

水体中不同相对分子质量有机质对饮用水消毒的影响

赵振业, 肖贤明, 李丽, 张文兵, 冉勇, 傅家谟, 盛国英(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采用珠江广州河段一水源水作为研究对象, 经预处理后, 用 Amicon YC-05, YM1, YM3, YM10, YM30, YM100 和 ZM500 系列不同相对分子质量的超滤膜对其进行分离, 分析各相对分子质量级别的可溶性有机物的 DOC, 同时, 对所分离出的各种相对分子质量级别的 DOM 与消毒剂 Cl_2 和 ClO_2 作用. 结果表明, 在各个级别的 DOM 中, 相对分子质量小于 500 的 DOM 占总 DOM 的一半以上, 这表明该水源水已经严重地受到人为的污染; 而且该相对分子质量级别的 DOM 也是消毒过程形成三卤甲烷的主要前驱物质. 另外, 这一类型的 DOM 在消毒过程中形成 THMs 与未分级的水源水也有较大的差别.

关键词: 消毒副产物 (DBP); 可溶性有机物 (DOM); 饮用水; 液氯; 二氧化氯

中图分类号: TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-06-0045

Effect on Trihalomethane Forming for Different Molecular Weight Dissolved Organic Matter in Water Resource

Zhao Zhenye, Xiao Xianming, Li Li, Zhang Wenbing, Ran Yong, Fu Jiamo, Sheng Guoying
(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A raw water sample was collected from Guangzhou section of Pearl River to support experiment studies. The sample were passed through Amicon YC-05, YM1, YM3, YM10, YM30, YM100 and ZM500 series membranes after being pretreated. The molecular weight distribution of the isolate for each membranes were analyzed, and the isolates were disinfected by chlorine and chlorine dioxide. The results showed that the RO isolate was the main dissolved organic matter (DOM) in the water sample, which proved that the water was highly contaminated by human activities, and it was the main THMs precursor in the disinfection process with chlorine and chlorine dioxide for all the isolates. Meanwhile, the disinfection process for water sample contain DOM that its molecular smaller than 500 were very different from raw water.

Key words: disinfection by-products (DBP); dissolved organic matter (DOM); drinking water; chlorine; chlorine dioxide

饮用水消毒过程形成 THMs 主要是由于液氯与水体中可溶性有机物的作用, 这些有机物大多数为天然腐殖质, 水体中的天然腐殖质一般占水体中有机物总量的 40% ~ 80%. 而这类腐殖质在饮用水消毒过程中很容易与消毒剂作用, 特别是液氯^[1,2]. 这样在水处理过程中就必须强化这类消毒副产物前驱物质的去除, 其中强化混凝^[3]、活性炭吸附^[4]、膜过滤^[5]或氧化等都是常见的强化工艺. 所有这些去除过程均与有机物的相对分子质量大小有直接的关系. 而且, 膜处理过程与水体中有机质相对分子质量

的大小关系更为密切. 水体中有机质相对分子质量的分布以及分子结构在近几年的研究中已经陆续报道^[6,7], 但有关水体中各种相对分子质量的有机质与 THMs 的形成关系报道很少.

为有效地控制 THMs 的形成和去除水处理过程中形成 THMs 的主要前驱物质, 本研究用广州一自来水厂的水源水为研究对象, 对该水

基金项目: 广东省自然科学基金项目(20003046); 广东省“百项工程”项目(991306901G)

作者简介: 赵振业(1971~), 男, 博士后, 主要从事饮用水深度处理研究工作.

收稿日期: 2001-11-13; 修订日期: 2002-02-04

源中可溶性有机物按照相对分子质量的大小进行分级：①确定各个相对分子质量级别的有机质在水体中的分布；②各个级别相对分子质量的有机质与消毒剂 Cl_2 和 ClO_2 作用形成 THMs 的关系；③确定消毒过程中主要前驱物质的相对分子质量大小。

1 材料与方法

1.1 材料

小型反渗透过滤器, Amicon 超滤器, Phone $\times 8000$ TOC 测定仪, Tak ma 吹扫捕集仪, 5890 气相色谱仪, 5972 质谱仪, YC/ YM/ ZM 系列超滤膜。

