

绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究*

罗晓鸿 曹莉莉 王占生

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 采用超滤法对绍兴市富营养化水源水中的有机物进行了分子量测定, 继而考察了不同分子量区间的有机物对色度、紫外吸收的影响, 并与淮河(蚌埠段)水及密云水库水中的有机物特性做了比较。发现密云水库水以小分子有机物为主, 分子量小于3000的有机物占总 DOC 的96.7%, 而绍兴水及淮河水(蚌埠段)中有机物相对分子质量分布相对较为均匀, 分子量大于3000的有机物占总 DOC 的比例分别为28.37%和38.28%。水中有机物特性与其来源密切相关。

关键词 有机物, 分子量, 紫外吸收, 富营养化。

目前由于分析手段的限制, 国内给水处理领域的大多数研究还停留在对综合水质项目(如 TOC、DOC 等)的测定这一水平上, 限制了人们对水处理内在规律的掌握。本研究采用超滤法研究了绍兴市富营养化水源水有机物相对分子质量分布及各分子量区间的有机物产生的色度及其紫外吸收特性, 并与我国另外2种典型水源水中有机物的特性进行了对比。对水源水中有机物特性的全面了解将成为水处理工艺选择的重要依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及预处理**

微孔膜: 0.45 μm 微孔膜采用美国 Millipore 公司产 HA 型 $\varnothing 47\text{mm}$ 滤膜。其预处理方法为: 纯水或蒸馏水沸煮3次(光滑面向下, 每次30min) 纯水冲洗3次 浸于纯水中放在4冰箱中保存待用。过滤前先过滤250ml 高纯水, 方能抽滤。

超滤膜: 采用美国 Amicon 公司产 YM100, YM10, YM3, YM1, YC05膜, 其截留分子量相应为100 000、10 000、3000、1000、500, 膜直径为62mm。

超滤器: 采用美国 Amicon 公司生产的8200型超滤器, 有效容积为160ml, 最大耐压为0.53MPa, 内有磁力搅拌装置。

压力源: 高纯氮气瓶。

真空泵: Waters DOA-V130-BN 型真空泵。

1.2 膜过滤过程

采用逐级过滤, 如图1所示**。注意每次过滤前先过滤100ml 高纯水再过滤水样, 废弃初滤液50ml 后取样。超滤杯中的水样不能压干以防止影响超滤膜性能, 必须剩余30—40ml 水样并将之废弃, 然后再加入水样继续过滤。

0.45 μm 滤膜

YM100超滤膜

YM10超滤膜

YM3超滤膜

YM1超滤膜

YC05超滤膜

图1 相对分子质量测定的膜过滤过程示意图

1.3 水质分析项目和方法

TOC 采用日本岛津 TOC-5000测定仪测定

DOC: 水样经0.45 μm 滤膜过滤后, 测定其 TOC。

* 国家“八五”科技攻关项目
收稿日期: 1996-10-13

UV 254: 采用 UV-250紫外分光光度计, 比色皿为1cm 石英比色皿.

2 试验结果与分析

2.1 水源水中有机物相对分子质量分布特征

水源水中小于某一相对分子质量的有机物含量及不同相对分子质量区间的有机物含量测定结果示于图2及图3.

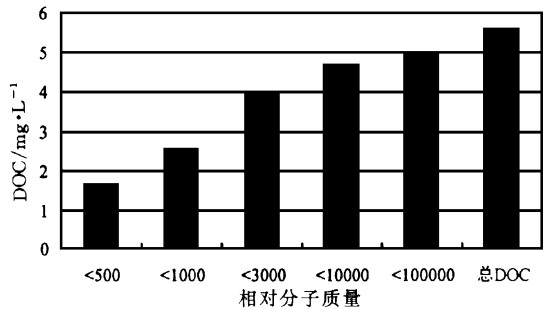


图2 水源水中小于某一相对分子质量的有机物的含量

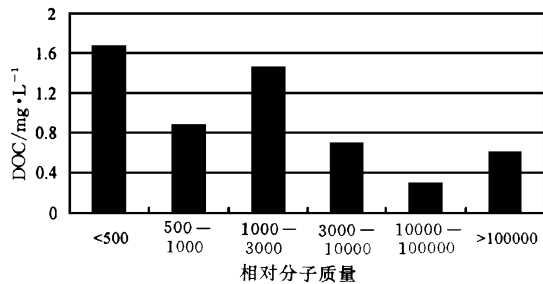


图3 水源水中不同相对分子质量区间有机物的含量

由图2及图3可见, 该水源水中的有机物在0—500及1000—3000两个相对分子质量区间的含量最高, 分别占原水总 DOC 的30.0%和26.0%. 小于3000的有机物占原水总 DOC^{**} 的71.6%. 而相对分子质量大于10000的有机物也占有相当的比例(21.7%). 对比淮河蚌埠段及密云水库水源水中分子量的分布可以发现(见表1), 绍兴青甸湖湖水有机物相对分子质量分布与淮河蚌埠段相似, 趋向均匀化. 而密云水库水中则主要是小分子有机物, 大于3000的有机物仅占总 DOC 的3.3%.

