

长江常熟段水溶解性有机物分子质量分布特性

刘 慧¹, 于海宽², 王为木¹

(1. 河海大学南方地区高效灌排与农业水土环境教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098)

摘要:采用超滤膜法对水溶解性有机物进行物理分级,研究长江常熟段水源水中不同分子质量区间DOC和UV₂₅₄分布的变化特征及其原因。结果表明,长江常熟段水源水总体水质较好,高锰酸盐指数、氨氮、总磷等指标均未超过地表Ⅲ类水体水质标准,符合饮用水源地卫生要求。2008年11月至2009年9月期间,水源水中分子质量小于1kDa的DOC所占比例平均为64.3%,分子质量小于1kDa的UV₂₅₄所占比例平均为45.2%,表明长江水源水中水溶解性有机物主要以小分子质量的有机物为主,汛期水源水中分子质量在3~10kDa区间的DOC和UV₂₅₄比例较枯水期有显著提高。

关键词:水源水;水溶解性有机物;分子质量分布;超滤膜法

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7647(2013)01-0041-04

Distribution characteristics of DOM molecular mass in Changshu Section of the Yangtze River//LIU Hui¹, YU Haikuan², WANG Weimu¹ (1. Key Laboratory of Efficient Irrigation-Drainage and Agricultural Soil-Water Environment in Southern China, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To study the variation characteristics and influence factors of dissolved organic matter (DOM) and UV₂₅₄ in the Changshu Section of the Yangtze River, physical classification of DOM was carried out by the method of ultra-filtration. The results show that the water quality in the Changshu Section of the Yangtze River is good and meets the standard of drinking water. COD_{Mn}, NH₃-N, and TP content of the river water meet the surface water quality standard Ⅲ. During November 2008 to September 2009, the contents of DOC and UV₂₅₄ with a molecular mass lower than 1kDa are 64.3% and 45.2%, respectively, suggesting that the main DOM is organic matter with a smaller molecular mass. The contents of DOC and UV₂₅₄ with the molecular mass of 3~10kDa increase significantly during the flood season.

Key words: source water; dissolved organic matter; molecular mass distribution; ultra-filtration method

长江是沿江各省市的主要供水水源和纳污水域。长江下游干流水质变化不大,尤其是中泓主流常年保持在Ⅱ~Ⅲ类水之间。近年来,大量的工业污水入江,直接威胁着以长江水为城市供水水源的饮用水安全^[1]。饮用水源中的有机物是水质评价中的一项重要指标,也是水处理过程中主要的去除对象。近年来,随着环境污染和水土流失的加剧,水源水中有机物含量逐渐提高,成分也日益复杂,传统处理工艺不能将其完全去除,进入管网后可能引发饮用水的生物稳定性问题^[2-3]。目前测定给水中有机物含量的主要指标有总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)等。紫外吸光度(UV₂₅₄)作为水中芳香

烃有机物的指示指标,也有重要的参考意义。不同水处理工艺对于有机物去除效率差别较大,这与水源水中有机物在不同分子质量区间的分布有很大关系^[4-6],因此了解长江水源水中有机物分子质量分布特性,可为沿江水厂水处理工艺的选择提供理论依据。

本文以长江常熟段水源水为研究对象,监测高锰酸盐指数(COD_{Mn})、氨氮(NH₃-N)、总氮(TN)和总磷(TP)等常规指标随时间的动态变化;用超滤膜法(UF)研究水源水中有机物分子质量分布规律,以评估长江水源水的水质特征,以便后期有针对性地选择高效净水工艺,提高供水水质。

1 试验材料与方法

1.1 水源水概况

长江常熟段为长江河口段的起始段,全长约 37.5 km,按河型特点分为铁黄沙段、徐六泾段和白茆河段,其中耿泾塘口至徐六泾段为长江常熟段饮用水取水区和工业用水区,全长 13.62 km。水源水取自常熟市某水厂,供水规模为 40 万 m³/d。