三氯甲烷(广州), 一溴二氯甲烷(England), 二溴一氯甲烷(Aldrich), 溴仿(Aldrich), 甲醇(Fisher), 次氯酸钠(广州), 二氧化氯(化学法自制, 不含氯气)。

1.2 样品处理与 DOM 分离

取珠江广州河段的一水厂水源水 280 L, 经砂滤去除水体中大的颗粒物。由于分离所用超滤器体积很小, 而反渗透可以有效地分离出水体中的可溶性有机物^[8], 为提高分离效率, 采用反渗透浓缩水样。但在浓缩过程中, 其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子会沉淀, 所以在浓缩之前用离子交换将水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子置换成 Na^+ 离子, 最后经反渗透浓缩至 20 L。用 $0.45\mu\text{m}$ 的微滤膜去除其他颗粒物, 最后用不同相对分子质量的超滤膜 YC/ YM/ ZM 进行分离, 分离过程如图 1 所示, 分离出的有机质进行定量分析和用于消毒过程。

1.3 分析方法

样品的 DOC 采用 UV-过硫酸盐氧化, 红外二氧化碳测定仪测定, 用邻苯二甲酸氢钾标准溶液校正; 液氯与二氧化氯采用碘量法滴定; THMs 采用吹扫-捕集- GC- MS 测定。

(1) 吹扫捕集 吹扫捕集条件与美国 EPA 推荐的方法类似, 样品置于室温条件下, 用高纯氮气以 40 mL/min 的流速吹扫 15 min(不需进行干燥), 捕集温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 下解析 4 min。在做每一个样品时, 捕集器在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 min 以避免可能的记忆影响。

(2) 色谱条件 色谱柱: HP VOC($60\text{ m} \times 0.32 \times 1.8\mu\text{m}$), 载气: 高纯 He(色谱柱末端气压为: 75 kPa)

分析条件参考美国 EPA 分析方法, 柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$, 进样器温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。升温程序为: $40\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 min, 然后以 $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $25\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 5 min。在上述条件下, 可以得到非常满意的分离效果, CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的停留时间分别为: 7.44、8.70、9.95 和 11.24 min, 总离子流出图如图 2 所示。

