

水源水中不同分子量区间有机物的分布及控制对策

李 爽¹, 张晓健¹, 范晓军², 刘慧敏², 汪 浩² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 澳门自来水有限公司)

摘要:通过超滤膜法研究了澳门水源水中不同分子量区间有机物的分布特性. 结果显示: 1) 澳门水源水中总有机碳(TOC)的主体有机物分子量在 1000 以下, 传统工艺对这类水体的有机物去除效率较低. 2) 澳门水源水中可生物降解溶解性有机碳(BDOC)主要与分子量小于 10,000 的有机物相关. 3) 三种水源水中不同分子量区间 BDOC/TOC 比率的变化也非常大, 表明能有效控制 TOC 的水处理工艺未必能够导致相同的 BDOC 处理效果, 所以不一定可以有效保证饮用水的生物稳定性. 4) 澳门水源水中有机物含量很低, 不必增加其它工艺来控制水中有机物; 如果在水源水质恶化的突发事件情况下, 可以采用投加粉末活性炭的方法加以控制.

关键词:水源水; 超滤膜法; 有机物; BDOC; 水处理工艺

Organic matter of various molecular weight fractions in source water

LI Shuang¹, ZHANG Xiaojian¹, FAN Xiaojun², LAO Wai Mm², WONG Hou² (1. Department of Environmental Science and Engineering in Tsinghua University, Beijing 100084; 2. The Macao Water Supply Company Ltd.)

Abstract: Organic matter has been measured in the Macao source waters. The total organic carbon (TOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) measurements have been done on ultrafiltrated (molecular weight (MW) cut-off of 1000, 3000, 10000 and 100000) samples. The results showed: (1) The fractions of the organics with MW < 1000 corresponded to 48%—64% of the TOC, therefore, the traditional treatment process cannot remove the organics effectively. (2) The BDOC in Macao raw waters was mainly related to the NOM with MW < 10000. (3) The BDOC/TOC in the various MW fractions varied considerably, indicating that the treatment process which can control TOC, may not be able to remove BDOC effectively. (4) The organic content in Macao source water is so low that no additional treatment process is needed.

Keywords: source water; ultrafiltration; organic matters; BDOC; treatment process

随着近年来工业污染和水土流失的加剧, 水源水中有机物含量逐渐提高, 成分也越来越复杂^[1], 传统处理工艺不能对其完全去除, 进入管网后可能有潜在的毒理学问题. 目前测定给水中有机物总含量的主要指标是总有机碳(TOC)等, 此外, UV₂₅₄作为水中芳香环有机物的指示指标, 也有重要的参考意义.

水中部分有机物还可以被微生物新陈代谢所利用, 进入管网后可能导致色度和浊度的增加和异养菌的再繁殖^[2], 引发饮用水的生物稳定性问题. 加氯消毒不能杜绝细菌生长, 过高的加氯量还会导致消毒副产物的增加^[3], 降低饮用水的安全性. 要提高饮用水的生物稳定性, 关键在于控制进入管网的可生物降解溶解性有机碳(BDOC)的含量.

各种水处理工艺对于有机物的去除效率相差很大, 这与水源水中有机物在不同分子量区

收稿日期: 2002-04-02; 修订日期: 2002-07-01

基金项目: 清华大学与澳门自来水公司科技合作项目——澳门管网生物稳定性的研究(2001-2002)

作者简介: 李 爽(1977—), 女, 博士生, email: lishuang98@mails.tsinghua.edu.cn.

间的分布特性有很大关联. 因此了解水源水中有机物在不同分子量区间的分布特性, 有助于处理工艺的选择, 并可对处理效果作出预测.

测定有机物分子量分布主要有两种方法, 凝胶色谱法 (Gel Permeation Chromatography, 简称 GPC) 和超滤膜法 (Ultrafiltration, 简称 UF). UF 法用一系列已知截留分子量的超滤膜对水样进行分离, 就可以得到有机物的分子量分步, 此方法简单方便, 无需昂贵的分析设备, 而且可得到大量的分离水样, 适用于后续的 BDOC 分析, 所以本研究中采用 UF 膜法来测定水源水中有机物分子量分布. 通过观察有机物表观分子量在水源水中的分布, 可以了解它与水处理工艺的密切相关关系.

1 试验条件和方法

1.1 水源水及其特性

澳门地区由于表面没有河流, 地表水十分缺乏, 虽然气候湿热多雨, 但蒸发强烈, 加之面积狭小, 地势陡峭, 蓄水条件很差. 目前澳门的水源水主要来自珠海, 将珠江水从西江磨刀门水道引至竹仙洞水库后, 经输水管道直供澳门青洲水厂. 另外, 澳门境内现有蓄水水库包括库容为 228 万 m^3 的大水塘水库和库容为 40 万 m^3 的石排湾水库, 也用作澳门水厂的水源水, 因此本试验一共选取了 3 种澳门的水源水, 分别为青州水源水, 大水塘水源水和石排湾水源水.

