

污水水质对消毒产生急性毒性的影响

魏杰¹, 胡洪营², 王丽莎², 宁大亮², 魏东斌²

(1. 深圳市城市规划设计研究院, 广东 深圳 518031; 2. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 利用发光细菌法考察了氯化/脱氯消毒过程中污水水质对消毒产生急性毒性的影响。研究发现,为准确客观地作出评价,首先应将不同加氯方式分开考虑;作为有毒副产物前体有机物的表征指标,UV₂₅₄优于DOC,而DOC又优于COD;UV₂₅₄值与有毒副产物前体物数量具有较好的相关性;在温度为20℃、消毒时间为30 min、pH值为7.0的标准消毒条件下,当有效氯投量为10和50 mg/L时,可以预测出峰点前加氯消毒后污水急性毒性增量(以Zn²⁺浓度表示)。

关键词: 污水水质; 氯化消毒; 急性毒性

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2004)12-0017-04

Effect of Wastewater Characteristics on Acute Toxicity Incurred by Disinfection

WEI Jie¹, HU Hong-ying², WANG Li-sha², NING Da-liang²,
WEI Dong-bin²

(1. Urban Planning and Design Institute of Shenzhen, Shenzhen 518031, China; 2. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Photo-bacteria bioassay was used to study the effect of wastewater characteristics on acute toxicity of disinfected wastewater during chlorination/dechlorination. It is found that consideration shall be given respectively to different chlorine addition method to make accurate and objective evaluation. As the characteristic index for expressing the precursors of toxic by-products, UV₂₅₄ is superior to DOC, and DOC is superior to COD; UV₂₅₄ is in good correlation with the quantity of precursors of toxic by-products. Under the standard disinfection conditions, i. e., temperature of 20℃, disinfection time of 30 min, and pH of 7.0, when the dosage of available chlorine is 10 mg/L and 50 mg/L, the acute toxicity increment (expressed as Zn²⁺ concentration) of disinfected wastewater can be predicted.

Key words: wastewater characteristics; chlorination disinfection; acute toxicity

1 试验材料与方法

1.1 水样

选取北京和天津的主要7个污水处理厂、1个

中水公司和两个中水再生利用示范工程的11种水样为研究对象,取水季节主要为秋冬两季(2003年),水样取回后于4℃下黑暗保存,并在24 h内进

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20277025); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999045711); 教育部留学回国人员科研启动资金资助项目

行消毒试验。

11种水样的基本情况如表1所示。

表1 试验用水样的基本情况

Tab. 1 Characteristics of water sample

水样编号	水样来源	主要处理工艺	取样时间	NH ₃ -N(mg/L)	COD(mg/L)	DOC(mg/L)	UV ₂₅₄ (m ⁻¹)	SUVA[L/(m·mg)]
BJ1	二沉池出水	活性污泥法	10月	44.68	30.1	15.43	16.60	1.076
BJ2	二沉池出水	活性污泥法	11月	8.02	66.6	17.60	13.32	0.756
BJ3	二沉池出水	活性污泥法	11月	23.83	41.7	15.60	13.31	0.840
BJ4	二沉池出水	活性污泥法	12月	32.87	36.1	5.26	8.86	1.684
BJ5	二沉池出水	活性污泥法	12月	0.41	30.9	6.38	10.60	1.661
BJ6	MBR上清液	膜生物反应器	11月	32.53	59.9	22.14	15.90	0.718
BJ7	MBR出水	膜生物反应器	11月	30.41	11.7	6.76	12.40	1.834
BJ8	MBR上清液	膜生物反应器	12月	0.12	10.1	3.91	3.23	0.826
II1	二沉池出水	活性污泥法	9月	38.71	28.6	14.78	12.60	0.853
II2	二沉池出水	活性污泥法	10月	16.03	30.1	10.80	14.90	1.380
II3	CMF出水	活性污泥法 CMF	9月	31.89	20.4	13.83	11.11	0.803

1.2 氯消毒剂和脱氯剂

氯消毒剂采用次氯酸钠(分析纯)溶液,使用前将其稀释成有效氯含量分别为10、1和0.1 g/L的储备液,并置于暗处4℃下保存,每次试验前测定有效氯含量后立即使用。

脱氯剂采用亚硫酸钠(分析纯),使用前配制成浓度分别为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} mol/L的溶液,当天配制当天使用。

1.3 污水消毒试验

首先调节水样pH值为7,然后取一系列600 mL具塞玻璃瓶(瓶塞内具四氟乙烯膜),往瓶中加入pH=7的缓冲溶液(氢氧化钠浓度为11.7 g/L,磷酸二氢钾浓度为68.1 g/L)12.5 mL和污水约577 mL。按设计有效氯投量投加一定量的次氯酸钠储备液后于20℃恒温培养箱避光静置30 min,然后测定总余氯和游离性余氯含量。按亚硫酸钠微过量原则(过量的亚硫酸钠不超过 2×10^{-3} mmol/L)投加亚硫酸钠溶液以消除余氯^[1],最后在24 h内测定消毒前后水样的各水质指标。

