

污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能

孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 王丽莎, 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:以城市污水厂二级出水为研究对象, 采用大孔吸附树脂将污水中溶解性有机物分离成亲水性物质、疏水酸性物质、疏水中性物质和疏水碱性物质 4 个组分, 分析了各组分的有机物特性、三维荧光光谱特征和氯消毒副产物生成潜能。结果表明, 亲水性物质和疏水酸性物质分别占水样中溶解性有机碳的 33% 和 30%, 其中亲水性物质相对含有较多的生物源腐殖质类物质, 疏水酸性物质相对含有更多的芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物类物质。氯消毒后, 亲水性物质的三卤甲烷生成潜能分别为 $630.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占污水三卤甲烷生成潜能的 73.7%。亲水性物质和疏水酸性物质的卤乙酸生成潜能分别为 $644.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $123.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 是污水氯消毒副产物的主要前体物。

关键词:污水再生利用; 溶解性有机物组分; 三维荧光光谱; 氯消毒; 消毒副产物生成潜能

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2282-06

Characteristics and Chlorinated Disinfection By-products Formation Potential of Dissolved Organic Matter Fractions in Treated Wastewater

SUN Ying-xue, WU Qian-yuan, TIAN Jie, WANG Li-sha, HU Hong-ying

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

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) from a biological treated wastewater of municipal wastewater treated plant was isolated and fractionated using resin adsorption into four different fractions. These fractions are operationally categorized as hydrophilic substances (HIS), hydrophobic acids (HOA), hydrophobic neutrals (HON), and hydrophobic bases (HOB). The dissolved organic carbon (DOC) and specific UV absorbance, characteristics of three dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM) and disinfection by-products formation potential of each fraction was investigated in this paper. The results showed that HIS and HOA were the main fractions and occupied 33% and 30% of DOC in the treated wastewater sample, respectively. The fraction of HIS contained more humus, which were predominately microbially derived, while the fraction of HOA contained more aromatic proteins and soluble microbial products by the analysis of 3DEEM. The chlorinated trihalomethane formation potential (THMFP) of HIS fraction was $630.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and occupied 73.7% of that formed in wastewater sample. The chlorinated haloacetic acids formation potential (HAAFP) of HIS and HOA fractions were $644.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $123.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which was found to be the most reactive precursor in the fractions of treated wastewater to the disinfection by-products formation.

Key words: wastewater reuse; DOM fractions; 3DEEM; chlorination; disinfection by-products formation potential

污水再生利用是缓解水资源紧缺的重要途径, 而消毒是污水再生处理的必要环节。氯消毒因其具有效果可靠、操作方便等优点是目前较为常用的消毒方式, 但是污水中的溶解性有机物 (DOM) 很容易与氯消毒剂反应生成有毒有害的消毒副产物^[1], 从而增加由化学物质引起的水质风险。因此如何处理好病原微生物灭活与水质安全的矛盾, 是污水再生处理实践中面临的重要问题之一。

DOM 含有分子量大小不同、类别多样的有机物, 准确把握 DOM 的组成和性质对研究其在消毒过程中可能产生的水质风险具有重要意义。一些研究者针对极性、分子量大小等物理化学特性对 DOM 进行组分分离, 分析了各组分对饮用水中氯消毒副产

物生成的影响^[2,3]。与饮用水、地表水等相比, 经生物处理的污水中 DOM 种类更多、数量更大, 其消毒过程中的变化也更复杂^[4,5]。为了深入认识污水中 DOM 及其消毒副产物前体物的性质, 本实验以北京市某城市污水厂二级生物处理出水 (简称污水) 为研究对象, 通过富集污水中溶解性有机物, 分析了污水中溶解性有机物的组成, 考察了其各组分的芳香构造化程度和三维荧光光谱特征, 确定了三卤甲烷和

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2008-11-21

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (50825801); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA062502)

作者简介: 孙迎雪 (1973~), 女, 博士后, 主要研究方向为污水再生利用的安全评价, E-mail: sunyingxue@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

卤乙酸的生成潜能及主要前体物.

