

黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点

董秉直¹, 曹达文¹, 范瑾初¹, 李景华², 徐 强² (1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 淮南市公用事业局)

摘要:通过一年时间对黄浦江上游水进行有机物分子量分布的测定, 表明黄浦江有机物分子量分布的变化受湖泊水质和排入污水的共同影响, 其主要特征是溶解性的低分子量有机物占多数. 黄浦江水中的腐殖酸含量和三氯甲烷生成潜在在夏季时最高, 冬季时最低.

关键词:有机物; 分子量分布; 三氯甲烷生成潜能; 腐殖酸

Characteristics of changes in distribution of molecular weight of dissolved organics in Huangpu River water source

DONG Bingzhi¹, CAO Dawen¹, FAN Jinchu¹, LI Jinghua², XU Qiang² (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092; 2. Huainan Public Bureau, Anhui 232007)

Abstract: The distribution of molecular weight (MW) of dissolved organics in Huangpu River source has been determined for one year. The result demonstrated that change in the distribution of MW in Huangpu River was influenced by both lake water quality and wastewater discharged and was characterized by low MW of dissolved organics accounting for great majority. The concentration of humic substances and trihalomethane formation potential (THMFP) were high in summer and low in winter.

Keywords: organics; distribution of MW; THMFP; humic substance

天然水源的有机物分子量分布可以反映有机物的特性, 近年来引起我国水处理研究者的重视. 罗晓鸿等人对密云水库、淮河绍兴市水源的分子量分布进行比较, 发现分子量分布随着水源的不同而变化, 其特性和来源有着密切的关系^[1]. 董秉直等人对黄浦江、太湖、长江以及淮河的分子量分布进行了测定, 表明水中低分子量有机物的含量较高^[2]. 周立红等人的研究结果表明, Ames 试验致突变物主要是由小分子量的有机物造成的^[3]. C. N. Chang 的研究显示, 消毒副产物 DBPs 中的 CHCl_3 和 CHCl_2 主要是由分子量为 10k—0.5k 道尔顿产生的, 而毒性更大的 CHClBr_2 和 CHBr_3 则是由分子量小于 0.5k 道尔顿的有机物产生的^[4]. 董秉直等人的研究结果表明, 混凝、粉末活性炭去除有机物的效果与水源的分子量分布密切相关^[5]. 尽管上述研究者进行了不同水源的分子量分布的研究, 但就水源分子量分布随时间变化规律的研究, 国内至今尚未见到有关报道.

黄浦江是上海市主要水源, 占水厂原水供应量的 80%. 从 1999 年 6 月到 2000 年 6 月期间, 共取 16 次水样, 进行有机物分子量的测定, 其目的是了解黄浦江上游水源的有机物分子量

收稿日期: 2000-11-23; 修订日期: 2001-01-18

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室(同济大学, 南京大学) 开放基金资助项目(批准号: 990002)

作者简介: 董秉直(1955—), 男, 副教授(博士)

分布在一年时间中的变化规律.

1 试验方法

采用超滤膜法进行分子量分布的测定. 试验所使用的超滤膜由中国科学院上海原子核研

表 1 膜的材质和截留分子量

Table 1 Material and MW cut off of membrane

膜材质	截留分子量,道尔顿
聚丙烯腈 (PAN)	30k
聚醚砜 (PES)	10k
高分子合金聚合膜 (SPES)	4k
高分子合金聚合膜 (SPES)	1k

*注:1 道尔顿 = 1.66×10^{-27} kg

究所膜分离技术研究开发中心提供,如表 1 所示.膜浸泡在超纯水中,置于 4℃ 冰箱中保存待用.膜在使用前用超纯水过滤,直至出水的 UV_{254} (在 254 nm 处的紫外吸光值)和超纯水的一致.

超滤器为中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供,有效容积为 300 mL,有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. 内有磁力

搅拌装置.压力驱动为高纯氮气,压力为 0.1 MPa. TOC 采用岛津 TOC-500 测定仪. UV_{254} 采用岛津 UV-2201 紫外分光光度仪,比色皿为 1 cm,石英比色皿.

