

# 污水氯、二氧化氯消毒处理中水质及毒性变化的比较

王丽莎, 张彤, 胡洪营\*

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 分别从水质和毒性 2 方面比较了氯、二氧化氯消毒对污水的影响。结果表明: 在水质特性方面, 氯消毒对污水色度影响不大, 而二氧化氯消毒明显降低了污水的色度; 氯、二氧化氯消毒前后污水的 DOC 基本没有变化; 氯消毒后污水的  $UV_{230}$  明显增加, 二氧化氯消毒后污水的  $UV_{230}$  略有降低, 当二者投加量均为 30 mg/L 时, 氯消毒使污水的  $UV_{230}$  增加约  $0.7\text{ cm}^{-1}$ , 二氧化氯消毒使污水的  $UV_{230}$  降低约  $0.05\text{ cm}^{-1}$ 。在毒性生成方面, 氯、二氧化氯消毒产生的急性毒性均随消毒剂投加量的增加而增大, 氯消毒产生的急性毒性明显高于二氧化氯消毒; 氯消毒在一定程度上增大了污水的遗传毒性, 而二氧化氯消毒在一定程度上降低了污水的遗传毒性。

关键词: 污水再生; 消毒; 氯; 二氧化氯; 急性毒性; 遗传毒性

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0075-04

## Comparison of the Quality and Toxicity of Wastewater After Chlorine and Chlorine Dioxide Disinfections

WANG Li-sha, ZHANG Tong, HU Hong-ying

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The effects of chlorine and chlorine dioxide disinfections on quality and toxicity of wastewater were compared. The experiment results showed that chlorine disinfection had no obvious effect on wastewater color, while chlorine dioxide disinfection decreased wastewater color observably. The DOC of wastewater did not change much after chlorine and chlorine dioxide disinfections. Chlorine disinfection significantly increased  $UV_{230}$  of wastewater and chlorine dioxide disinfection slightly decreased  $UV_{230}$  of wastewater. When the disinfectants dosage was 30 mg/L,  $UV_{230}$  increased about  $0.7\text{ cm}^{-1}$  after chlorine disinfection and decreased about  $0.05\text{ cm}^{-1}$  after chlorine dioxide disinfection. The acute toxicity of wastewater increased with increasing disinfectants dosage for both chlorine and chlorine dioxide disinfections and the acute toxicity after chlorine disinfection is much stronger than that after chlorine dioxide disinfection. The genotoxicity of wastewater increased slightly after chlorine disinfection and decreased slightly after chlorine dioxide disinfection.

**Key words:** wastewater reuse; disinfection; chlorine; chlorine dioxide; acute toxicity; genotoxicity

长期以来, 氯是多数水处理工艺所采用的消毒剂, 然而氯消毒可能产生三卤甲烷 (THMs)<sup>[1, 2]</sup>、卤乙酸 (HAAs)<sup>[3]</sup> 等有毒副产物。当污水再生处理作为市政、景观用水, 或经由其它途径与自然环境中的生物接触时, 因消毒产生的副产物很可能会威胁它们的正常生存与繁衍, 引起生态安全负面效应。较多的研究证明, 作为氯的替代消毒剂, 二氧化氯的消毒效果更加显著<sup>[4~6]</sup>, 生成的三卤甲烷等“三致”物质相对较少<sup>[7, 8]</sup>, 无论在保障卫生安全还是生态安全方面都显示出了较明显的优势。但是目前大多数研究集中在氯、二氧化氯消毒对饮用水中细菌、病毒等致病微生物的去除能力和三卤甲烷类有机副产物生成量方面的比较, 2 种消毒剂应用于污水消毒所产生的水质变化和生物毒性方面还缺乏系统地比较和研究。本研究比较了氯、二氧化氯消毒对污水色度、溶解性有机碳 (DOC) 含量和光谱吸收特性等水质特

性的影响, 并采用发光细菌毒性测试和 umu 试验, 比较了氯、二氧化氯消毒对污水急性毒性和遗传毒性的影响。

### 1 材料与方法

#### 1.1 水样

水样取自北京市某活性污泥污水处理厂二级出水, 出水 pH 值约为 8.0, 化学需氧量 (COD) 约为 40 mg/L, 氨氮含量约为 3.0 mg/L。水样取来立即经中速定性滤纸过滤, 调节 pH 值至  $7.0 \pm 0.2$ , 并加入一定量的缓冲溶液后进行消毒操作。