三种水源水的特性如表 1 所示, 每种水质指标测定取 3 个平行样, 表 1 所示为平均值. 由于试验条件的限制, 每次只能取一种水源水, 3 种水源水的采样时间依次为 2001 年 5 月、6 月和 10 月, 所以它们之间的水质差异包含季节性变化在内. 本试验研究未考虑丰水期和枯水期对水源水质的影响, 建议以后对此因素进行深入研究.

表 1 三种水源水的特性参数

Table 1 Properties of the three source waters

	温度, $^{\circ}\text{C}$	浊度, NTU	TOC, mg/L	AOC, $\mu\text{g/L}$	BDOC, mg/L	藻类, 个/L	UV_{254} , m^{-1}
青州	29.3	11.8	2.176	116.7	0.654	41×10^4	3.24
大水塘	27.0	3.8	1.645	85.2	0.546	35×10^4	2.36
石排湾	23.6	2.2	2.158	83.5	1.629	4142×10^4	3.20

1.2 试验材料及预处理

1.2.1 微孔膜: 0.45 μm 微孔膜采用美国 Millipore 公司产的直径 47 mm 滤膜. 其预处理方法为: 纯水煮沸 3 次 (光滑面向下, 每次 30 min), 放在冰箱中保存待用.

1.2.2 超滤膜: 采用美国 Amicon 公司产 YM100, YM10, YM3, YM1 膜, 其截留分子量相应为 100000, 10000, 3000, 1000, 膜直径为 76mm. 系列超滤膜的预处理方法为: 纯水浸泡漂洗 3 次 (光滑面向下, 每次 60 min), 放于冰箱备用.

1.2.3 超滤器: 采用美国 Amicon 公司产 8400 型超滤器, 有效容积 350 mL, 最大耐压 0.53 MPa, 内有磁力搅拌装置.

1.3 膜过滤实验

将 0.45 μm 微孔膜夹到抽滤器上, 先过滤 250 mL 高纯水以清洗滤膜, 然后加入待测水样, 废弃初滤液 150 mL. 然后收集水样, 用于超滤膜过滤和 BDOC、TOC、 UV_{254} 的测定. 每级超滤膜过滤时先过滤 100 mL 高纯水再过滤水样, 废弃初滤液 50 mL 取样, 每次加样前必须剩余 30—40 mL 水样并将之废弃, 以保证不压干超滤杯中的水样而影响超滤膜的性能. 测定滤出液的

BDOC、TOC、UV₂₅₄ 的值.

1.4 UV₂₅₄ 和 BDOC 测定

UV₂₅₄ 采用岛津紫外分光光度计测定. BDOC 测定方法采用的是 1986 年 Joret 和 Levi 提出方法^[4] 的修改版, 接种细菌是来自石英砂滤池的附着细菌. 在使用之前需要经过原水 36 h 以上的冲洗来活化. 取 100 g 活化后的石英砂放入锥形瓶中, 加入 300 mL 待测水样, 每天同一时间测定水样的 DOC 值, 直至其降至最低. 试验所用器皿必须保证无碳化. TOC 采用岛津 5000A TOC 仪进行测定.

2 实验结果与分析

3 种水源水各级超滤膜过滤的 UV₂₅₄、TOC 和 BDOC 数据见表 2. 澳门水源水中小于某一表观分子量有机物的 TOC、UV₂₅₄ 和 BDOC 如图 1、图 2、图 3 所示. 其中石排湾水样过滤 3000 分子量膜的数据明显不合理, 可能由于试验过程中出现污染, 以下分析中舍去.

2.1 澳门水源水中 TOC 随分子量的分布特性

由图 1 可以看出, 澳门水源水中的有机物在 0-1000 分子量区间的含量最高, 占原水 TOC 的 48%—64%; 在 1000—3000 分子量区间的含量为总量的 7%—20%; 在 3000—10000 分子量区间的含量为总量的 19%—30%; 10000—100000 分子量区间的含量为总量的 7%—18%; 大于 100000 分子量区间的含量则为总量的 5%—9%.

由于小于 10000 分子量的 TOC 含量占到了总量的 73%—87%, 而传统工艺所能去除的大部分是大于 10000 分子量的有机物, 所以对于澳门水源水, 传统工艺对其有机物去除效果不会太好.