研究中选择的有效氯投量分别为10和50 mg/L,其中10 mg/L为二级出水消毒的参考有效氯投量,50 mg/L为非常时期(如“SARS”时期)污水消毒的参考有效氯投量。

1.4 分析测试方法

有关水质指标的测定均参照《水质分析方法国家标准汇编》^[2],其中pH:pH电极法;总氯:HI93711型游离氯、总氯离子浓度比色计;急性毒性:发光细

菌法,并以参比毒物Zn²⁺的浓度来表征。

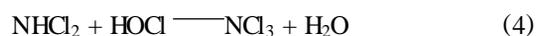
2 结果与讨论

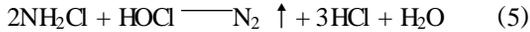
2.1 水质指标与加氯方式

为确定污水水质与消毒后污水生物毒性的关系,考察了COD、DOC、UV₂₅₄及SUVA(Specific Ultraviolet Absorbance)四个指标,其中COD为常规水质指标,它反映了水样中还原性有机物的总量;DOC是国内外消毒生态安全研究中的重点考察项目,它是水样中溶解性有机物的总量;UV₂₅₄反映的是腐殖质类有机物以及含C=C双键和C=O双键的芳香族化合物的多少,这些物质一直被认为可能是饮用水中有毒副产物前体物的重要组成部分;SUVA为UV₂₅₄与DOC的比值,主要反映了腐殖质类大分子物质和芳香族化合物在溶解性有机物中的丰度。

由表1可知,水样的有机物含量稳定在一个较低的水平,腐殖质类大分子物质和芳香族化合物在溶解性有机物中的丰度也较为稳定;氨氮含量则随处理工艺和运行工况的不同而出现了较大幅度的变化,大多数(>70%)污水处理厂的出水氨氮值维持在一个较高的水平(>10 mg/L)。

当污水中含有一定量的氨氮时有效氯会优先与氨氮发生以下反应,并且根据氯氮比生成不同形态的化合态余氯或将氨氮氧化成氮气。





通常情况下,若投氯量保持不变,当氯氮质量比 < 5 时投加的氯量在需氯量曲线的峰点之前,余氯主要以化合态余氯形式存在,并未因与氨氮的直接反应而消耗有效氯,这种加氯方式称为峰点前加氯;当氯氮质量比 > 8.3 时投加的氯量在需氯量曲线的折点之后,余氯主要以游离态余氯形式存在,一部分有效氯因氧化氨氮而被消耗掉,余氯则随着氯氮比的增大而增大,这种加氯方式称为折点后加氯;当 5

氯氮质量比 8.3 时投加的氯量在需氯量曲线的峰点之后折点之前,这时余氯也主要以化合态余氯形式存在,但有一部分有效氯因将氨氮氧化为氮气而被消耗掉,而且余氯随着氯氮比的增大而减小,这种加氯方式称为峰点后折点前加氯,由于不经济,在实际消毒中一般不采用^[3]。

对于大多数污水处理厂来说,采用常规剂量消毒时主要是峰点前加氯。试验中接近 80% 的水样的加氯方式为峰点前加氯(见表 2)。

表 2 消毒前后水样的毒性变化

Tab. 2 Variation of toxicity

水样编号	投氯量为 10 mg/L					投氯量为 50 mg/L				
	氯氮质量比	加氯方式	消毒前毒性 (mg/L)	消毒后毒性 (mg/L)	毒性增量 (mg/L)	氯氮质量比	加氯方式	消毒前毒性 (mg/L)	消毒后毒性 (mg/L)	毒性增量 (mg/L)
BI1	0.22	峰	0.650	0.930	0.280	1.12	峰	0.650	2.550	1.900
BI2	1.25	峰	0.400	1.587	1.187	6.24	中	0.400	3.912	3.512
BI3	0.42	峰	0.419	0.775	0.357	2.10	峰	0.419	2.939	2.520
BI4	0.30	峰	0.470	0.526	0.056	1.52	峰	0.480	2.410	1.930
BI5	25	折	0.470	1.398	0.928	125	折	0.470	2.169	1.699
BI6	0.31	峰	0.348	0.741	0.394	1.54	峰	0.348	2.917	2.569
BI7	0.33	峰	0.459	0.732	0.273	1.64	峰	0.459	2.660	2.201
BI8	82	折	0.590	2.540	1.950					
II1	0.26	峰	0.333	0.583	0.250					
II2	0.62	峰	0.560	1.150	0.590	3.12	峰	0.560	4.310	3.750
II3	0.31	峰	0.323	0.602	0.279					