#### 1.2 氯消毒

收稿日期: 2004-09-18; 修订日期: 2004-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20277025, 20510076)。

作者简介: 王丽莎 (1981~), 女, 河北保定人, 博士研究生, 主要从事污水再生利用研究。

\* 通讯联系人

氯消毒剂采用次氯酸钠(分析纯)溶液稀释成有效氯含量为 3g/L 的次氯酸钠溶液,置于棕色试剂瓶中 4℃避光保存,实验前测定实际有效氯含量后立即使用.消毒时于水样中投加不同浓度的氯(以有效氯计,分别为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 和 30 mg/L),于 20℃反应 30 min.消毒后投加一定量的亚硫酸钠溶液去除余氯<sup>[9]</sup>.

### 1.3 二氧化氯消毒

二氧化氯采用固体酸(上海生产)酸化亚氯酸钠(上海生产)的化学法制备.使用前用高纯水、亚氯酸钠粉末和固体酸粉末配制 3g/L(纯度可达 95%)的二氧化氯溶液,置于棕色试剂瓶中 4℃避光保存,实验前测定实际二氧化氯含量后立即使用.消毒时于水样中投加不同浓度的二氧化氯(以二氧化氯分子计,分别为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 和 30 mg/L),于 20℃反应 30 min.消毒后采用氮气吹脱的方法去除剩余的二氧化氯<sup>[10]</sup>.

### 1.4 水质指标的测定

水质指标的测定均参照文献<sup>[11]</sup>.色度的测定采用铂钴标准法;DOC 的测定采用 TOC-5000A (SHIMADZU)型总有机碳分析仪,水样通过 0.45 μm 滤膜过滤,取滤出液测定总有机碳含量;紫外可见光谱吸收值的测定采用 UV-2401 (SHIMADZU)型紫外/可见分光光度计.有效氯的测定采用 HI93711 型总氯离子比色计,二氧化氯的测定采用 HI93738 型二氧化氯比色计.

### 1.5 毒性测试方法

取消毒后的水样 100 mL 进行发光细菌毒性测试,每个样品设 3 个平行,试验方法参照文献<sup>[12]</sup>.主要实验材料包括:DXY-2 型生物毒性测试仪,明亮发光杆菌 *T<sub>3</sub>* 小种 (*Photobacterium phosphoreum T<sub>3</sub>*) 冻干粉.结果采用与样品毒性相当的锌离子浓度表征(锌离子的半数抑制浓度为 0.10 mg/L ± 0.01 mg/L).

取消毒后的水样 500 mL 进入以 XAD-2 (Amberlite)树脂为吸附剂的柱子富集,丙酮洗脱,水浴蒸干,溶于 4 mL 二甲亚砜(DMSO)中进行 *umu* 试验,每个样品设 3 个平行,试验方法参照文献<sup>[13]</sup>.主要试验材料包括:酶标仪(BIO-RAD Model 550);鼠伤寒沙门氏菌 TAI 535/pSKI 002;试验中未加入 S9 代谢活化剂,以 4-NQO(4-硝基喹啉-N-氧化物)为正对照,试验结果以诱导率表示,当诱导率大于 1.5 时,认为有明显的遗传毒性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 污水氯、二氧化氯消毒后水质变化的比较

#### 2.1.1 色度的变化

氯消毒后水样的色度没有明显变化,而二氧化氯消毒后水样的色度显著降低,如图 1 所示.这是因为二氧化氯的共轭结构及其独特的电子转移机制导致它具有较强的氧化能力<sup>[14]</sup>,使之能与污水中的有色物质反应,具有很好的脱色效果<sup>[15]</sup>.

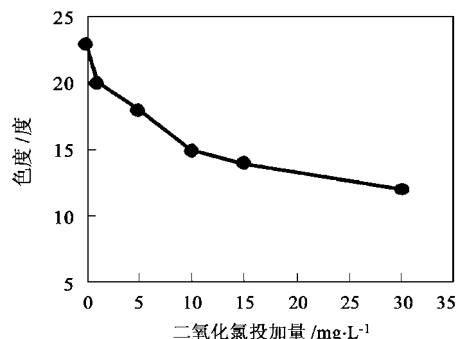


图 1 二氧化氯投加量对污水色度的影响

Fig.1 Effect of chlorine dioxide dosage on wastewater color

#### 2.1.2 DOC 的变化

氯、二氧化氯消毒前后污水 DOC 的变化如图 2 所示.