1 材料与方法

1.1 水样

水样取自北京市某污水活性污泥处理厂二沉池出水,取样后立即经中速定性滤纸过滤,并于 24 h 内测定水质指标和完成消毒实验.

1.2 测定方法

溶解性有机碳(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.254 nm 处紫外吸收值(UV_{254})的测定采用 UV22401 (SHIMADZU)型紫外/可见分光光度计.

三卤甲烷:液液萃取-气相色谱法,参照文献[6]方法.以甲基叔丁基醚萃取,进样口 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器 260 $^{\circ}\text{C}$.升温程序为 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 75 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 100 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min.所有样品测定结果取 2 个平行样的平均值.

卤乙酸:微量液液萃取-衍生化-气相色谱法,参照文献[7]方法.以甲基叔丁基醚萃取,酸性甲醇衍生化,进样口 170 $^{\circ}\text{C}$,检测器 260 $^{\circ}\text{C}$.升温程序为 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,然后以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 75 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至 100 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min.所有样品测定结果取 2 个平行样的平均值.

Agilent 6890N 气相色谱仪(含自动进样器), μECD 检测器,毛细管柱为 DB-5(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm).

1.3 有机物的树脂吸附分离

采用 XAD-8 大孔吸附树脂将污水中溶解性有机物分离成亲水性物质(HIS)、疏水酸性物质(HOA)、疏水中性物质(HON)、疏水碱性物质(HOB) 4 个组分.XAD-8 大孔吸附树脂孔径为 9 nm,粒度为 20~60 目,玻璃层析柱内径为 1.6 cm,长度为 20 cm.具体分离过程如下^[8,9],将 5 L 过滤后的污水调 pH 至 7.0 ± 0.2 ,以 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过 XAD-8 树脂柱.用 200 mL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 反冲洗树脂柱,再用 100 mL 高纯水反冲洗树脂柱,流出组分为 HOB.将经树脂柱流出的水样用浓 HCl 调节 pH 至 2.0 ± 0.1 并以 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速再次通过树脂柱,流出的组分为 HIS.用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 反冲洗树脂柱,再用 100 mL 高纯水反冲洗树脂柱,流出组分为 HOA.最后用甲醇对干燥后的 XAD-8 树脂进行索氏提取,得到 HON.使用时,用高纯水将各组分定容

至 5 L,并用 HCl 或 NaOH 溶液将 pH 调至 7.0 ± 0.2 ,之后测定其水质指标并进行后续试验.

1.4 三维荧光光谱分析

荧光光谱采用 HITACHI F22500 型荧光分光光度计测定,仪器光源为 150 W 氙灯,光电倍增管电压为 700 V,激发和发射单色器均为衍射光栅,激发和发射狭缝宽度均为 5 nm.激发光波长范围 220~420 nm,间隔 5 nm,发射光波长范围 240~500 nm,间隔 1 nm.数据采用 Origin 软件进行处理,以等高线图表征.以超纯水作为空白校正水的拉曼散射.

1.5 氯消毒副产物生成潜能

氯消毒副产物生成潜能利用在高投氯量和长时间反应的条件下,水样生成三卤甲烷和卤乙酸的量来评价.其测定的具体步骤为^[10]:①取 200 mL 水样,放入磨口玻璃瓶中,将水样的 pH 调至 7.0 ± 0.2 ;②取 4 mL 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 7.0$)加入 200 mL 水样中;③向水样中加入 NaClO 溶液,使水样中有效氯的浓度 $> 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;④加盖后将水样放入 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.15^{\circ}\text{C}$ 的生化培养箱中,在避光条件下反应 72 h(此时余氯浓度为 $3 \sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);⑤反应 72 h 后用过量抗坏血酸终止反应,对三卤甲烷和卤乙酸进行测定.

