.178	硫酸铝	可变	20	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
温度	0.210	硫酸铝	8.0	可变	5.0	10	15	20	25	—

2 结果与讨论

2.1 pH 对铝形态分布的影响

试验过程中, 明矾配水的总铝质量浓度为 0.178 mg·L⁻¹. 由图 1 和图 2 可知, pH 和水力停留时间对饮用水的铝形态分布有着重要影响. 当 pH= 6.5 时, 悬浮铝为水样中铝的主要存在形态, 在初始时刻占总铝质量浓度的 65.2%. 随着 pH 的升高, 悬浮铝的质量分数呈明显下降趋势. 由图 1 可知, 当 pH 由 6.5 增为 7.5 时, 水样中悬浮铝的质量分数将降至总铝的 6.2%. 同时, 多核铝质量浓度随 pH 的升高先增加后减小, 在 pH= 7.5 时达到最高.

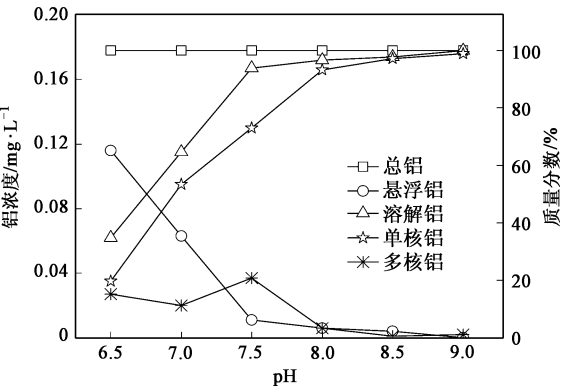


图 1 不同 pH 条件下硫酸铝模拟配水中
初始时刻的铝形态分布

Fig. 1 Distribution of aluminum species at different pH
values in alum synthetic water at the initial time

单核铝和溶解铝有着相似的变化规律. 二者在 pH> 7.0 时, 为铝的主要存在形态; 停留时间越长, pH 越高二者间的质量浓度差值越小. 在初始时刻, 当 pH= 6.5 时差值最大, 为 0.027 mg·L⁻¹; 而 4 d 后, 二者质量浓度相当. 表明偏酸性环境更有利于多核铝的存在, 随着 pH 的升高和停留时间的增加多核铝逐渐向其它形态转化.

由图 2 可知: 当 pH< 7.0 时, 随着水力停留时间的增加, 溶液中悬浮铝的质量分数呈上升趋势; 而当 pH 为 7.0~ 8.0 时, 各中铝形态的质量浓度变化较小, 在通常的饮用水处理周期内难以达到热力学稳定态. 同时, 由于饮用水的 pH 也一般在 7.0~ 8.0 之间; 因此, 采用硫酸铝混凝处理后的饮用水铝浓度将明显偏高. 这与 Cech 等^[8]的调查结果相一致: 发现在采用硫酸铝处理的水厂出水中, 残余铝质量浓度 > 0.2 mg·L⁻¹ 的水样占样品总数的 44%, 超标率较高, 且在输配水过程中溶解铝的衰减量也不大, 质量浓度下降梯度约为 7 μg·(L·km)⁻¹.

为控制饮用水中的残余铝浓度, 建议在混凝处理之前将原水的 pH 控制在 6.5 左右; 同时, 为提高水质稳定性, 防止管道“后沉淀”现象的发生, 建议在饮用水进入输配水管网前将其 pH 调至 8.0 以上.

2.2 温度对铝形态分布规律的影响

由图 3 可知, 温度对铝的形态分布也存在一定影响. 随着水温的升高, 溶解铝的质量浓度呈缓慢上升趋势. 在初始条件下, 当水温由 5℃ 升至 25℃ 时, 水样中的溶解性铝的质量浓度变化量相对较小, 从 0.181 mg·L⁻¹ (86.2%) 增加到 0.209 mg·L⁻¹ (99.5%). 这主要是由于在特定的 pH 条件下, 温度的升高将打破了溶液中原有的沉淀-溶解平衡, 使悬浮铝逐渐向溶解铝转化. Van Benschoten 等^[9]的研究表明, 温度对溶液中溶解性铝含量的影响主要表现在其对水分子离子积的影响.