1.2 试验材料

微滤膜:0.45 μm 国产醋酸纤维膜,使用前置于纯水中煮沸 30 min,冷却后放入 4℃ 的冰箱中备用。

超滤膜:美国 Milipore 公司生产的 YM 系列 100 kDa、10 kDa、3 kDa、1 kDa (1 Da=0.992 1 u) 改性醋酸纤维素。使用前将膜浸泡于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,浸泡时间小于 30 min。用去离子水清洗一两遍,再浸于 0.1 mol/L 的 HNO₃ 溶液中,浸泡 30 min,然后置于 4℃ 的纯水中冷藏备用。

1.3 试验方法

a. 取样方法。2008 年 11 月至 2009 年 10 月,在常熟市某水厂水源水进水主管线水质在线监测口采集水样,采样时间为每月上旬某天的上午 9 时,采样体积为 2500 mL。采样后在 24h 内完成常规参数测定,并经 0.45 μm 微滤膜过滤,置于 2000 mL 磨口瓶中。如当天无法完成过滤,则将水样密封后存于 4℃ 的冰箱中冷藏备用。

b. 膜过滤。膜过滤采用平行法进行,原水先经 0.45 μm 微滤膜滤除颗粒态悬浮固体,滤液再分别通过截留分子质量为 100 kDa、10 kDa、3 kDa、1 kDa 的超滤膜,然后测定各滤液的 DOC 与 UV₂₅₄,采用差减法求得各分子质量区间的有机物含量^[7]。

1.4 UV₂₅₄、DOC 和 TOC 的测定

UV₂₅₄ 测定:以纯水为参比,用 1cm 石英比色皿,采用紫外分光光度计直接测定水样在 254 nm 波长处的吸光度 UV₂₅₄。

DOC、TOC 测定:按 Douglas 等^[8]提出的方法进行水样前处理,采用德国梅特勒公司 N/C3100 TOC 仪测定 DOC 和 TOC。

2 试验结果与分析

2.1 常规水质指标动态变化特征

长江常熟段水源水主要水质指标动态变化特征见图 1。由图 1 可以看出,2008 年 11 月至 2009 年 10 月,水样 COD_{Mn} 的质量浓度为 1.70 ~ 3.88 mg/L,均值为 2.72 mg/L,年内变化不大,介于地表水 II ~ III 类水之间;TP 的质量浓度为 0.034 ~ 0.14 mg/L,最低值出现在 2009 年 6 月,最高值出现在 2008 年

11 月,以均值 0.088 mg/L 来看,属于 II 类水质;NH₃-N 的质量浓度为 0.37 ~ 1.59 mg/L,均值为 0.88 mg/L,属于 III 类水质;TN 的质量浓度为 0.85 ~ 1.59 mg/L,属于 IV 类水质。作为水厂的水源,除 TN 超标外,其余指标均符合饮用水源地卫生要求。

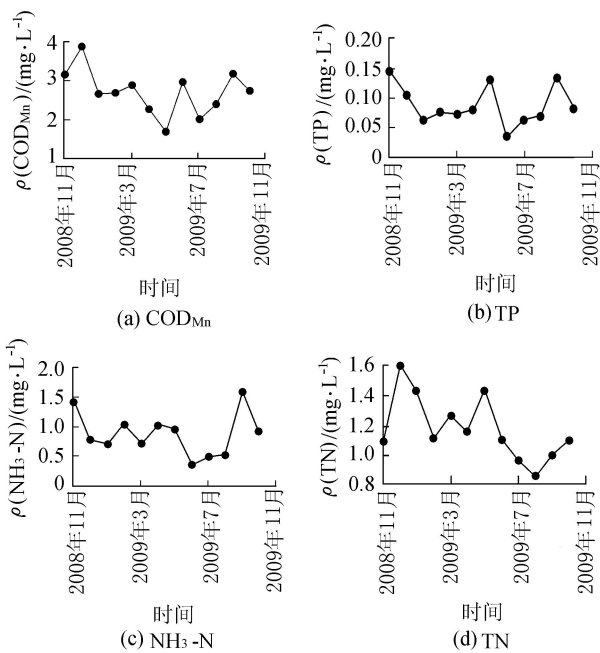


图 1 长江常熟段水源水主要水质指标动态变化特征

由上述结果可知,长江常熟段水质较好,且较稳定。NH₃-N、TN 表现为冬季高、夏季低的特点。2009 年 8 月,水体中 NH₃-N 质量浓度显著升高,原因可能是 8 月份整个长江流域受台风“莫拉克”的影响,大量地表雨水进入太湖和长江上游。