2 结果与讨论

2.1 污水中溶解性有机物的组成特征

污水中溶解性有机物树脂分离组分 HIS、HOA、HON 和 HOB 的 DOC 含量和紫外/可见吸收光谱图分别如图 1 和图 2 所示.从图 1 可以看出,污水水样中 HIS 的 DOC 含量最大,HOA 其次,而 HON 和 HOB 的 DOC 含量最少(其中 HON 的 DOC 值用减量法得到),其大小顺序为 $\text{HIS} > \text{HOA} > \text{HOB} > \text{HON}$,所占比例依次为 33%、30%、21%和 16%.从图 2 可以看出,亲水性物质 HIS 在 220 nm 处有很强的吸收,由

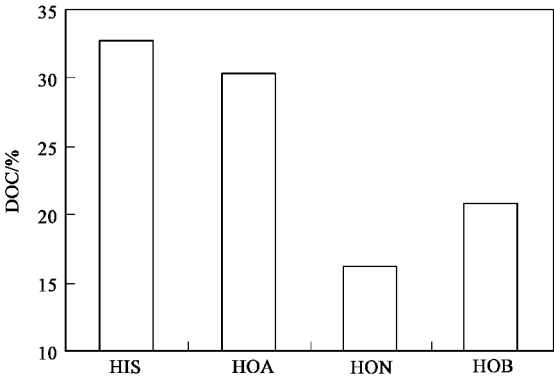


图 1 污水各组分所占的 DOC 比例

Fig.1 Percentage of DOC of the four fractions of DOM in wastewater sample

于污水在 220 nm 处的强吸收峰主要由无机物引起^[11],说明大部分无机物不能被 XAD-8 树脂吸附,而是留在亲水性物质中.比较水样溶解性有机物各组分的 UV_{254} 值可以发现 HIS 在 254 nm 处的吸收最强,其次是 HOA,而 HON 和 HOB 的吸收很小,大小顺序依次为 $HIS > HOA > HON > HOB$.总体而言,HIS 和 HOA 在污水 DOC 中占 60% 以上(见表 1),且有较强的紫外吸收,而 HOB 和 HON 含量很少,小于污水 DOC 的 30%.

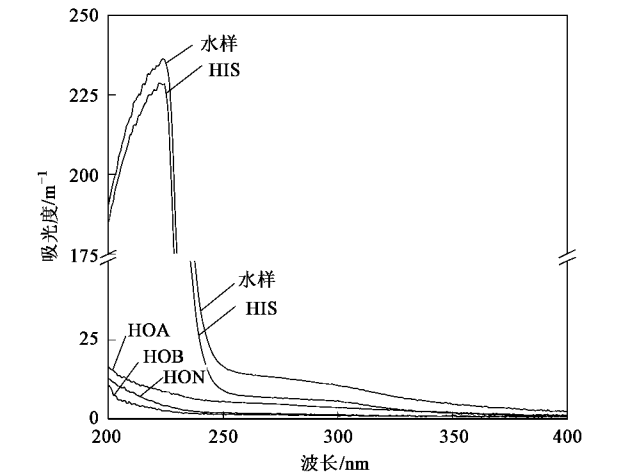


图 2 污水及其各组分的紫外/可见吸收光谱
Fig. 2 Ultraviolet-visible spectrophotometry for wastewater sample and its four fractions

污水中溶解性有机物各组分的比紫外吸收值 $SUVA(UV_{254}/DOC)$ 如表 1 所示,亲水物质 HIS 和疏水酸 HOA 的 $SUVA$ 值较高,分别为 $1.46\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 和 $1.04\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$.说明这 2 种组分中芳香性有机

表 1 水样各组分的 $SUVA(UV_{254}/DOC)$ 值

参数	the wastewater sample				
	污水	HIS	HOA	HON	HOB
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	16.8	5.5	5.1	2.7	3.5
UV_{254}/m^{-1}	15.1	8.0	5.3	1.8	1.5
$SUVA/\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$	0.9	1.5	1.0	0.4	0.4