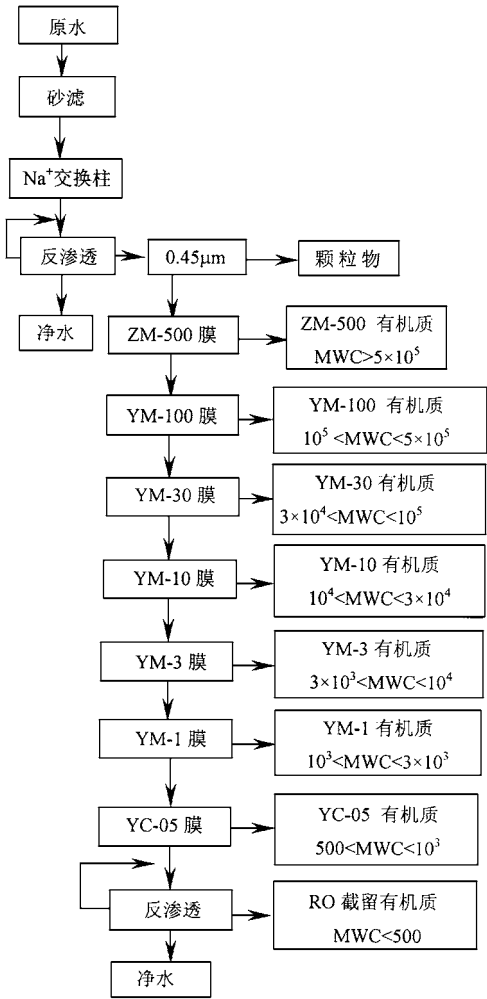


图 1 超滤与反渗透分离过程

Fig.1 Ultrafiltration and reverse osmosis concentration process

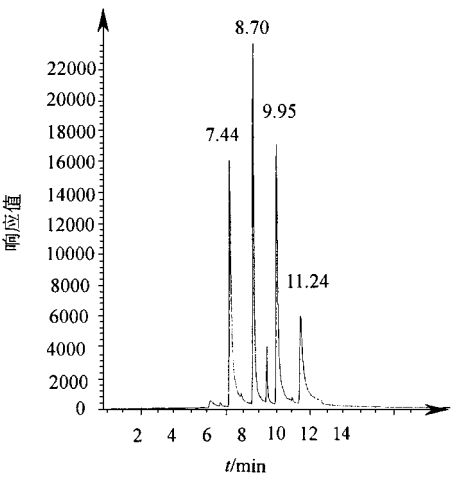


图 2 THMs 的总离子流出图

Fig.2 The spectrograph of four kinds of THMs

2 结果与讨论

2.1 原水中不同相对分子质量 DOM 的分布

通过分析经不同相对分子质量超滤膜所分离出的各个样品的 DOC,计算各个相对分子质量级别 DOM 的百分组成,比较它们的质量分布(如表 1 所示)。

在天然水体中有机物的相对分子质量通常占有好几个数量级,它们的平均相对分子质量一般趋向于较小的相对分子质量,总体呈现一定的不对称分布.而在该水源水样品中,相对分子质量小于 500 的 RO 截留 DOM 占有绝大多数,可以接近 58%。这就与文献[9,10]的报道有较大的差别,这主要是由于水体中的 DOM 与地理环境、水文环境、工业环境以及水源区的

表 1 原水中各个相对分子量级别的 DOM 分配比

Table 1 Fraction mass distribution of the raw water

DOM 相对分子质量区间	< 500	500 ~ 10 ³	10 ³ ~ 3 × 10 ³	3 × 10 ³ ~ 10 ⁴	10 ⁴ ~ 3 × 10 ⁴	3 × 10 ⁴ ~ 10 ⁵	10 ⁵ ~ 5 × 10 ⁵	> 5 × 10 ⁵
分配比/ %	58	12	3	5	4	4	7	7

排放等有很大关系,所有水源水的比较均应考虑这些因素。

在水处理过程中,水源中的相对分子质量高的大分子腐殖质(例如, $5 \times 10^3 \sim 10^4$)是化学混凝最好的去除对象。但是,这类腐殖质很难被活性炭去除,这主要是因为这类大分子可能容易堵塞活性炭的孔隙,而相对分子质量中等($10^3 \sim 5 \times 10^3$)的有机质就比较容易活性炭吸附去除,但相对分子质量小的有机质就很难被混凝或吸附去除,而这类有机物容易被氧化去除^[10]。况且这类有机物是可生物降解的有机物,生物降解性能的增加会使供水管道中生物膜增多^[11],对供水也非常不利。同时也有报道^[12]表明,在高强度的混凝(FeCl_3 120 mg/L)时,可生化降解的有机物就会大大减少。

2.2 消毒剂量的影响

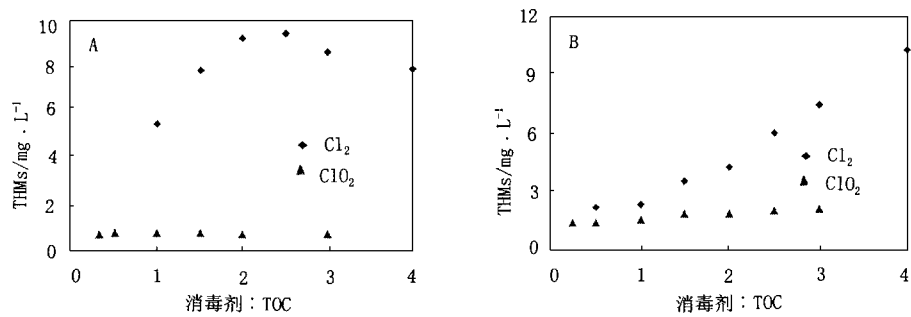
在水源水的超滤分离过程中,相对分子质量 < 500 的 RO 截留有机质是所有分离组分的主要部分。对这部分组分与原水消毒,比较消毒剂的量对消毒过程的影响很有意义,同时也是

所分离的各个组分在消毒过程中投加消毒剂量的一个依据。

在试验过程中,反应时间控制 30 min,用硫代硫酸钠终止反应,测定反应过程中形成的 THMs 量。图 3 显示了在不同消毒剂: TOC 时,原水与 RO 截留有机质在消毒过程中形成的量。由图 3 可以看出,原水与 RO 截留有机质在消毒过程中有很大的区别。