单核铝和溶解铝有着类似的变化规律, 且两者间的质量浓度差随水温变化不大, 表明温度对溶液中多核铝质量浓度的影响较小. 由图 4 可知: pH 为 8.0 时, 水样中悬浮铝的质量浓度较低, 且随时间变化不大, 这与 pH 的试验结论吻合. 同时, 随着水温的升高对铝形态转化速率的影响也较小. 因此, 采用硫酸铝混凝剂进行饮用水处理时: 从毒理学角度考

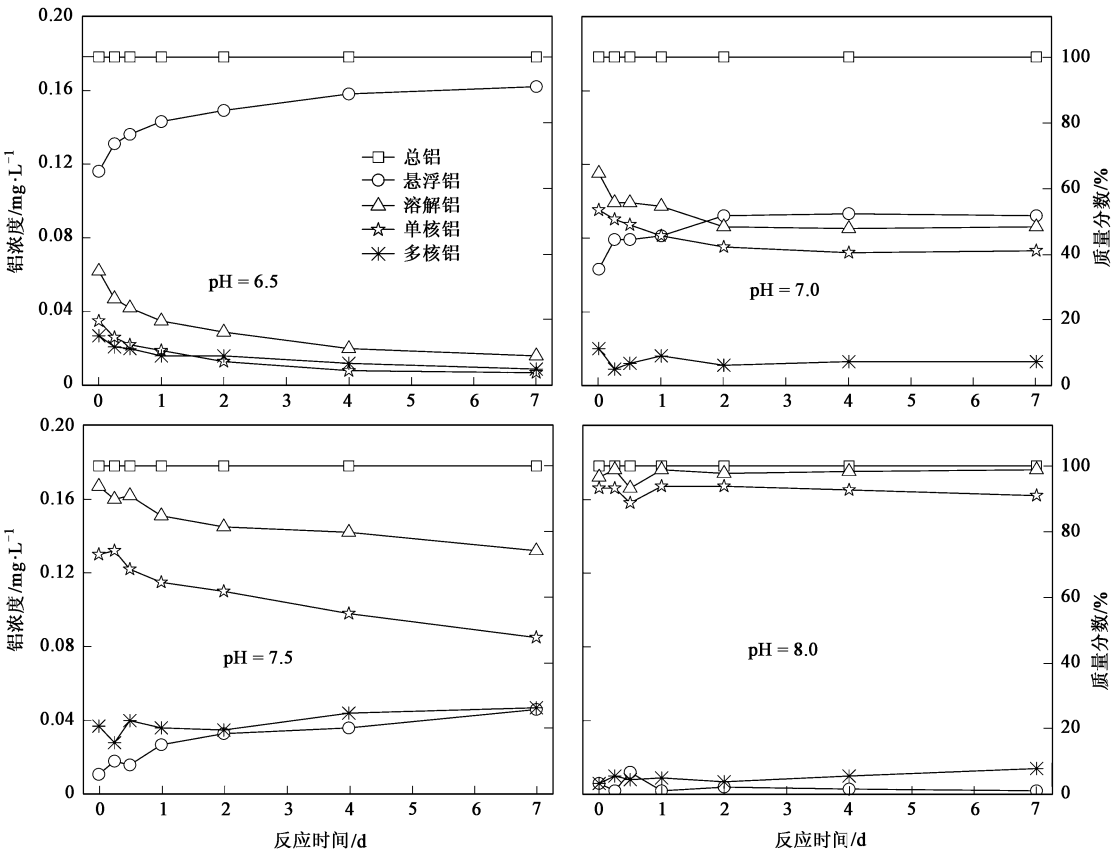


图 2 不同 pH 条件下反应时间对铝形态分布的影响
Fig.2 Influence of reaction time on aluminum species at different pH values