2.2 澳门水源水中 UV₂₅₄ 随分子量的分布特性

由图 2 可以看出, 澳门水源水中的有机物 UV₂₅₄ 在 0—1000 分子量区间的含量最高, 占原水

表 2 三种水源水超滤膜过滤数据

Table 2 Ultrafiltration results of the three source waters

		青州	大水塘	石排湾
UV ₂₅₄ , m ⁻¹	原水	3.24	2.36	3.20
	分子量 100000, 膜过滤出水	3.16	2.28	2.18
	分子量 10000, 膜过滤出水	2.84	2.22	1.96
	分子量 3000, 膜过滤出水	2.54	1.66	2.26
	分子量 1000, 膜过滤出水	2.06	1.24	1.58
TOC, mg/L	原水	2.176	1.645	2.158
	分子量 100000, 膜过滤出水	2.047	1.587	1.969
	分子量 10000, 膜过滤出水	1.886	1.435	1.595
	分子量 3000, 膜过滤出水	1.475	0.939	1.868
	分子量 1000, 膜过滤出水	1.055	0.823	1.37
BDOC, mg/L	原水	0.654	0.546	1.629
	分子量 100000, 膜过滤出水	0.522	0.506	1.274
	分子量 10000, 膜过滤出水	0.487	0.399	0.920
	分子量 3000, 膜过滤出水	0.435	0.147	1.129
	分子量 1000, 膜过滤出水	0.245	0.109	0.826

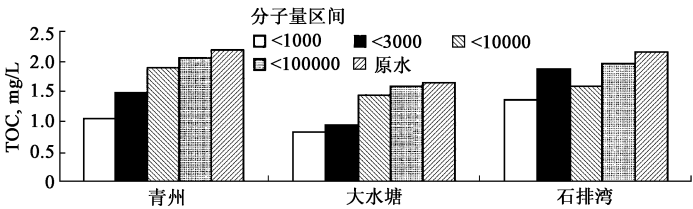


图 1 澳门水源水中小于某一表观分子量有机物的 TOC

Fig. 1 TOC in the traction below certain apparent molecular weight in Macao source waters

UV_{254} 的 49 %—64 %; 在 0—10000 分子量区间的含量为总量的 61 %—94 %, 可见分子量小于 1000 的有机物是水中吸收紫外的主体有机物, UV_{254} 随分子量的分布特性与 TOC 的规律相似。

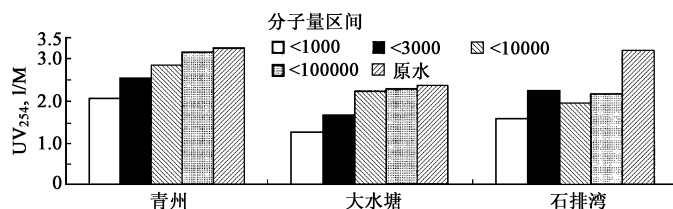


图2 澳门水源水中小于某一表观分子量有机物的 UV_{254}

Fig.2 UV_{254} in the traction below certain apparent molecular weight in Macao source waters

澳门水源水中溶解性有机物的 SUVA 值较低, 均在 1.5 以下, 按照 Edzwald 等人的观点^[5], 这样的水中 TOC 主要是亲水的、低芳香性的小分子有机物. 传统工艺对这类水的 TOC 去除率一般较低.

2.3 澳门水源水中 BDOC 随分子量的分布特性

由图 3 可以看出, 分子量 10000 的超滤膜对 BDOC 的去除率低于 45 %, 分子量 1000 的超滤膜对其去除率则在 49 %—80 %, 这意味着 BDOC 不是仅仅主要与分子量小于 1000 的有机物相关, 在 1000—10000 之间存在着相当部分有机物与 BDOC 相关. 超滤膜对 3 种水源水有机物的去除有很大差别, 也许是由于有机物分子量分布的差异所致.

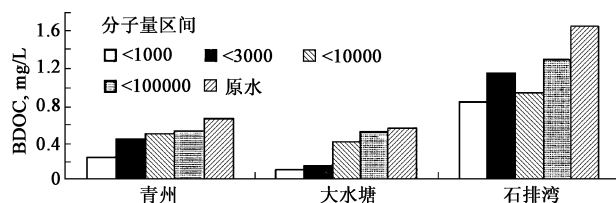


图3 澳门水源水中小于某一表观分子量有机物的 BDOC

Fig.3 BDOC in the traction below certain apparent molecular weight in Macao source waters

BDOC/TOC 比率代表的是有机物容易被生物降解的程度. 青州、大水塘和石排湾水样的 BDOC/TOC 分别是 0.301, 0.332 和 0.756 mg/mg, 说明石排湾水样是 3 种之中最容易被生物降解的. 3 种水源水中不同分子量区间 BDOC/TOC 比率的变化也非常大, 表明能有效控制 TOC 的水处理工艺未必能够导致相同的 BDOC 处理效果, 所以不一定可以有效保证饮用水的生物稳定性.

