

给水原水中纳米级颗粒物的存在研究*

1 实验方法

取珠江原水（水温 26℃，浊度为 21.9NTU，pH 值为 6.96）分别经过各级微滤或超滤。用准弹性激光散射装置即时测定滤液中颗粒物的分布及经一千分子量滤膜过滤、放置 24h 后滤液中颗粒物的分布，测定原水及各级滤液的总有机碳及元素含量。

2 原水中纳米颗粒物的分布

实验发现，原水中的颗粒物主要分布在 1—14000nm 之间，且多为小于 2000nm 的颗粒物。经过各级滤膜过滤或超滤后，大于滤膜孔径的颗粒物被截留。但实验结果显示，滤后颗粒物的粒径均大于滤膜孔径，表明过滤后的小颗粒物处于不稳定状态。颗粒物通过热分子运动相互碰撞，重新形成稳定或亚稳定颗粒。

以一千分子量的超滤膜滤液为例，超滤后立即测定其粒径分布在 5nm—300nm，但静置 24h 后，粒径分布在 164—388nm 之间。其它滤液的测定也发现颗粒直径随时间的增加而有所增大，静置 24h 后基本处于 150—400nm 之间。实验证明珠江原水中小于 100nm 的纳米颗粒物不能稳定存在，纳米颗粒的大表面积和高活性使纳米颗粒间易发生团聚或多次团聚，最终以几百 nm 的粒径组合存在。

3 原水中有机物的分布

由表 1 可见，逐级过滤或超滤可以截留不同孔径的颗粒物，有机物也随之降低，说明原水中的有机物确实以吸附在不同孔径颗粒物上的形式存在。原水经过 1.25 μ m、0.85 μ m、0.65 μ m 和 0.45 μ m 四级过滤，TOC 截留率达 42.10%，而经 0.35 μ m、0.22 μ m、0.10 μ m、0.05 μ m 和 0.025 μ m 过滤和十万分子量膜超滤，TOC 截留率仅增加 5.3%，再经三万分子量膜超滤后，TOC 截留率猛增到 76.5%，最后经一千分子量膜超滤后，TOC 截留率为 90.0%。这表明原水中约 42% 的有机物以吸附态、聚合态或被包裹态存在于 >450nm 的颗粒物中，约 23.5% 的有机物以溶解态或胶态存在于小于三万分子量的颗粒或溶液中，而只有小于 10% 的有机物以小于一千分子量的形态存在。

表 1 原水中有机物的分布

项目	原水	膜 / μ m									膜 道尔顿				
		1.25	0.85	0.65	0.45	0.35	0.22	0.10	0.05	0.025	十万	三万	一万	三千	一千
TOC/mg·L ⁻¹	5.986	4.487	4.167	3.887	3.466	3.460	3.424	3.312	3.267	3.201	3.136	1.405	1.234	0.7369	0.5968
截留率/%	0.00	25.04	30.39	35.07	42.10	42.20	42.80	44.67	45.42	46.53	47.61	76.53	79.39	87.77	90.00

4 原水中元素含量的分布

水中的纳米级颗粒物与溶液之间存在大量的微观界面，界面具有强烈的吸附能力，把水中的微量痕量物质结合在颗粒物表面上，其中包括重金属、放射性元素和生命元素等各种环境物质。本文测定了原水和各级滤液中的 57 种元素（其中 Pr、Sn、Eu、Dy、Ho 和 Lu 未检出），并将其分布归为以下五类（参见表 2）：第一类过滤前后元素的含量变化不大，包括 Li、Be、B、V、Cr、Mn、Co、Ni、Bi、Zn、Ga、Ge、Rh、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Cs、Gd、Er、Yb、Hf、Ta、W、Hg 和 U。表明珠江原水中这些元素主要通过吸附、沉淀、络合和螯合等形式与颗粒物结合存在。第二类经 0.45 μ m 膜过滤前的各级滤液中元素的含量变化不大，0.45 μ m 膜过滤后各级过滤或超滤中元素的含量基本不变，如 Na、Mg、Si、K 和 Ca。表明珠江原水中这类元素主要以溶解态存在。第三类经 1.25 μ m 膜过滤前后变化较大，在 0.45 μ m 或 0.35 μ m 膜过滤后变化不大，如 Al、Fe、Sb 和 Ti。数据表明，珠江原水中 67.0% Al、70.7% Fe 以大于 0.45 μ m 的颗粒态存在，33.0% Al 和 29.3% Fe 以溶解态存在；而 27.8% Sb 和 25.3% Ti 以大于 0.35 μ m 的颗粒态存在，72.2% Sb 和 74.7% Ti 以溶解态存在。第四类各级过滤或超滤逐级减少且变化较均匀，如 Sr、Ba、Cu、As、Se 和 Pb。说明这些元素小部分存在于原水的各级纳米颗粒物中，60.6% Cu、83.7% As、76.9% Se 和 77.3% Pb 以溶解状态存在。第五类随各级过滤或超滤后逐级减少但变化较大，如 P 主要以小于一千分子量的溶解态存在（占 28.8%），有 22.4%