在原水消毒过程中,当 Cl_2 : TOC 为 2 ~ 2.5 时,THMs 的浓度可以达到最大,然后随比率的增加,THMs 的浓度减小。Reckhow 和 Singer^[13]对美国 7 个自来水样的研究表明,液氯的消耗量一般在 1.58 ~ 2.41 (Cl_2 /TOC) 之间变化;同时,在 S. Batterman^[14]的合成水样中,当水样的 TOC 为 2 mg/L 时,液氯的投量为 4 mg/L 和 6 mg/L 所得到的 THMs 浓度相同。而在用二氧化氯消毒时,所形成的 THMs 基本上全是溴代三卤甲烷,仅有很微量的三氯甲烷,且随 ClO_2 : TOC 的变化,THMs 的浓度变化很小,平均 THMs 浓度为 0.7 $\mu\text{g/L}$,这与在液氯消毒过程

中 CHBr_3 的浓度接近.根据文献[15],不含 Br^- 的水样在用 ClO_2 消毒一般不会形成 THMs.而在水样中有 Br^- 存在时,用 ClO_2 消毒仅会有溴代三卤甲烷形成.



A:原水 B:含相对分子质量小于 500 的 RO 截留有机物
图 3 消毒剂投量对 THMs 的影响

Fig.3 The ratio of disinfectants :TOC vs. THMs concentration (A : raw water , B : MWC < 500 DOM)

在对 RO 截留有机质消毒过程中,当 Cl_2 :TOC 达到 4 时,THMs 仍然还没有达到最大浓度,而且随投氯量的增加,THMs 的浓度还会进一步增大.在用二氧化氯消毒过程中也有类似的过程,而且 THMs 的浓度比原水用二氧化氯消毒过程要高.

2.3 不同相对分子质量的 DOM 的 UV_{254} 与需氯量

测定过程使各个样品的浓度均为 3 mg/L ,在测定需氯量时使 $\text{DOC}:\text{Cl}_2 = 1:5$,反应 168 h ,滴定样品中的有效氯含量,计算需氯量.各个相对分子质量级别的 DOM 的 UV_{254} 与需氯量如表 2 所示.

表 2 各种 DOM 的消毒特性

Table 2 The disinfection characters of each DOM			
DOM 相对分子质量区间	UV_{254} / m^{-1}	需氯量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}:\text{DOC}$
< 500	11.3	9.16	3.77
500 ~ 10^3	7.2	7.53	2.40
$10^3 \sim 3 \times 10^3$	5.7	6.75	1.90
$3 \times 10^3 \sim 10^4$	4.2	3.69	1.40
$10^4 \sim 3 \times 10^4$	4.0	2.70	1.33
$3 \times 10^4 \sim 10^5$	4.5	3.69	1.50
$10^5 \sim 5 \times 10^5$	2.6	4.26	0.87
$> 5 \times 10^5$	5.3	2.77	1.77

由表 2 可以看出,随着各个 DOM 相对分子质量的增大,它们的 UV_{254} 和需氯量呈现下降趋势.在氯的消毒过程中,消毒剂量的消耗愈多,所形成的消毒副产物的量也就相应地增多.即在消毒过程中 THMs 的形成量也会随着相对分子质量的增大而呈现减少趋势.

2.4 不同相对分子质量的 DOM 形成 THMs 的量

在试验过程中,使各个级别 DOM 的浓度均为 3 mg/L , Cl_2 和 ClO_2 的量分别为 6 mg/L 和 3 mg/L ,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温条件下反应 24 h .测定各个反应的 THMs,如图 4 所示.