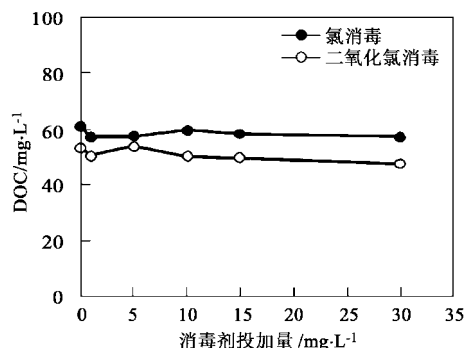


图 2 氯、二氧化氯消毒对污水 DOC 的影响

Fig.2 Effects of chlorine and chlorine dioxide disinfections on DOC of wastewater

从图 2 可以看出,氯、二氧化氯消毒前后水样 DOC 基本没有变化,这说明无论氯还是二氧化氯都很难将污水中的有机碳氧化成 CO<sub>2</sub> 的形式从污水中去除.有研究表明氯、二氧化氯等消毒剂可将饮用水中的部分天然有机物矿化,使 DOC 明显降低<sup>[16,17]</sup>.而对于污水消毒,本研究的结果与 Arana 等人的一致<sup>[18]</sup>,消毒前后 DOC 基本没有变化,其原因在于本研究中的水样为生物处理出水,水样中所含有的溶解性有机物主要是一些大分子难矿化的物

质,如溶解性微生物代谢产物(SMP)等<sup>[19]</sup>.

2.1.3 污水光谱吸收特性的变化

为了突出消毒前后污水光谱吸收值的变化,更好地比较氯、二氧化氯消毒对污水光谱吸收特性的影响,以消毒前水样的吸光度作为背景值,消毒后水样的吸光度扣除背景,得到如图3和图4所示的差值图.

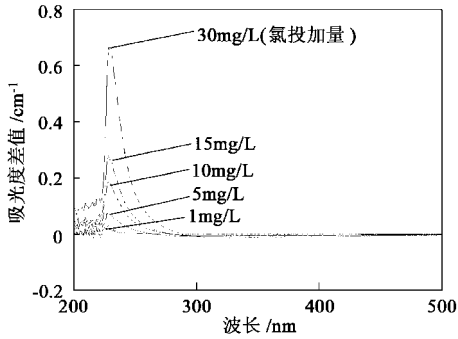


图3 氯消毒对污水紫外-可见光吸收值的影响

Fig.3 Effect of chlorine disinfection on the UV-Vis absorption of wastewater

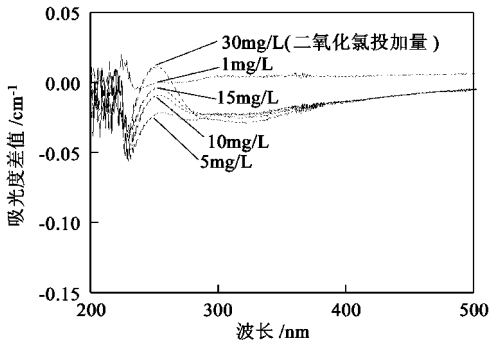


图4 二氧化氯消毒对污水紫外-可见光吸收值的影响

Fig.4 Effect of chlorine dioxide disinfection on the UV-Vis absorption of wastewater

比较图3和图4可以看出,氯消毒后的污水在230nm处的吸光度( $UV_{230}$ )明显增加,二氧化氯消毒后的污水 $UV_{230}$ 略有降低.当二者投加量均为30mg/L时,氯消毒后污水的 $UV_{230}$ 比消毒前增加约 $0.7\text{cm}^{-1}$ ,二氧化氯消毒后污水的 $UV_{230}$ 比消毒前降低约 $0.05\text{cm}^{-1}$ .由于无机物对230nm波长的光谱吸收很小<sup>[20]</sup>,因此可以认为 $UV_{230}$ 的变化主要源于污水中有机物与消毒剂的反应.在230nm附近具有特征吸收的官能团包括部分不饱和化学键和带有取代基的苯环<sup>[21]</sup>,氯的取代作用很可能使某些有机物的特征吸收峰偏移至230nm附近,导致 $UV_{230}$ 升高;而二氧化氯的强氧化作用很可能氧化了某些在230nm附近有较强吸收的有机物,导致 $UV_{230}$ 降低.