2.2 水源水中色度随相对分子质量的分布

水源水中不同分子量区间有机物产生的色度见表2. 可以看出, 青甸湖水的色度主要由颗粒态有机碳及分子量在500- 3000之间的溶解性有机物形成, 这2部分有机物产生的色度占总色度的83.7%, 其中颗粒态有机物产生的色度最大, 达37.7%. 由于富营养化湖泊水中藻类是主要的颗粒态有机碳, 因而可以说藻类是青甸湖中的主要成色物质. 水体颜色的变化也可以说明当湖水中优势藻为绿藻时, 水体颜色发绿; 当湖水中优势藻为硅藻时, 水体颜色偏黑. 藻类产生的这部分色度可以通过传统处理工艺去除. 而溶解性有机物产生的色度(占总色度的46.0%)传统处理将无能为力. 从表4的数据来看, 这部分有机物的紫外吸收较强, 意味着疏水性较强, 因而可以预测活性炭对这部分

表1 水源水中某一相对分子质量区间的有机物占 DOC 的百分比/%

地点	< 500	500—1000	1000—3000	3000—10000	> 10000	> 3000
绍兴青甸湖	29.98	15.62	26.03	12.39	15.98	28.37
淮河蚌埠段	18.30	24.78	16.86	12.69	25.59	38.28
密云水库	40.09	42.93	13.68	1.89	1.41	3.30

表2 水源水色度在相对分子质量区间的分布

项目	< 500	500- 1000	1000- 3000	3000- 10000	10000- 100000	> 100000	颗粒态有机物	总计
色度/度	0.31	4.39	5.73	0.97	0.82	1.49	8.29	22.0
占总溶解色度的比/%	2.3	32.0	41.8	7.1	6.0	10.9		100.0
占总色度的比/%	1.4	20.0	26.0	4.1	3.8	6.8	37.7	100.0

** 贺北平, 清华大学工学博士学位论文, 1996

色度将有较好的去除效果. 这部分成色物质主要来自印染废水的染料, 以及水体中的腐殖质

2. 3 不同相对分子质量有机物紫外吸收特性

2. 3. 1 UV 254及比紫外吸收值(SUVA)的概念

UV 254是指波长254nm 处的紫外吸收值. 含有芳香环结构或共轭双键结构的有机化合物吸收紫外光. 其中苯的衍生物紫外主吸收带的位置在近紫外区的中部(~ 254nm) 附近^[1]. 由于水和废水中的有机物如木质素、丹宁、腐殖质和各种芳香族有机化合物均为苯的衍生物, 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%)^[2], 因而UV 254通常被用作DOC 的一个代用参数, 对含有水生腐殖酸的水体尤其有效^[3]. 另外, UV 254与色度、消毒副产物前体物含量有较好的相关关系^[3, 4], 水中致突变物在紫外也有明显的吸收^[5]. 同时, 紫外测定简单、迅速、价廉, 因此UV 254越来越多地被应用于给水研究领域, 成为了解水中有机物特性的重要参数.

比紫外吸收值(SUVA) 定义为单位浓度DOC (mg/L) 的单位紫外吸收值(m), 即UV 254/DOC, 它反映了水中有机物的芳香构造化程度. SUVA 值越高, 其芳香构造化程度越高, 含饱和键的有机物越少. 一般说来, 来源于水体中的生物群体(水生植物, 藻类及大型藻类、细菌等) 所产生的有机物, 其SUVA 值较低^[6, 7], 而水中腐殖酸、富里酸等疏水有机酸的SUVA 值较高, 亲水中性物质的SUVA 值也较高.

2. 3. 2 水源水中不同相对分子质量区间的有

机物的紫外吸收及芳香构造化程度

水源水中小于某一相对分子质量的有机物的UV 254及SUVA 如表3所示. 由表3可知, 小于3000的有机物是水中吸收紫外的主体有机物, 其紫外吸收占溶解性有机物紫外吸收的84. 16%, 其中1000—3000之间的有机物紫外吸收最强, 占46. 22%(表4).