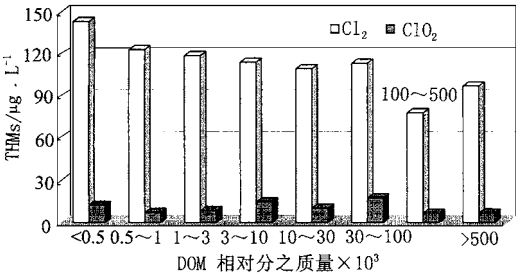


图 4 各相对分子质量级别 DOM 形成 THMs 的关系
Fig.4 Effect of DOM size for the formation of THMs

由图 4 可知,对于液氯消毒过程,在各个相对分子质量级别的 DOM 中,相对分子质量小于 500 的 RO 截留有机物是主要的 THMs 前驱物质.而且随相对分子质量的增大,THMs 的形

成量呈现下降趋势,这与 UV_{254} 和需氯量的变化一致. Amy^[9]对 2 个源水依据相对分子质量大小进行分离,在所分出的 6 个级别的 DOM 中,相对分子质量小于 500 DOM 的 THMs 形成潜力最大.而对 Cl_2 消毒过程,相对分子质量大于 10^5 的 2 个级别的 DOM 所形成的 THMs 相对较少.由此可以看出,相对分子质量小的 DOM 在消毒过程中容易形成 THMs.

水体中相对分子质量大的 DOM($>10^5$)与相对分子质量小的 DOM($<10^4$),无论是结构还是官能团的组成均有较大的差别^[7].大相对分子质量的 DOM 主要呈现脂肪烃特性,而相对分子质量小的 DOM 主要呈现芳香特性,且在分子结构中羧基含量较高. Singer^[16]研究结果表明,饮用水的氯化消毒过程卤代副产物的形成与水体中含有芳香结构的有机物有直接的关系.类似的结论也有其它报道^[17],通过对比 DOM 在消毒过程中形成的消毒副产物和 Cl_2 的消耗,以及 ^{13}C NMR 和裂解色谱质谱(PY-GC-MS)分析可知,特征碎片峰含有酚,该物质主要来自于 DOM 的芳香碳,而且被公认为 Cl_2 的消耗和三卤甲烷、卤代乙酸等消毒副产物形成的主要前驱物.

而对于二氧化氯在这些级别的 DOM 消毒过程中,THMs 的形成量差别很小,每 mg/L TOC 形成的 THMs 在 2.2 ~ 5.8 $\mu g/L$ 之间变化,而且所形成 THMs 的量与相对分子质量的大小没有一定的关系.这与液氯消毒过程有较大的差别,这主要是由于二者的反应机理不同.在液氯消毒过程中,氯与有机物主要发生取代反应,而二氧化氯与有机物主要发生氧化反应.液氯与二氧化氯的对比可以看出二者之间更大的区别,液氯所形成的 THMs 的量是二氧化氯的 6 ~ 12 倍.

2.5 原水中各相对分子质量级别的 DOM 对 THMs 形成的贡献

通过各级别的 DOM 在源水中的分配比和各自形成的 THMs 量,可以计算出 2 种消毒剂在消毒过程中各相对分子质量级别的 DOM 对 THMs 形成的贡献,如图 5 所示.

由图 5 可以看出,在 Cl_2 消毒过程中,相对分子质量小于 500 的有机质形成的 THMs 为 143.7 $\mu g/L$,而相对分子质量大于 10^5 的有机质形成的 THMs 仅为 67.5 $\mu g/L$.而且,在原水中,相对分子质量 < 500 的 RO 截留 DOM 占总 DOM 的 58 %.这样,在图 6 中,对于液氯消毒过程,有 65 % 的 THMs 主要来自于相对分子质量小于 500 RO 截留有机质,与相对分子质量在 $10^3 \sim 500$ 之间的有机质所形成的 THMs 合并,相对分子质量小于 10^3 的有机质所形成的 THMs 超过 77 %.对 ClO_2 消毒过程也有类似的趋势,相对分子质量小于 500 的 RO 截留有机质形成的 THMs 为 4.1 $\mu g/L$,而相对分子质量 $> 5 \times 10^5$ 的有机质形成的 THMs 仅为 2.1 $\mu g/L$.相对分子质量小于 10^3 的有机质所形成的 THMs 超过总 THMs 的 71 %.由此可知,在原水中相对分子质量小于 10^3 的有机质是消毒过程 THMs 形成的主要物质,同时由各个相对分子质量级别的有机质质量分布可以看出,相对分子质量小于 10^3 的有机质占有总有机质的 70 %,这就可以解释它是主要消毒副产物前驱物质的原因.因此,在水处理过程中,为有效地控制 THMs 的形成,就应尽可能地去去除相对分子质量小于 10^3 的有机质.