2.2 DOC、TOC 与 UV₂₅₄ 的变化特征

长江常熟段水源水 DOC、TOC 与 UV₂₅₄ 的变化特征见图 2。从图 2 可以看出,TOC 与 DOC 的变化趋势较为一致:自 2008 年 11 月逐渐降低,2009 年 2 月达到最低;2—7 月间变化不大,8—9 月有所升高。UV₂₅₄ 值在 0.042 ~ 0.055 之间变化,2008 年 11 月至 2009 年 2 月逐渐降低,2009 年 3 月开始呈逐渐升高的趋势。进入汛期,长江常熟段水源水中 DOC

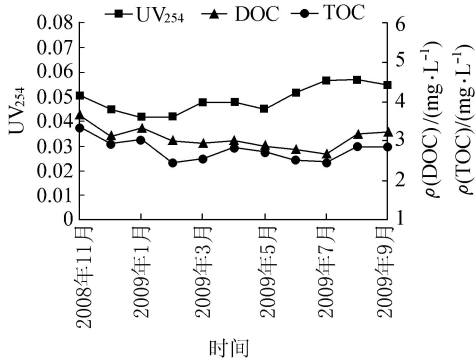


图 2 长江常熟段水源水 TOC、DOC 与 UV₂₅₄ 变化特征

有下降的趋势,而 UV_{254} 有增大的趋势,这可能是汛期雨水携带的土壤有机物大量进入长江所致。2009 年太湖流域年降水量为 1 347 mm,折合降水总量为 497.1 亿 m^3 ,比平水年偏多 14.4%,年降水频率约为 19%^[9]。3—8 月为太湖泄洪期,泄洪水量主要通过望虞河排入长江(排水量为 2000 万~4000 万 m^3/d)。由于望虞河排水口距长江常熟段取水口约 5 km,且排水量大、排水水质差,因此对长江水质影响较大^[10]。泄洪初期,由于水体搅动,致使底泥中的腐殖质进入水体,有机物增加,此时 UV_{254} 达到第一个峰值。随着泄洪流量的稳定,水体中悬浮物的沉降达到新的动态平衡,水体中的有机物质量浓度降低,故 4—5 月 UV_{254} 逐步降低。6 月份,长江进入主汛期,长江水体中有机物的质量浓度增加, UV_{254} 值增加,到 9 月份主汛期结束, UV_{254} 值下降。

2.3 水溶解性有机物的物理分级特征

2.3.1 各分子质量区间 DOC 分布变化特征

不同分子质量区间 DOC 的分布见表 1。由表 1 可见,水源水中分子质量小于 1 kDa 的 DOC 最多,2008 年 11 月至 2009 年 9 月均值为 64.3%。2009 年 2 月水源水中分子质量小于 1 kDa 的 DOC 所占比例最低,为 47.3%;最大值出现在 2009 年 7 月,所占比例为 69.9%;2009 年 7—9 月分子质量在 3~10 kDa 区间的 DOC 较前期增幅明显。董秉直等^[11-12]对黄浦江、太湖、长江以及淮河的分子质量分布研究结果表明,长江常熟段水源水分子质量小于 4 kDa 的 DOC 所占比例为 66%, UV_{254} 所占比例为 63%,也说明长江水体中小分子质量有机物的含量较高。

表 1 长江常熟段水源水中各分子质量区间 DOC 分布比例 %

时 间	>100 kDa	10 ~ 100 kDa	3 ~ 10 kDa	1 ~ 3 kDa	<1 kDa
2008 年 11 月	7.4	9.0	13.5	6.2	63.9
2008 年 12 月	8.5	4.0	12.2	11.1	64.2
2009 年 1 月	5.7	8.9	10.5	9.9	65.1
2009 年 2 月	11.4	10.3	14.7	16.3	47.3
2009 年 3 月	8.4	1.7	11.7	5.9	72.2
2009 年 4 月	7.3	5.6	11.9	7.8	67.4
2009 年 5 月	8.3	5.3	11.8	9.3	65.3
2009 年 6 月	5.0	3.9	11.0	11.7	68.4
2009 年 7 月	3.9	2.5	14.2	9.6	69.9
2009 年 8 月	10.1	13.6	17.5	1.8	57.0
2009 年 9 月	5.7	8.8	14.5	4.1	66.9