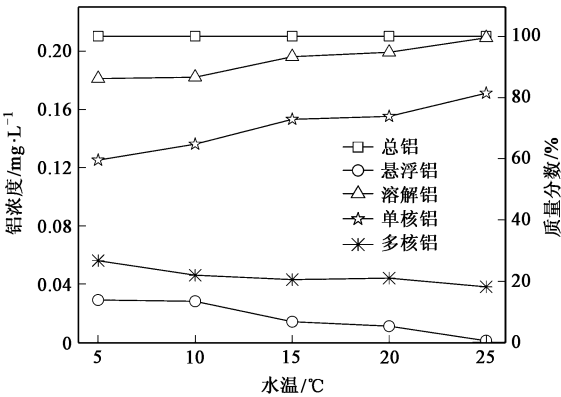


图 3 不同水温条件下硫酸铝模拟配水中初始时刻的铝形态分布情况
Fig.3 Distribution of aluminum species at different water temperatures in alum synthetic water at the initial time

3 水温和 pH 对铝形态影响的机制分析

对比不同水温和 pH 条件下各铝形态的变化规律可知,二者对铝形态分布均存在影响,且随着水温和溶液 pH 的升高或降低具有一致的变化趋势;然而与溶液 pH 值相比,铝形态随水温的变化相对较小.当水温由 5℃ 升高到 25℃ 时,特定 pH 条件下的硫酸铝配水中无机单核铝或溶解铝的增加量均在 0.04 mg·L⁻¹ 左右.而当溶液 pH 在 6.5~ 7.5 之间变化时,每升高 0.1 个 pH 单位将使单核铝和溶解铝质量浓度增加约 0.01 mg·L⁻¹.由化学反应热力学可知,水温的升高将引起溶液中化学平衡常数的变化.当水温从 5℃ 升高到 25℃ 时,水分子的离子积由 10^{-14.8} 增为 10⁻¹⁴.此外,水温的变化也将对铝的水解-聚合反应过程产生一定影响;然而,由于其含铝物种的标准焓变较高,受水温的影响也相对较小,认为水温对反应过程的影响主要表现在其在水解离反应的影响.特定 pH 条件下,随着水温的升高水的离子积不断增加;由于溶液中的 H⁺ 浓度基本保持恒

虑,水温越低,溶液中单核铝的质量浓度越低,对人体的毒害作用也越小;然而从输配水安全角度考虑,水温越高,则越有利于保持水质的稳定和有良好的消毒效果.

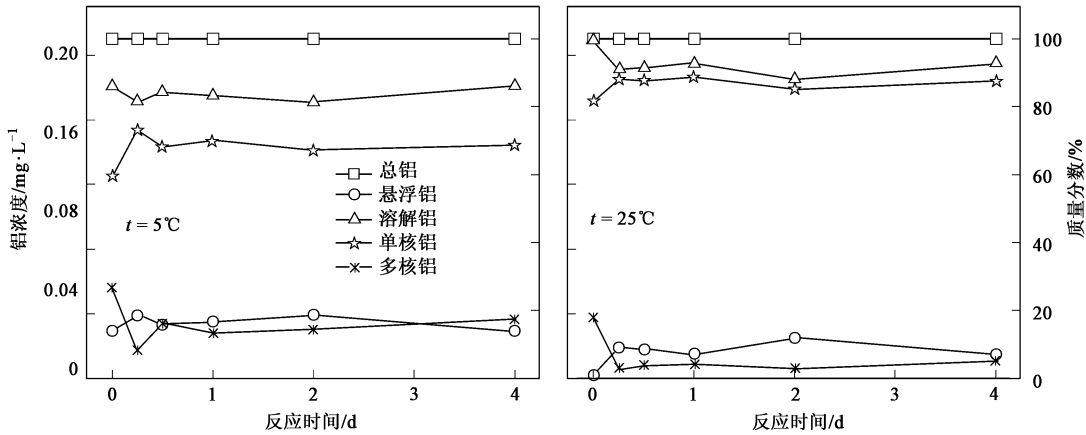


图 4 不同水温条件下反应时间对铝形态分布的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on aluminum species at different water temperatures