2.2 污水氯、二氧化氯消毒后毒性变化的比较

2.2.1 急性毒性的变化

对氯、二氧化氯消毒后的污水在消毒当天、2d、7d、16d后进行了4次急性毒性的比较(消毒后水样均于4℃避光保存),结果如图5所示.

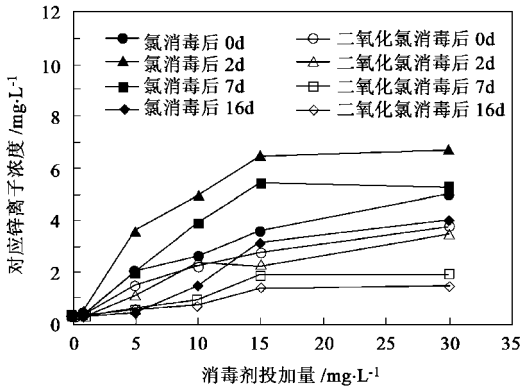


图5 氯、二氧化氯消毒后污水急性毒性的比较

Fig.5 Comparison of acute toxicity of wastewater after chlorine and chlorine dioxide disinfection

从图5可以看出,氯、二氧化氯消毒产生的急性毒性均随消毒剂投加量的升高而增大,氯消毒产生的急性毒性明显高于二氧化氯消毒.从图5还可以看出,随放置时间的延长,氯消毒后污水的急性毒性先增加后减小,而二氧化氯消毒后污水的急性毒性不断降低.其原因可能在于经氯消毒并脱除余氯后的水样在放置过程中,刚开始具有急性毒性的氯代副产物在自身分解或者相互作用的过程中生成毒性更强的副产物,之后才慢慢转化为毒性较弱或没有毒性的物质,而经二氧化氯消毒并脱除剩余二氧化氯后的水样在放置过程中,具有急性毒性的氧化性副产物较快分解或者转化为毒性较弱或没有毒性的物质,关于此还有待进一步地研究.

2.2.2 遗传毒性的变化

对氯、二氧化氯消毒后的污水浓缩后进行umu试验,发现水样浓缩42倍时表现出较强的急性细胞毒性,无法计算诱导率,浓缩21倍、10倍和5倍时的诱导率如图6和图7所示.

由图6和图7可以看出,水样的诱导率都小于1.5,即水样没有表现出明显的遗传毒性.虽然2种消毒剂消毒后水样诱导率的变化不十分明显,但仍可以看出它们的趋势是不同的.氯消毒后水样的诱导率基本都大于消毒前,而二氧化氯消毒后水样的诱导率都小于消毒前.这说明在本实验的条件下,氯消毒在一定程度上增大了水样的遗传毒性,而二氧化氯消毒在一定程度上降低了水样的遗传毒性.这与文献[22]等人的试验结果相似,可能是因为氯消