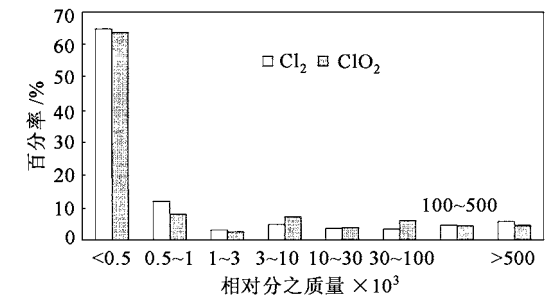


图 5 各相对分子质量级别的 DOM 对 THMs 形成的贡献

Fig. 5 THMs percentage vs. molecular weight

3 结论

从珠江广州河段一水厂水源地所取得的水样根据相对分子质量大小进行分离,其中相对分子质量小于 500 的 RO 截留有机质占绝大多数,与文献报道的其它水体中的有机物分布有一定的差别,说明该水源已经严重受到人为的

污染.

各级别的有机物与消毒剂作用形成的 THMs 量的分析可知,为有效地控制 THMs 等消毒副产物的形成,必须有效地去除相对分子质量小于 10^3 的有机物.

Cl_2 与 ClO_2 对 2 种水样(原水和含相对分子质量小于 500 有机质的水样)作用的对比分析可以看出, ClO_2 在消毒过程中形成的 THMs 量远比 Cl_2 少,而且 2 种水样在消毒过程中也有较大的差别.

参考文献:

- 1 Watt B E, Malcolm R L et al. Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland[J]. Wat. Res., 1996, **30**(6), 1502 ~ 1516.
- 2 Hintelmann H, Welbourn P M, Evans R D. Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**(2), 489 ~ 485.
- 3 Stephen J Randtke. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations[J]. J. AWWA., 1988, **80**(5): 40 ~ 55.
- 4 Vahala R, V A Långvik, R Laukkanen. Controlling adsorbable organic halogens (AOX) and trihalomethanes (THMs) formation by ozonation and two-step granule activated carbon (GAC) filtration[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **40**(9): 249 ~ 256.
- 5 Paul Fu, Hector Ruiz et al. Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors[J]. J. AWWA., 1994, **86**(12): 55 ~ 78.
- 6 Christopher J Tradanier, Duane F Berry, William R Knoke. Dissolved organic matter apparent molecular weight distribution and number-average apparent molecular weight by batch ultrafiltration[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**(11): 2348 ~ 2353.
- 7 Hyun Shang Shin, Jean Marc Monsallier, Gregory R Chopin. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid[J]. Talanta, 1999, **50**: 641 ~ 647.
- 8 Mehmet K, James E K, Tanju K. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products. Wat. Res., 2001, **35**(9): 2225 ~ 2234.
- 9 Jerald L Schnoor et al. Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight[J]. Environ. Sci. Technol., 1979, **13**(9): 1134 ~ 1138.
- 10 Gary L Amy et al. Molecular size distributions of dissolved organic matter[J]. J. AWWA., 1992, **84**(6): 67 ~ 75.
- 11 Lars J Hem, Harry Efraimsson. Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter[J]. Wat. Res., 2001, **35**(4): 1106 ~ 1110.
- 12 Noble P A, Clark D L, Olson B H. Biological stability of groundwater[J]. J. AWWA., 1996, **88**(5): 87 ~ 96.
- 13 Reckhow D A, P C Singer. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations[J]. J. AWWA., 1990, **82**(4): 173 ~ 180.
- 14 Stuart Batterman, Lianzhong Zhang, Shuqin Wang. Quenching of chlorination disinfection by-product formation in drinking water by hydrogen peroxide[J]. Wat. Res., 2000, **34**(5): 1652 ~ 1658.
- 15 Li J W, Yu Z B et al. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide[J]. Wat. Res., 1996, **30**(10): 2371 ~ 2376.
- 16 Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **40**(9): 25 ~ 30.
- 17 Harrington G W, A Bruchet et al. Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine. In: R A Minear, G L Amy (eds). Water Disinfection and Nature Organic Matter: Characterization and Control. ACS Symposium Series 649[M], Amer. Chem. Soc. Washington, D. C: 1996, 138 ~ 158.