2.3.2 各分子质量区间 UV_{254} 分布变化特征

各分子质量区间 UV_{254} 分布见表 2。由表 2 可以看出,分子质量小于 1 kDa 的 UV_{254} 所占比例最高,为 31.3%~61.9%,均值为 45.2%。蔡云龙^[13]

研究得出,长江镇江段水源水中分子质量小于 1 kDa 的 UV_{254} 所占比例最高,为 38.5%。本文结果与蔡云龙^[13]的研究成果相比,两者较为接近。

表 2 长江常熟段水源水中各分子质量区间 UV_{254} 分布比例 %

时 间	>100 kDa	10 ~ 100 kDa	3 ~ 10 kDa	1 ~ 3 kDa	<1 kDa
2008 年 11 月	6.6	22.5	15.7	6.4	48.8
2008 年 12 月	4.4	26.8	6.7	6.7	55.6
2009 年 1 月	4.8	23.8	7.1	2.4	61.9
2009 年 2 月	11.9	21.4	2.4	16.7	47.6
2009 年 3 月	6.3	20.8	12.5	2.1	58.3
2009 年 4 月	12.5	14.6	33.3	8.3	31.3
2009 年 5 月	17.8	22.3	15.6	6.7	37.8
2009 年 6 月	17.3	9.6	26.9	7.7	38.5
2009 年 7 月	17.5	17.5	17.5	8.9	38.6
2009 年 8 月	17.5	7.0	31.6	3.5	40.4
2009 年 9 月	3.6	20.0	30.9	7.3	38.2

2008 年 11 月至 2009 年 3 月的枯水期,水源水中 UV_{254} 在分子质量小于 1 kDa 和 10~100 kDa 区间的比例最高,其中小于 1 kDa 的部分占绝对优势;2009 年 4—9 月的丰水期,主要集中在分子质量小于 1 kDa、3~10 kDa 和大于 100 kDa 的区间内。说明进入汛期,长江水源水增加的腐殖质类大分子有机物以及含碳碳双键和碳氧双键的芳香族化合物主要集中在分子质量小于 1 kDa、3~10 kDa 和大于 100 kDa 这 3 个区间内。

UV_{254} 的季节性变化幅度较 DOC 更为显著,说明有机物的分子质量大小变化与其内在结构或种类的变化存在不确定性和弱对应性。王东升^[14]对深圳水体溶解性有机物分子质量分布随时间变化的研究也得出类似结论,虽然某些有机物分子质量随时间、温度、径流等条件改变不大,但其内在结构如光谱结构等已发生了一定的变化。

3 结 论

a. 2008 年 11 月至 2009 年 10 月,长江常熟段水源水总体水质较好,除 TN 外,COD_{Mn}、NH₃-N、TP 等介于Ⅱ~Ⅲ类水之间,均未超过Ⅲ类水质标准,符合饮用水源地卫生要求。

b. 长江常熟段水源水 DOC 主要集中在分子质量小于 1 kDa 区间,所占比例为 47.3%~69.9%,7—9 月增加的有机物主要集中在分子质量 3~10 kDa 区间。

c. 长江常熟段水源水 UV_{254} 表现出汛期高、枯水期低的趋势,分子质量小于 1 kDa 区间的比例最高,达 31.3%~61.9%,均值为 45.2%。

参考文献:

[1] 董小蓉,杨晓明,鲁翌,等. 长江、汉江水源水及其自来

- 水中有有机生物毒性的比较[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2): 263-268. (DONG Xiaorong, YANG Xiaoming, LU Yi, et al. Comparison of the biotoxicity of organic compounds in source and tap water from the Yangtze and Han River[J]. China Environmental Science, 2010, 30(2): 263-268. (in Chinese))
- [2] DOTSON A, WESTERHOFF P. Character and treatment of organic colloids in challenging and impacted drinking water sources[J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 138(4): 393-401.
- [3] 李爽, 张晓健, 范晓军, 等. 水源水中不同分子量区间有机物的分布及控制对策[J]. 环境科学学报, 2003, 23(3): 327-331. (LI Shuang, ZHANG Xiaojian, FAN Xiaojun, et al. Organic matter of various molecular weight fractions in source water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(3): 327-331. (in Chinese))
- [4] 白晓慧, 贺兰喜, 王宝贞. 常规饮用水净化技术面临的挑战及对策[J]. 水科学进展, 2002, 13(1): 122-127. (BAI Xiaohui, HE Lanxi, WANG Baozhen. Conventional drinking water treatment technologies: existing problems and countermeasures [J]. Advances in Water Science, 2002, 13(1): 122-127. (in Chinese))
- [5] 张健, 华伟, 张璐, 等. 水处理工艺过程中有机物分子量分布规律[J]. 水资源保护, 2012, 28(1): 95-99. ZHANG Jian, HUA Wei, ZHANG Lu, et al. Molecular weight distribution of organic matter during water treatment process [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(1): 95-99.
- [6] WEI Qunshan, FABRIS R, CHOW CHRISTOPHER W K, et al. Characterization of dissolved organic matter from Australian and Chinese source waters by combined fractionation techniques[J]. Water Science and Technology, 2011, 64(1): 171-177.
- [7] 王秀丽, 董民强, 陈琼洁. 杭州市水源水中有机物的分子质量分布[J]. 中国给水排水, 2010, 26(9): 62-64. (WANG Xiuli, DONG Minqiang, CHEN Qiongjie. Molecular weight distributions of organic matters in Hangzhou source water [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(9): 62-64. (in Chinese))
- [8] DOUGLAS C, MARGERY W, LICETTE H. Distribution of organic carbon in the Berkeley Pit Lake, Butte, Montana [J]. Mine Water and Environment, 2006, 25: 93-99.
- [9] 太湖流域及东南诸河水资源公报[R]. 无锡: 水利部太湖流域管理局, 2009.
- [10] 刘国祥. 常熟市饮用水安全问题研究[J]. 常熟理工学院学报: 哲学社会科学版, 2007(1): 21-27. (LIU Guoxinang. The study on the safety of Changshu drinking water [J]. Journal of Changshu Institute of Technology: Philosophy & Social Sciences, 2007(1): 21-27. (in Chinese))
- [11] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 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. (DONG Bingzhi, CAO Dawen, FAN Jinchu, et al. Examination of molecular distributions of dissolved organic compounds in natural water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(1): 30-32. (in Chinese))
- [12] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553-556. (DONG Bingzhi, CAO Dawen, FAN Jinchu, et al. Characteristics of changes in distribution of molecular weight of dissolved organics in Huangpu River water source [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(5): 553-556. (in Chinese))
- [13] 蔡云龙. 饮用水生物稳定性和管网水质污染指数的研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [14] 王东升. 微污染原水强化混凝技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

(收稿日期: 2012-05-04 编辑: 骆超)

(上接第 36 页)

- [14] 徐有邻. 变形钢筋-混凝土黏结锚固性能的试验研究 [D]. 北京: 清华大学, 1990.
- [15] 徐港, 卫军, 王青. 锈蚀变形钢筋与混凝土黏结应力模型研究[J]. 工程力学, 2008, 25(12): 123-126. (XU Gang, WEI Jun, WANG Qing. Modelling bond strength of corroded deformed bar in concrete [J]. Engineering Mechanics, 2008, 25(12): 123-126. (in Chinese))
- [16] 江见鲸, 陆新征, 叶列平. 混凝土结构有限元分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [17] HSIE S S, TING E C, CHEN W F. Plasticity-fracture model for concrete [J]. International Journal of Solids and Structure, 1982, 18(3): 181-197.
- [18] 唐光普, 刘西拉. 混凝土冻融损伤破坏面的研究 [C]// 邢峰. 沿海地区混凝土结构耐久性及其设计方法. 北京: 人民交通出版社, 2004.
- [19] 冀晓东. 冻融后混凝土力学性能及钢筋混凝土黏结性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.

(收稿日期: 2012-04-18 编辑: 骆超)