毒中的氯代作用生成了较多具有遗传毒性的氯代有机物,而二氧化氯较强而且专一的氧化作用使原水中具有遗传毒性的物质转化为无毒或遗传毒性较小的物质。

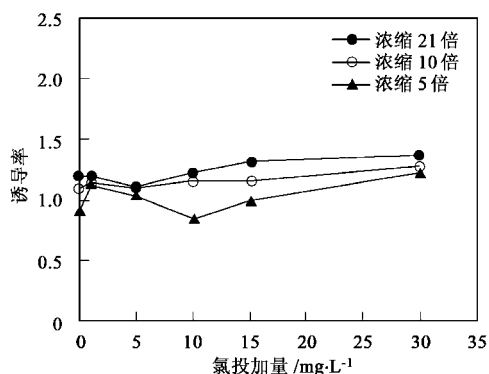


图 6 氯消毒后污水遗传毒性的生成情况

Fig. 6 Genotoxicity of wastewater after chlorine disinfection

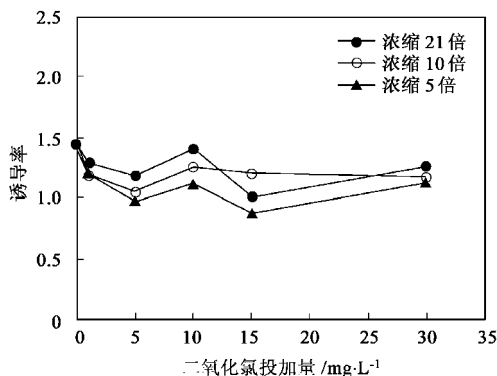


图 7 二氧化氯消毒后污水遗传毒性的生成情况

Fig. 7 Genotoxicity of wastewater after chlorine dioxide disinfection

### 3 结论

在本研究的条件下,氯消毒对污水色度影响不大,而二氧化氯消毒明显降低了污水的色度;氯、二氧化氯消毒前后污水的 DOC 基本没有变化;氯消毒后污水的  $UV_{230}$  明显增加,二氧化氯消毒后污水的  $UV_{230}$  略有降低.氯、二氧化氯消毒产生的急性毒性均随消毒剂投加量的增加而增大,氯消毒产生的急性毒性明显高于二氧化氯消毒;氯消毒在一定程度上增大了原水的遗传毒性,而二氧化氯消毒在一定程度上降低了原水的遗传毒性。

参考文献:

[ 1 ] Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. The occurrence of organohalids in chlorinated drinking water [ J ]. J. AWWA, 1974, **66**(12): 703 ~ 706.

[ 2 ] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[ J ]. Water Treat Exam., 1974, **23**(2): 234 ~ 243.

[ 3 ] Peters R J B, Erkelens C, Leer E W B, *et al.* The analysis of halogenated acetic acids in Dutch drinking water[ J ]. Wat. Res., 1991, **25**(2): 473 ~ 477.

[ 4 ] Huang J L, Wang L, Ren N Q, *et al.* Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water[ J ]. Wat. Res., 1997, **31**(3): 607 ~ 613.

[ 5 ] Korich D G, Mead J R, Madore M S, *et al.* Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine, and monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocyst viability[ J ]. Appl. Environ. Microbiol., 1990, **56**(5): 14 ~ 23.

[ 6 ] 陈国青. 二氧化氯灭活水中病毒[ J ]. 解放军预防医学, 1994, **12**(6): 499 ~ 502.

[ 7 ] Lykins B W, Griese H G. Using chlorine dioxide for trihalomethane control[ J ]. AWWA, 1986, **78**(6): 88 ~ 93.

[ 8 ] 李海波, 黄君礼, 等. 二氧化氯消毒对饮用水中有机卤代物形成的影响[ J ]. 中国给水排水, 1997, **13**(6): 39 ~ 40.

[ 9 ] 魏杰, 胡洪营, 宁大亮, 等. 污水氯化/脱氯消毒副产物的生物毒性[ J ]. 中国给水排水, 2004, **20**(6): 5 ~ 8.

[ 10 ] Swietlik J, Dabrowska A, Raczky S U, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [ J ]. Wat. Res., 2004, **38**(3): 547 ~ 558.

[ 11 ] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编 [ M ]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

[ 12 ] 王丽莎, 魏东斌, 胡洪营. 发光细菌毒性测试条件的优化与毒性参照物的应用[ J ]. 环境科学研究, 2004, **17**(4): 61 ~ 66.

[ 13 ] ISO13829. Water quality —— Determination of the genotoxicity of water and waste water using the *umr*-test[ S ].

[ 14 ] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 178.

[ 15 ] 张春辉, 朱琨, 裴元生, 等. 二氧化氯对印染废水脱色研究 [ J ]. 环境科学学报, 2001, **21**(增刊): 110 ~ 114.

[ 16 ] Miettinen I T, Vartiainen T, Nissinen T, *et al.* Microbial growth in drinking waters treated with ozone, ozone hydrogen peroxide or chlorine[ J ]. Ozone Science and Engineering, 1998, **20**(4): 303 ~ 315.

[ 17 ] Chang C Y, Hsieh Y H, *et al.* The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide [ J ]. Chemosphere, 2001, **44**(5): 1153 ~ 1158.

[ 18 ] Arana I, Santorum P, Muela A, *et al.* Effect of disinfection upon dissolved organic carbon (DOC) in wastewater: bacterial bioassays[ J ]. Letters in Applied Microbiology, 2000, **31**(2): 157 ~ 162.

[ 19 ] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems[ J ]. Wat. Res., 1999, **33**(14): 3063 ~ 3082.

[ 20 ] Gregory V K, CHI- Wang L, MARK M B. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory[ J ]. Wat. Res., 1997, **31**(7): 1787 ~ 1795.

[ 21 ] 刘密新. 仪器分析(第 2 版)[ M ]. 北京: 清华大学出版社, 2002. 233.

[ 22 ] 黄君礼. 新型水处理剂 —— 二氧化氯技术及其应用[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 221 ~ 232.