三氯甲烷生成潜能 (THMFP) 的测定:按 $DOC : Cl_2 = 1 : 5$ 的比例投加次氯酸钠到水样中,然后用磷酸缓冲溶液调节 pH 至 7. 将水样充满管瓶中,用内衬聚四氟乙烯的螺旋盖密闭,置于黑暗处,在室温下反应 7 d. 反应结束时,测定余氯并控制在 3—5 mg/L,然后投加过量的亚硫酸钠消氯.用正戊烷萃取,气相色谱测定三氯甲烷.气相色谱仪为岛津 GC-14B 气相色谱仪.

膜过滤采用平行法,如图 1 所示.

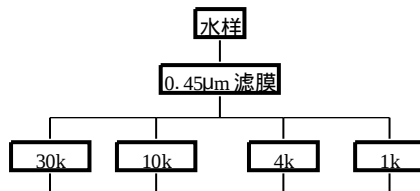


图 1 有机物分子量测定顺序图

Fig. 1 Process of determination of organic MW

2 结果与讨论

2.1 黄浦江水中 DOC 、 UV_{254} 的变化

由图 2、图 3 可知,黄浦江水中的 DOC 和 UV_{254} 主要集中在 30 k—10 k 道尔顿和 < 1 k 道尔顿分子量的有机物. 30 k—10 k 道尔顿分子量的 DOC 全年平均为 28 %, < 1 k 道尔顿分子量的为

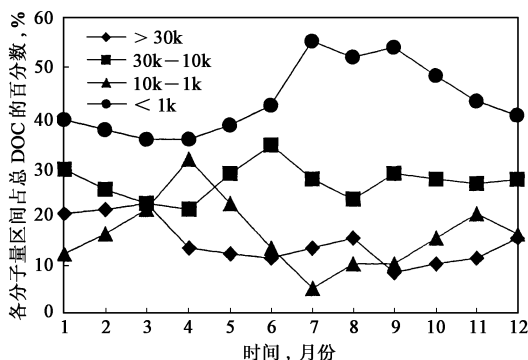


图 2 一年中黄浦江水的各个分子量区间的 DOC 变化

Fig. 2 Changes in DOC in various MW region in Huangpu River during one year

45 %, 30 k—10 k 道尔顿分子量的 UV_{254} 全年平均为 32 %, < 1 k 道尔顿的为 44 %. 因此,黄浦江水中的溶解性有机物主要为小分子量的有机物所组成.

黄浦江部分来源于太湖,经淀山湖调蓄后,进入黄浦江.这使得黄浦江水具有湖泊水质的特征.湖泊水质的特征是有机物多为溶解性的低分子量.罗晓鸿测定了绍兴青甸湖的分子量分布后,发现分子量小于 1k 道尔顿的有机物占 45 %^[1]. 如果不考虑工业生活污水,湖泊的有机物多为土壤有机物和藻类、水生植物的代谢物所产生.土壤的有机物是由地下水对土壤的渗沥和降雨径流进入水体,

这部分有机物主要为腐殖酸类,其特点是分子量小,多在几百到几千道尔顿,芳香族有机物较多^[6].由藻类和水生植物代谢产生的有机物的分子量也不大.由此可见,黄浦江水中溶解性的小分子量的有机物较多是受湖泊水质的影响.

1 年中的 DOC 变化如图 4 所示.在 6—9 月份时,DOC 较低,进入冬季后,逐渐上升.但就各分子量区间的 DOC 变化,如图 2 所示. <1k 道尔顿的低分子量的 DOC 在 6—9 月份较高,在 1—4 月份时较低.而在其它分子量区间的 DOC 变化似无规律.