表 2 污水中溶解性有机物各组分荧光峰的位置和强度

荧光峰	HIS		HOA		HON		HOB	
	$E_x/E_m(\text{nm}/\text{nm})$	FI/AU	$E_x/E_m(\text{nm}/\text{nm})$	FI/AU	$E_x/E_m(\text{nm}/\text{nm})$	FI/AU	$E_x/E_m(\text{nm}/\text{nm})$	FI/AU
Flu 1	230/300	96	225/295	1 313	—	—	225/294	389
Flu 2	230/347	397	230/347	1 870	225/341	1 635	225/342	1 058
Flu 3	280/314	708	280/315	1 029	280/314	893	275/308	528
Flu 4	280/366	726	275/355	1 225	275/338	962	255/358	778
Flu 5	280/415	783	—	—	265/446	377	—	—
Flu 6	320/405	922	—	—	—	—	—	—

碳或含共轭不饱和双键有机物含量较高,其芳香构造化程度较高^[12].而其它 2 种组分 $SUVA$ 值较低,其相应不饱和双键的含量相对较低.

2.2 污水中各组分的三维荧光光谱特征

污水中溶解性有机物树脂分离组分 HIS、HOA、HON 和 HOB 的三维荧光光谱等高线如图 3 所示.主要荧光峰有 Flu1 ~ Flu6 共 6 个.其中 Flu1 为酪氨酸类芳香族蛋白质的荧光峰,Flu2 为色氨酸类芳香族蛋白质的荧光峰,Flu3 为溶解性微生物代谢产物的荧光峰,Flu4 为芳香族蛋白质或酚类物质的荧光峰,而 Flu5 和 Flu6 是腐殖酸、富里酸等腐殖质的特征荧光峰.通过进一步分析三维荧光光谱的数据矩阵,得到各荧光峰的峰值对应的激发/发射波长 (E_x/E_m) 以及相应的荧光强度 (FI) 列于表 2 中.

通过观察污水中各组分消毒前的荧光峰(图 3) 可以发现,HIS 的 2 个荧光峰 Flu5 和 Flu6 的强度都远大于其它 3 个组分在这 2 个位置的荧光峰的强度,说明亲水性物质相比其它组分含有更多的腐殖质类物质,但关于饮用水、地表水的研究一般都认为大多数腐殖质类物质具有疏水性,这可能与污水中的腐殖质主要为生物源,芳香性较弱有关^[4].而 HOA 的 4 个荧光峰 Flu1 ~ Flu4 的强度都大于其它 3 个组分相应的荧光峰强度,说明污水中疏水酸性物质相比其它组分含有更多的芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物类物质.而在饮用水消毒副产物的研究中发现芳香族氨基酸和溶解性微生物代谢产物都是重要的消毒副产物前体物^[13,14],因此在污水消毒中 HOA 组分也值得关注.从组分 HON 和 HOB 产生的荧光峰中发现 Flu2 相对较强,表明这 2 种组分中主要含有色氨酸类芳香族蛋白质.

由于污水生物处理出水 and 地表水中腐殖质类物质的来源和性质存在一定差异,研究采用荧光指数 (fluorescence index, f450/500)^[4,15] 可以在一定程度上表征 DOM 中腐殖质的来源.其中 f450/500 定义为激发光波长 $E_x = 370\text{ nm}$ 时,荧光发射光谱在 450 nm