传统工艺通常去除的是分子量大于 10000 的有机物, 对于饮用水中生物稳定性的控制, 看来效果不会太明显.

3 控制对策

3.1 不同水处理工艺对不同分子量有机物的去除能力

传统的混凝沉淀工艺去除有机物主要为分子量大于 10000 的部分, 对低于 1000 分子量的有机物没有去除作用; 活性炭吸附受到被吸附的有机物极性和分子大小的影响, 主要吸附小分子量有机物尤其是分子量在 500—3000 的有机物; 分子量 0—500 的有机物主要在生物处理单元去除. 各单元工艺对有机物的去除具有明显的互补性, 没有哪一种单元工艺对有机物具有广谱的去除能力. 在选择净水工艺时, 需要根据水源水质特点和处理后水质要求将各种单元工艺

组合起来,才能提高整个工艺对有机物的去除效率。

3.2 澳门现有工艺对有机物的去除

澳门现有的处理工艺包括传统处理(混凝—沉淀—过滤—消毒)和直接过滤(混凝—过滤—消毒)两种。水源水水质较好, TOC 基本在 2 mg/L 左右。两种工艺对 TOC 和 BDOC 的去除率月平均值如图 4 所示,从中可以看到它们对 TOC 和 BDOC 的去除率都不高,分别在 16 %和 34 %以下,这是由于澳门水源水有机物分布集中在小分子量区域的原因。另外,传统工艺对有机物的去除效率好于直接过滤工艺,尽管直接过滤占地面积比较小,工艺也较简单,但是在控制有机物方面效果比不上传统工艺。

3.3 提高澳门水中有有机物去除效率的控制对策

如果要进一步提高澳门水中有有机物的去除率,可以采用粒状活性炭吸附或者生物处理工艺。在各种改善水质处理效果的深度处理技术中,粒状活性炭吸附是完善常规处理工艺以去除水中有有机物最成熟有效的方法之一;生物滤池等处理工艺也能有效去除水源水中可生物降解有机物,其运行费用低于粒状活性炭吸附。但这两种工艺需要增加新设备,基建费较高。

目前,澳门水源水中有有机物含量较低,虽然现有工艺对其去除率不高,但出水水质完全符合要求,不必增加其他工艺来控制水中有有机物。在水源水质恶化的突发事件情况下,可以采用投加粉末活性炭的方法加以控制。

4 结论

(1) 澳门水源水中有有机物 TOC 和 UV_{254} 随分子量分布的特性相似,都是以分子量 1000 以下为主体有机物,传统工艺对这类水体的有机物去除效率较低。(2) 澳门水源水中 BDOC 主要与分子量小于 10000 的有机物相关。(3) 3 种水源水中不同分子量区间 BDOC/TOC 比率的变化也非常大,表明能有效控制 TOC 的水处理工艺未必能够导致相同的 BDOC 处理效果,所以不一定可以有效保证饮用水的生物稳定性。(4) 澳门水源水中有有机物含量较低,不必增加其他工艺来控制水中有有机物。在水源水质恶化的突发事件情况下,可以采用投加粉末活性炭的方法加以控制。

参考文献:

- [1] Frimmel F H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 35, 201—216
- [2] LeChevallier M W, Babcock T M, Lee R G. Examination and characterization of distribution system biofilm[J]. Appl. Environ. Microbial. 1987, 53, 2714—2724
- [3] Vik E A, Eikebrokk B. In coagulation process for removal of humic substances from drinking water[M], Washington D C. American Chemical Society, 1989, 385—408
- [4] Joret J C, Levi Y. Methode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique[J]. Trib Cebedeau, 1986, 39: 3—9
- [5] Edzwald J K. Coagulation concepts for removal of TOC[A]. In Proc AWWA WQTC Conf[C], San Francisco, LA (Nov. 12—16), 1994

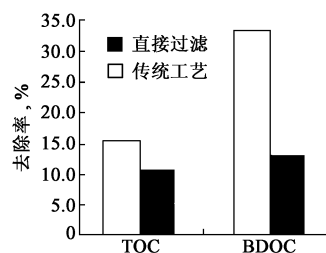


图4 两种工艺对有机物的去除率月平均值

Fig. 4 The average removal per month of TOC and BDOC by the two treatment processes