从表3可以看出, 水源水中溶解性有机物的SUVA 值较低(1. 93), 按照Edzwald 等人的观点^[8], 传统处理工艺对水中DOC 的去除效率不会高, 事实的确如此. 从笔者的测定结果看, 去除率不到30%.

对比淮河蚌埠段水源水及密云水库水(图4), 可以看到: 密云水库水中全分子量范围的有机物SUVA 值均很低, 绍兴水源水在500—3000相对分子质量段的有机物SUVA 值较高, 而蚌埠水中大分子有机物的SUVA 值较高, 这说明3种水中有机物的种类不同, 这与各水体中有机物的来源不同有关.

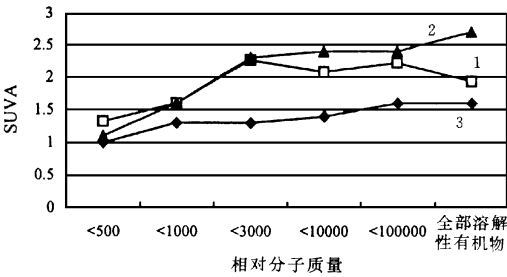


图4 各水源水比紫外吸收值

1. 绍兴水样 2. 淮河蚌埠段水样 3. 密云水库水样

表3 水源水中小于某一相对分子质量的有机物的UV254值及SUVA 值

项目	< 500	< 1000	< 3000	< 10000	< 100000	总溶解性有机物
UV 254	0. 022	0. 0407	0. 0903	0. 1003	0. 1043	0. 1073
占总 UV 254的百分数	22. 50	37. 93	84. 16	93. 48	97. 20	100. 00
SUVA	1. 32	1. 60	2. 26	2. 08	2. 22	1. 93

表4 水源水中不同相对分子质量区间有机物的 UV254值及 SUVA 值

项目	< 500	500– 1000	1000– 3000	3000– 10000	10000– 100000	> 100000
UV 254	0. 022	0. 0178	0. 0496	0. 0100	0. 004	0. 007
占总 UV254的百分数	20. 50	17. 43	46. 22	9. 32	3. 73	6. 52
SUVA	1. 32	2. 05	3. 42	1. 45	1. 38	1. 17

3 水源水中有机物的多源性与有机物相对分子质量分布及特性

造成水源水中有机物特性不同的重要原因是有机物的来源不同.

不考虑人工 DOC 的来源(如:工业废水、生活污水的排放),水体中的 DOC 主要有2种来源:来自土层的 DOC(allochthonous DOC)及水体自身产生的 DOC(autochthonous DOC).前者由地下水对土壤的渗沥与降雨径流进入水体,由于大分子有机物容易被土壤颗粒吸附,因而这部分有机物的相对分子质量较小;后者主要由藻类及岸边的水生植物代谢产生,这部分有机物的相对分子质量也不大.因此,如果水体未受污染,水中大分子有机物的含量不会高,密云水库水源水中的相对分子质量分布说明了这一点.

然而,对于接受工业废水及生活污水的水体来说,其中有机物的特性将与废水中有机物的特性密切相关.淮河蚌埠水受造纸、酿酒、化肥、印染、电镀、皮革等废水污染,以造纸废水污染为主(占 COD 排放总量的52.8%),其次为酿造和化肥(分别占17.5%和11.2%).造纸废水中含有大量的木素和大分子碳水化合物,其残余木素高度带色;酿造(酿酒和味精)废水中含有大量蛋白质和淀粉,为高分子溶液;制革废水中含有蛋白质和油脂,也为大分子有机物.由

于大分子有机物在自然水体中的分解速度很慢,因此淮河蚌埠段水源水中大分子有机物占有相当的比例,且大分子有机物的紫外吸收及色度均较高.

绍兴青甸湖本身没有排污口,但与湖泊、河流相连,湖泊水质受河流水质影响.水体中污染物以酿酒、粮油、印染废水为主,这些废水中的 COD 排放量占工业废水 COD 总排放量的近80%.酿酒、粮油废水中含大量大分子有机物,但与造纸废水中的大分子有机物相比,紫外吸收及色度较低,因而青甸湖水源水中大分子有机物也占有相当的比例,但其对色度及紫外吸收的贡献不大;印染废水中含有大量的染料,这部分有机物的分子量较小,但对色度及紫外吸收的贡献很大.这与水源水的分子量、色度、紫外吸收的检测结果是相符的.