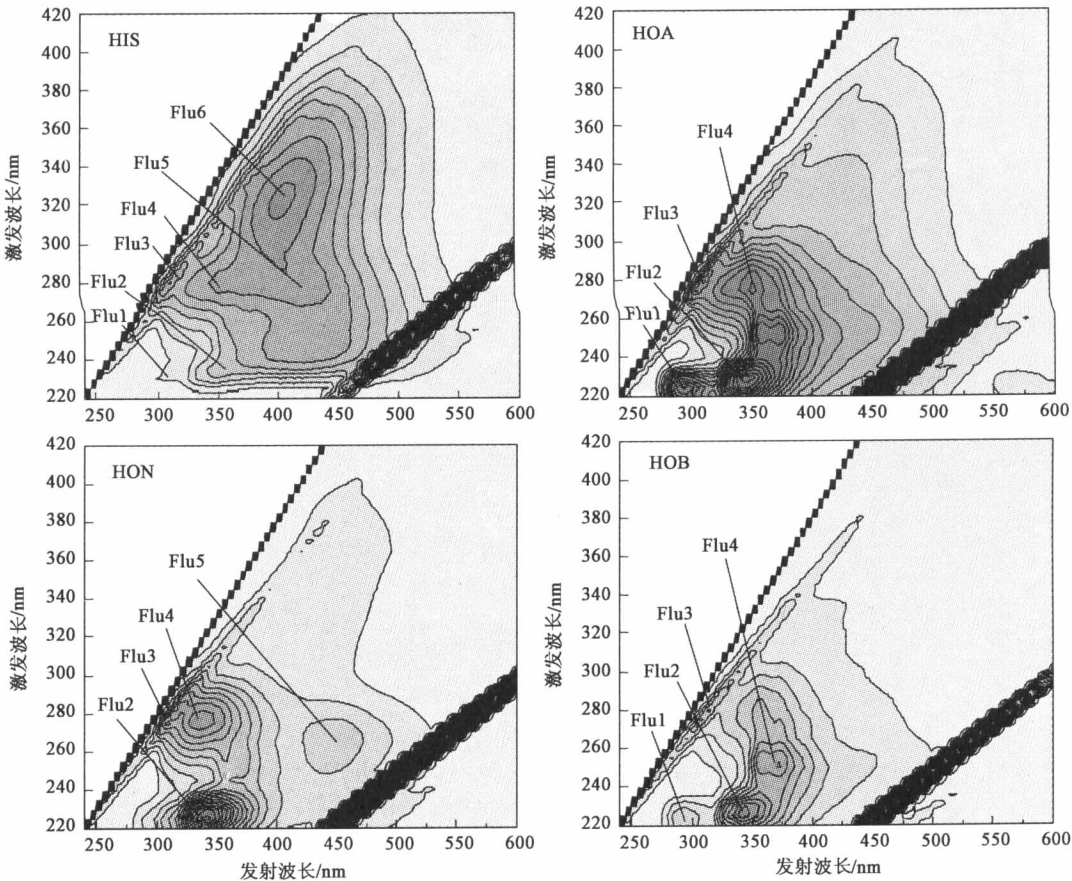


图 3 污水中溶解性有机物各组分的三维荧光光谱等高线
Fig.3 Contour map of four fractions of DOM in the wastewater sample

与 500 nm 处的强度比值.经计算得到污水水样中 HIS 和 HON 组分中 $f_{450/500}$ 值分别为 2.13 和 2.10. 根据 McKnight 等^[16] 提出,陆源 DOM 和生物来源 DOM 2 个端源的 $f_{450/500}$ 值分别约为 1.4 和 1.9.因此,可以推断出污水水样中亲水性物质和疏水中性物质中含有腐殖质主要为生物源物质.而且,饮用水研究中指出荧光指数 $f_{450/500}$ 与富里酸芳香性之间具有负相关关系^[15],较高的 $f_{450/500}$ 值揭示了腐殖类物质芳香性比较弱,含有的苯环结构较少.由于 DOM 中带苯环结构的物质易同消毒剂发生反应生成副产物,所以污水中的腐殖质在消毒过程中的表现很可能不同于以地表水为水源的饮用水.