这一特点可从黄浦江水具有湖泊水质特征同时又受到生活工业污水污染进行分析解释.夏季为多雨季节,雨量充沛.由于降雨径流的作用,进入太湖和淀山湖中的土壤有机物增多.大分子的有机物沉入湖底,因此进入黄浦江的多为低分子量的溶解性有机物.一般来说,生活工业废水总量变化不大,而且多为大分子量,这部分的有

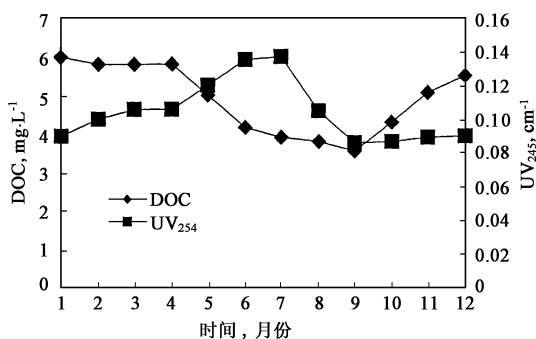


图 4 黄浦江水中 DOC 和 UV₂₅₄ 变化

Fig. 4 Changes in DOC and UV₂₅₄ in Huangpu River water

各分子量区间的 UV₂₅₄ 变化如图 3 所示.分子量小于 1k 道尔顿的 UV₂₅₄ 在 6、7 月份时较高,进入冬季后,呈下降趋势.其余各区间的 UV₂₅₄ 在 1 年中基本变化不大. UV₂₅₄ 在很大程度上反映腐殖酸含量,而土壤有机物主要为腐殖酸类所构成,例如,太湖的溶解性有机物中,腐殖酸类占多数,为 42% 左右^[7].夏季进入太湖和淀山湖的土壤有机物增多,加之藻类生长旺盛,其代谢产物也较多,因此 UV₂₅₄ 较高.土壤有机物和藻类等的代谢产物多为小分子量的有机物,因此分子量小于 1 k 道尔顿的 UV₂₅₄ 较高.冬季由于雨量较少,太湖和淀山湖中的土壤有机物较少,因此 UV₂₅₄ 较低.其余各分子量区间的 UV₂₅₄ 均低于小于 1 k 道尔顿的,而且 1 年中变化不大,表明这些分子量区间的 UV₂₅₄ 可能是生活工业废水造成的.

从上述试验和分析结果可以看出,黄浦江水中有机物分子量分布的变化是湖泊和工业生活污水共同影响的结果,特别是小分子量有机物的变化主要受到太湖和淀山湖的影响.

2.2 黄浦江水中 SUVA 的变化

比紫外吸收值(SUVA)定义为单位浓度 DOC(mg/L) 的紫外吸收值(m),即 UV₂₅₄/DOC,它在

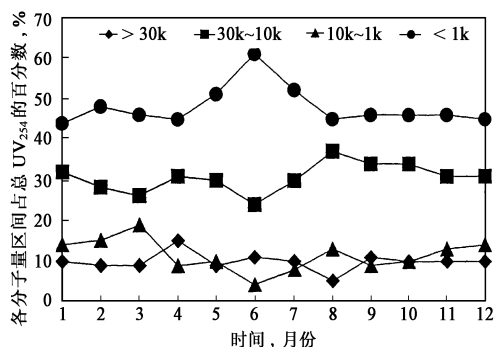


图 3 一年中黄浦江水的各个分子量区间的 UV₂₅₄ 变化

Fig. 3 Changes in UV₂₅₄ in various MW region in Huangpu River during one year

有机物被稀释.因此,造成了黄浦江夏季总 DOC 含量低,但低分子量的 DOC 比例增加的现象.进入冬季,雨量减少,进入太湖和淀山湖的土壤有机物也相对减少,这使得黄浦江水中的低分子量的 DOC 相对较低.但由于排入黄浦江的生活工业废水的总量不变,加之冬季为枯水期,使得 DOC 浓度增加,而低分子量所占的比例反而减少.其余各区间的 DOC 变化可能是生活工业废水造成的.

1 年中的 UV₂₅₄ 变化如图 4 所示,在 6、7 月份时,UV₂₅₄ 较高,进入冬季后,呈下降趋势.