2005 年 7 月 4 日收稿。

* 国家自然科学基金资助项目（20247003），广州市自来水公司资助项目。

存在于三万分子量的颗粒物中，有 19.9% 存在于十万分子量的颗粒物中，8.34% 存在于大于 1.25 μ m 的颗粒物中。其中，45.6% Sb和 32.2% T 以小于一千分子量的溶解态存在，27.8% Sb和 25.3% T 以大于 0.35 μ m 的颗粒态存在。其中 57.9% La, 69.0% Ce, 61.5% Nd, 11.1% Tl, 54.5% Th和 29.4% Y 以大于 1.25 μ m 的颗粒态存在，其余的主要以溶解态形式存在。

表 2 原水中元素的分布

元素	膜 道尔顿					膜 / μ m									原水
	一千	三千	一万	三万	十万	0.025	0.05	0.10	0.22	0.35	0.45	0.65	0.85	1.25	
Na	16462.3	16463.2	16465.1	16467.7	16468.5	16470.6	16473.1	16475.5	16497	16505.8	16506	16506.3	16515.3	16678.4	17017.8
Mg	1985.1	1987.3	1989.1	1993.2	1996.4	1996.2	2000.5	2001.7	2003.5	2052.2	2068.6	2102.8	2102.8	2102.8	2110.7
Si	650.7	652.4	654.1	659.1	661.0	661.7	663.4	665.2	673.1	697.9	697.5	702.9	704.4	709.4	720.0
K	2204.0	2205.5	2212.3	2217.1	2237.5	2241.4	2253.6	2258.7	2266.3	2316.3	2323	2351.8	2341.4	2370.2	2404.3
Ca	2300.7	2302.2	2306.1	2313.6	2329.8	2391.7	2395.2	2401.8	2410.1	2476.4	2463.3	2495.9	2558.8	2548.8	2621.2
Sr	74.01	74.18	75.76	76.25	77.95	78.02	78.49	79.99	80.39	81.38	81.35	81.76	81.92	82.34	82.98
Al	10.01	10.04	10.07	10.07	10.52	10.56	10.66	10.75	10.87	11.19	12.65	12.25	12.93	14.64	38.35
P	13.23	13.57	14.44	24.75	33.92	34.01	35.85	36.40	37.02	38.32	38.38	40.51	41.24	42.18	46.02
Fe	7.267	7.279	7.312	7.434	7.537	7.621	7.704	7.795	7.806	7.828	8.298	8.489	9.149	9.481	28.33
Ba	25.59	26.33	27.08	27.21	27.25	27.32	27.59	27.97	28.39	28.46	28.26	28.70	28.90	29.16	29.46
Cu	1.844	1.931	2.045	2.129	2.219	2.384	2.397	2.405	2.461	2.547	2.620	2.640	2.754	2.769	3.043
As	3.236	3.264	3.351	3.391	3.737	3.740	3.747	3.754	3.770	3.821	3.834	3.833	3.858	3.867	3.868
Se	1.384	1.401	1.434	1.456	1.471	1.497	1.501	1.512	1.537	1.575	1.651	1.682	1.747	1.779	1.801
Sb	1.187	1.198	1.209	1.216	1.228	1.231	1.242	1.263	1.274	1.878	1.984	2.009	2.015	2.046	2.602
Ti	1.004	1.004	1.005	1.005	1.006	1.006	1.006	1.006	1.007	1.105	1.109	1.112	1.128	1.143	1.480
Pb	0.296	0.300	0.300	0.303	0.303	0.305	0.317	0.324	0.331	0.345	0.354	0.359	0.364	0.376	0.383
La	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.006	0.008	0.019
Ce	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.009	0.009	0.029
Nd	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.013
Tl	0.020	0.020	0.020	0.021	0.021	0.021	0.022	0.022	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.024	0.027
Th	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.011
Y	0.007	0.007	0.007	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011	0.012	0.017

通过对珠江原水的分级分离过滤，研究了该原水中 1) 1250nm 颗粒物的存在特征，有机物和 57种元素在各级纳米颗粒物中的分布情况。结果表明，原水中有机物的分布与颗粒物的大小密切相关，元素的存在形态与元素性质、原水性质密切相关，而原水中小于 100nm 的颗粒物不可能稳定存在。

梁伟杰^{1, 2} 周 勤¹ 孙 伟² 章诗芳² 供稿

(1 华南理工大学造纸与环境学院环境科学与工程系, 广州, 510640 2广州市自来水公司, 广州, 510160)