2.3 污水各组分的氯消毒副产物生成潜能

通过考察污水及其分离后组分的消毒副产物生成潜能,研究了污水中溶解性有机物树脂分离组分与氯的反应活性,结果如图 4 和 5 所示.可以看出,污水及其 DOM 组分氯消毒生成的三卤甲烷 (THMs) 主要为三氯甲烷和二溴一氯甲烷.亲水性物质 HIS 的三卤甲烷生成潜能 (THMFP) 为 $630.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占

污水 THMFP 的 73.7%,是污水 DOM 组分中的主要三卤甲烷前体物,且其中三氯甲烷占生成三卤甲烷的 95.6%,其它组分 (HOA、HOB 和 HON) 在氯消毒后未能检出 THMs.污水及其 DOM 组分氯消毒生成的卤乙酸 (HAAs) 有二氯乙酸、溴氯乙酸、三氯乙酸和二溴一氯乙酸,其中以二氯乙酸为主要产物.亲水性物质 HIS 和疏水酸性物质 HOA 的卤乙酸生成潜能 (HAAFP) 分别为 $644.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $123.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 且在 HIS 和 HOA 中二氯乙酸分别占相应组分生成 HAAs 的 77% 和 69.8%.可见, HIS 占卤乙酸前体物的绝大部分, HOA 其次, HON 和 HOB 在氯消毒后则产生了少量的卤乙酸.

根据上述结果,可以认为 HIS 和 HOA 是污水氯消毒副产物 THMs 和 HAAs 的主要前体物质,这与已有文献报道结果近似^[17],也与二者均具有较高的 SUVA 值 (表 1) 相符. HIS 在氯消毒过程中生成大量的 THMs 和 HAAs, 可能是因为污水中生物源的腐殖质、芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物类物质是氯消毒副产物的主要前体物.尽管组分 HOA 中含

有大量芳香族物质,但从图4和图5看出,HOA生成的THMFP和HAAFP均小于HIS,这与HOA中含有大量含氮的有机物(如酪氨酸等),在氯消毒过程中可能生成其它含氮卤代物有关.也有研究者指出,部分的疏水性物质在低氯剂量下可转变成亲水酸性物质和亲水中性物质,而在高氯投加量下发现生成产物中几乎是以亲水中性物质为主,因此推断亲水酸性物质和亲水中性物质分别是疏水性有机物转变成亲水性物质的中间产物和最终产物.疏水性有机物会因为氧化剂的使用而转变成亲水物质,虽然降低了疏水性有机物的部分,但是却转变成不易去除的亲水性物质^[18].

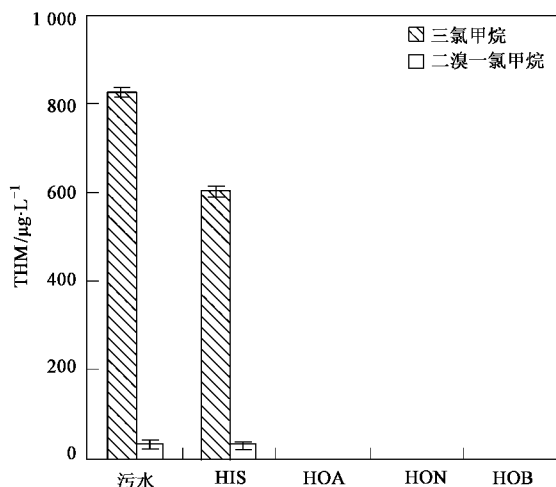


图4 污水及其各组分的三卤甲烷生成潜能

Fig.4 Trihalomethane formation potential of the wastewater sample and its four fractions