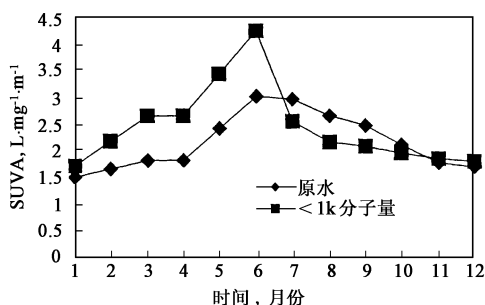


图5 黄浦江水中的 SUVA 变化

Fig. 5 Changes in SUVA in Huangpu River

k 道尔顿和 10 k—1 k 道尔顿分子量区间内, THMFP 相差不大,但在 < 1 k 道尔顿的分子量区间上,两种水样的 THMFP 相差很大.由图 5 可知,在 11 月和 6 月,小于 1 k 道尔顿分子量的 SUVA 正处于全年的最低和最高时期.这也表明,THMFP 确实和 SUVA 密切相关.

通过一年时间内对黄浦江水中的有机物分子量分布的测定分析,揭示了黄浦江水质主要特征是溶解性的低分子量有机物占多数.这结果可为水厂的处理技术选择和改善提供参考.例如,传统的给水处理工艺去除黄浦江有机物的效率不会高,本文的研究也证实了这一点^[5].因此,如要提高有机物的去除率,必须辅以其它处理手段,如粉末活性炭吸附.

3 结论

(1) 黄浦江水中有有机物分子量分布的变化是湖泊水质和工业生活污水共同影响的结果,特别是小分子量有机物的变化主要受到太湖和淀山湖的影响.其特征是溶解性的低分子量的有机物较多.(2) 腐殖酸含量夏季较高,冬季较低.(3) 三氯甲烷生成潜能和腐殖酸含量密切相关,夏季较高,冬季较低.

参考文献:

- [1] 罗晓鸿,等.绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究[J]. 环境科学, 1997, 18(3): 13—16
- [2] 董秉直,等.天然原水有机物分子量分布的测定[J]. 给水排水, 2000, 26(1): 30—32
- [3] 周立红,等.不同组合净水工艺对水中致突变物的去除[J]. 环境科学, 1999, 20(1): 43—46
- [4] Chang C N, et al. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(10—11): 43—49
- [5] 董秉直,等.混凝和粉末活性炭去除黄浦江水中 DOM 的效果[J]. 中国给水排水, 2000, 16(3): 1—4
- [6] Stuart W. Krasner, et al. Three approaches for characterizing NOM[J]. J AWWA, 1996, 88(6): 66—79
- [7] 徐旭等.氯化消毒饮用水中强致突变物 MX[3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(5H)-咪唑酮]的形成[J]. 环境化学, 1998, 17(2): 180—184
- [8] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants[J]. Wat Sci Tech, 1993, 27(11): 21—35

很大程度上反映了水中芳香族有机物的含量^[8].一年中黄浦江水的 SUVA 变化如图 5 所示.从图 5 可以看出,黄浦江水中的 SUVA 值在 6—9 月份时较高,而在 11—4 月份时较低,表明腐殖酸含量在夏季时较高,冬季时较低.图 5 还表明,小于 1 k 道尔顿的低分子量的 SUVA 在 6 月份时达到最高.这与前面对 DOC 和 UV254 变化的分析结论相符.

由于 SUVA 反映了芳香族有机物的含量,因此其数值大小和三氯甲烷生成潜能 (THMFP) 密切相关.对 11 月和 6 月的两个水样进行了 THMFP 测定,结果如图 6 所示.在 > 30 k 道尔顿、30 k—10 k

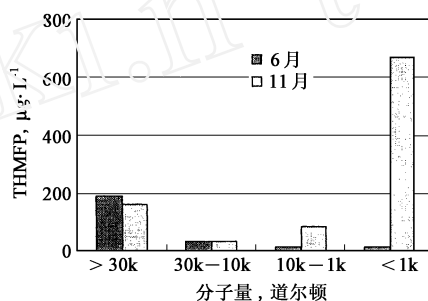


图6 各个分子量区间的 THMFP 分布

Fig. 6 Distribution of THMFP in various MW region