参 考 文 献

1 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京: 清华大学出版社, 1989

2 蒋展鹏, 廖孟钧. 环境污染与防治, 1990, 3(3): 24

3 Edzwald J K et al. . J. AWWA, 1985, 77(4): 122

4 Eaton Andrew, J. AWWA, 1995, 87(1): 86

5 徐凤丹等. 饮用水中有机致突变组分的化学分离及其致突变性鉴定. 环境科学, 1985, 6(2): 2

6 Aiken G, Cotsaris E. J. AWWA, 1995, 87(1): 36

7 NOM. J. AWWA, 1995, 87(1): 35

8 Edzwald J K and Van Benschoten J B. Water Supply, 1990, 8: 141—150

Key words: Lake East Tahu, aquatic plants, silting-up, phosphorous.

Study on Characteristics of Organics in the Eutrophic Source Water of Shaoxing City.

Xiaohong Luo, Lili Cao, Zhansheng Wang (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 13_16

Ultrafiltration was used in this study to determine the organics molecular weight(MW) distribution in the eutrophic source water of Shaoxing City. The deviation to color and UV 254 of organics in each MW range was also investigated. Then the characteristics of organics in the three typical source water (Huai River, Miyun Reservoir and Shaoxing's eutrophic lake) were compared. It was found that the characteristics of organics in the water relate closely to its source. Organics in Miyun Reservoir are mainly of low MW, with $MW < 3000$ occupying 96.7%, while organics in Shaoxing source water and Huai River cover a more wide MW range, organics with $MW > 3000$ in the source water is 28.37% and 38.28% respectively.

Key words: organic, MW, SUVA, eutrophic.

The Preparation and Characterization of a New Kind of Inorganic Polymer Flocculant—Ferric Polysilicate (FPS). Wang Dongsheng, Wu Qifang, Wei Chaohai (Department of Applied Chemistry, SCUT, Guangzhou 510641): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 17_19

A new kind of inorganic polymer flocculant—Ferric Polysilicate (FPS) was prepared by using water glass, ferric chloride and inorganic acid as material. Several factors of preparation were discussed. The experimental results showed that FPS was best prepared at Fe/Si ratio of 1 and activation time of one hour. Compared with PFC, FPS showed better capability of turbidity removal.

Key words: inorganic polymer flocculant, activated silica, ferric chloride, coagulation mechanism.

Study on Biodegradability of Refractory Organics Under the Condition of Mixed Substrates. He Miao, Zhang Xiaojian et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 20—22

A systematic study was conducted on the biodegradability and the co-effect of refractory organics for several typical refractory heterocyclic compounds under the condition of mixed substrate. The experimental results showed that pyridine, quinoline and homologous compound have similar biodegradation and inhibitory mechanism, of which co-effect shows

additive one; while the co-effect of the irreversible inhibitory substrates shows a cooperative effect, the co-effect of irreversible mixed with reversible inhibitory substrates shows a contradictory effect.

Key words: refractory organics, biodegradability, co-effect, heterocyclic compounds, mixed substrate.

Pollution of Nitrogen and Phosphorus in the Region of Wastewater Irrigation along Kui River.

Jiang Cuiling, Xia Ziqiang and Liu Ling (Dept. of Hydrology and Water Resources, Hecai Univ., Nanjing 210098), Wang Lei and Wan Zhengcheng (Xuzhou Hydrology and Water Resources Survey Section, Xuzhou 221006): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 23_25

Simulated test of wastewater irrigation in the field and chemical analysis of nitrogen and phosphorus in the soil and groundwater at wastewater irrigation area and control area showed that high contents of nitrogen and phosphorus in the wastewater had markedly improved soil fertility and the crop in irrigation area grew very well, but nitrogen and phosphorus which could pollute surface and ground water were accumulated in the soil. Ammonium ion was easily intercepted, sorbed and transformed by soil, but high concentration of ammonium ion could slowly transport downward and accumulate in upper levels of phreatic water. Wastewater irrigation and rainfall drip can wash nitrite and nitrate ions produced by nitrification in the soil and pollute groundwater. The contents of nitrite and nitrate ions in shallow groundwater were still seriously beyond standard at condition of saturating irrigation after experience of three months.

Key words: nitrogen, phosphorus, wastewater irrigation, Kui River Area.

Study of the Effect of Simulated Acid Rain on the Physical and Chemical Properties of Main Soil Types in Shandong Province. Xiao Yuefang, Shi Yanxi, Liu Chunsheng et al. (College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian 271018), Song Guohan (Institute of Soil and Fertilizer, Shandong Provincial Academy of Agricultural Science, Jinan 250100): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 26_29

Five types of soils i. e. brown earth, cinnamon soil, chao soil (cultivated fluvio-genetic soil), lime concretion black soil, salt-affected soil were leached by earth volume test with simulated acid rain of which the value of pH are 2, 3, 4, 5, separately from one year to ten years. The results showed that the pH values of the leached four soil types which had been