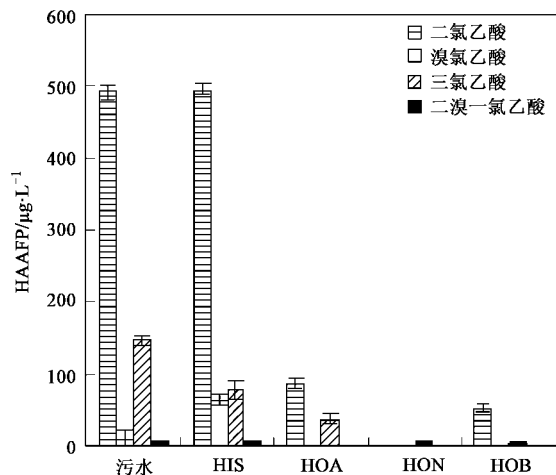


图5 污水及其各组分的卤乙酸生成潜能

Fig.5 Haloacetic acids formation potential of the wastewater sample and its four fractions

3 结论

(1) 城市污水二级出水中亲水性物质和疏水性物质占原水DOC的60%以上,且有较高的比紫外吸收值.

(2) 在污水DOM组分中亲水性物质相对其它组分含有较多的生物源腐殖质类物质,疏水性物质相比其它组分含有更多的芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物类物质.而在疏水中性物质和疏水碱性物质中主要含有色氨酸类芳香族蛋白质.

(3) 城市污水二级出水三卤甲烷和卤乙酸生成能与SUVA,生物源腐殖质类物质以及芳香族蛋白质类物质的含量呈正相关.亲水物质和疏水酸是氯消毒副产物的主要前体物.

参考文献:

- [1] Sadiq R, Rodriguez M J. Fuzzy synthetic evaluation of disinfection by-products-a risk-based indexing system [J]. J Environ Manage, 2004, 73 (1): 1-13.
- [2] Panyapinyop B, Marhaba T F, Kanokkantarapong V, et al. Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water [J]. J Hazard Mater, 2005, 120 (1-3): 229-236.
- [3] Kanokkantarapong V, Marhaba T F, Pavasant P, et al. Characterization of haloacetic acid precursors in sourcewater [J]. J Environ Manage, 2006, 80 (3): 214-221.
- [4] 王丽莎, 胡洪营, 滕江幸. 污水氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物变化的三维荧光光谱解析 [J]. 环境科学, 2007, 28 (7): 1524-1528.
- [5] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems [J]. Water Res, 1999, 33 (14): 3063-3082.
- [6] Munch D J, Cohen A L. Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticide/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron capture detection [S]. Revision 1.0, 1999, USEPA.
- [7] Domino M M, Pepich B V, Munch D J, et al. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection [S]. Revision 1.0, July 2003, USEPA815-B-03-002.
- [8] Wang L S, Hu H Y, Wang C. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (1): 160-165.
- [9] Huang W J, Yeh H H. The effect of organic characteristics and bromide on disinfection by-products formation by chlorination [J]. J Environ Sci Health, 1997, A32 (8): 2311-2336.
- [10] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 32-34.

- [11] Korshin G V, Kumke M U, Li C W, *et al.* Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33** (8): 1207-1212.
- [12] 罗晓鸿, 曹莉莉, 王占生. 绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究 [J]. 环境科学, 1997, **18** (3): 12-16.
- [13] Trehly M L, Yost R A, Miles C J. Chlorination byproducts of aminoacids in natural waters [J]. Environ Sci Technol, 1986, **20** (11): 1117-1122.
- [14] Rittmann B E, Bae W, Namkung E, *et al.* A critical evaluation of microbial product formation in biological processes [J]. Water Sci Technol, 1987, **19** (7): 517-528.
- [15] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, *et al.* Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36** (15): 3217-3223.
- [16] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity [J]. Limnol Oceanogr, 2001, **46** (1): 38-48.
- [17] Chang E E, Chiang P C, Ko Y W, *et al.* Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products [J]. Chemosphere, 2001, **44** (5): 1231-1236.
- [18] Kitis M, Karanfil T, Kilduff J E, *et al.* The reactivity of natural organic matter to disinfection byproducts formation and its relation to specific ultraviolet absorbance [J]. Water Sci Technol, 2001, **43** (2): 9-16.