定,使得溶液中的 OH^- 浓度也呈现上升趋势,进而对铝的形态分布造成影响。

类似地,特定水温条件下水溶液的离子积为恒定值。随着溶液 pH 值的升高, H^+ 浓度将随之降低, OH^- 浓度则呈明显上升趋势。由于 OH^- 的强配位作用也将导致溶液中无机单核铝和溶解铝质量浓度的增加。综上分析可知,忽略水温对其它反应过程的影响,其与 pH 对溶液中铝形态分布的影响在机制上是一致的:均由溶液中 OH^- 浓度的变化所引起。为验证上述假设,将水温组和 pH 组的单核铝和溶解铝质量浓度对 pOH 作图,如图 5 所示。从中可知,随 pOH 的增加单核铝和溶解铝质量浓度均呈现明显下降趋势,且 2 组数据间无较大偏差。这表明水温和 pH 对铝形态分布的影响可归结为溶液中 OH^- 浓度的影响;因此,采用 pOH 作为饮用水中铝形态控制的指标将比水温和 pH 更为有效。

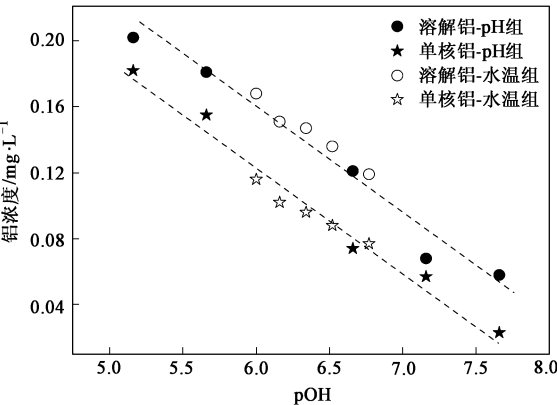


图 5 单核铝和溶解铝质量浓度随 pOH 的变化规律

Fig. 5 Variations in mass concentrations of mononuclear and soluble aluminum species with pOH value

4 结论

(1) 温度和 pH 对饮用水中铝的形态分布影响显著。当 $\text{pH} > 7.0$ 时,单核铝和溶解铝为铝的主要存在形态且温度和 pH 值越高,其质量浓度也越高。在偏酸性环境中,悬浮铝和多核铝质量浓度相对较高且随温度和 pH 的升高呈下降趋势。

(2) 当 $\text{pH} > 7.0$ 时,单核铝质量浓度占总铝质量浓度的 90% 左右,且随水力停留时间的变化不大。采用硫酸铝为混凝剂,同时保持较高的温度和 pH 则有利于保持铝的形态稳定,保障管网系统的配水能力和消毒效果,但其生物毒性较大。

(3) 水温和 pH 对溶液中铝形态分布的影响是一致的,均是由溶液中 OH^- 浓度的改变所引起。

参考文献:

[1] Letteman R D, Driscoll C T. Survey of residual aluminum in finished water[J]. J. AWWA, 1988, 80(4): 154-158.
[2] Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, 228(2): 319-341.
[3] Birchall J D, Exley C, Chappell J S, et al. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters[J]. Nature, 1989, 338: 146-148.
[4] Flora S J S, Mehta A, Satsangi K, et al. Aluminum-induced oxidative stress in rat brain: response to combined administration of citric acid and HEDTA[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2003, 134(3): 319-328.
[5] Zhou Y H, Harris W R, Yokel R A. The influence of citrate, maltolate and fluoride on the gastrointestinal absorption of aluminum at a drinking water-relevant concentration: A A+26 and G-14 study[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2008, 102(4): 798-808.
[6] 王文东, 杨宏伟, 祝万鹏, 等. 北方某市给水管网系统中的铝含量及形态分布状况调查[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2557-2561.
[7] 王文东, 杨宏伟, 祝万鹏, 等. 凝胶层析-荧光分光光度法联用分析饮用水中铝的形态[J]. 环境化学, 2007, 26(1): 79-81.
[8] Cech I, Montera J. Spatial variations in total aluminum concentrations in drinking water supplies studied by geographic information system methods[J]. Water Res, 2000, 34(10): 2703-2712.
[9] Van Benschoten J E, Edwards J K. Measuring aluminum during water treatment: methodology and application[J]. J. AWWA, 1990, 82(5): 71-78.