注: 1. “峰”表示峰点前,“折”表示折点后,“中”表示峰点后折点前;
2. 急性毒性水平选用 Zn^{2+} 浓度来表征, Zn^{2+} 的半抑制浓度为 1.46 mg/L。

2.2 水质与消毒后污水急性毒性的关系

由投加有效氯后污水急性毒性的增强途径可知^[4],有效氯与有毒副产物前体物反应生成有毒副产物是消毒后污水毒性增强的原因所在。这样,在一定的消毒条件下氨氮与有毒副产物前体物共同决定了有毒副产物的生成量,因此单纯考虑前体有机物表征指标并不能完全反映污水水质与消毒后污水急性毒性的定量关系。为此,单独将各水样的 COD、DOC、UV₂₅₄、SUVA 等指标与消毒后污水的急性毒性增量(A)进行了线性拟合,但发现各拟合直线的线性相关系数的最大值仅为 0.6 左右,相关性很差。

在此基础上笔者又对前体有机物表征指标和氨氮的比值与消毒后水样的急性毒性增量进行了线性拟合,结果表明,各拟合直线的线性相关系数也不尽人意,尤其是当有效氯投量为 50 mg/L 时,最大的线性相关系数也不超过 0.45。

仔细分析氨氮对有效氯的影响途径后不难发

现,如加氯方式不同则氨氮对有效氯的影响也存在较大差异。当加氯方式为峰点前加氯时,氨氮与有效氯的反应主要遵照式(2)、(3),水样中的氨氮并没有消耗掉有效氯,只是形成了反应活性较低的化合态氯,从而抑制了有效氯的活性;当加氯方式为折点后加氯时,氨氮与有效氯的反应主要遵照式(5),氨氮的主要作用就是消耗游离氯,让其产生一个净减少量,水样中起消毒作用的还是反应能力很强的游离氯;当加氯方式为峰点后折点前加氯时,氨氮与有效氯的反应包括了式(2)、(3)、(5),而且在有效氯投量一定的情况下,氨氮浓度越高则式(5)的反应程度就越低,这样有效氯的消耗就越少,对有毒副产物产生的抑制作用也就越小。

由此可见,要准确、客观地评价污水水质对消毒后污水急性毒性的影响就应当将不同加氯方式分开考虑。从试验所取水样来看基本上都是峰点前加

氯,这也是目前大多数污水处理厂所采用的消毒方法,如果能确定峰点前加氯时的污水水质与消毒后污水急性毒性的定量关系则对于污水消毒实践将有重要的指导意义。

对峰点前加氯水样的水质指标和消毒后毒性增量进行线性拟合,结果表明,在综合考虑前体有机物表征指标与氨氮指标且细分加氯方式后,各拟合直线的线性相关系数(见表3)均有了不同程度的提高。假设COD、DOC和UV₂₅₄与氨氮指标的比值与毒性增量的线性相关系数分别为R₁、R₂和R₃,则由表

表3 主要水质指标与毒性增量线性拟合的相关系数

Tab. 3 Correlative coefficient between some main water quality indexes and toxicity increment

拟合项目	A—COD	A—DOC	A—UV ₂₅₄	A—SUVA	A—COD/NH ₃ -N	A—DOC/NH ₃ -N	A—UV ₂₅₄ /NH ₃ -N	A—SUVA/NH ₃ -N
10 mg/L	0.611	0.423	0.308	0.384	0.657	0.968	0.984	0.702
50 mg/L	0.014	0.314	0.126	0.129	0.566	0.723	0.982	0.566

注:投氯量为10、50 mg/L时的样本数分别为9和6。

UV₂₅₄/NH₃-N值(记作x)与消毒后水样急性毒性增量的关系见图1。

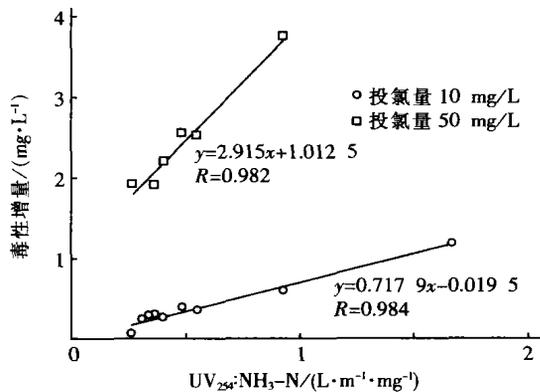


图1 UV₂₅₄/NH₃-N与毒性增量的关系

Fig. 1 Relationship between UV₂₅₄/NH₃-N and toxicity increment

由图1可知,在温度为20、消毒时间为30 min、pH值为7.0的标准消毒条件下,当有效氯投量为10和50 mg/L时急性毒性增量的预测公式分别为: $y = 0.7179x - 0.0195$, $y = 2.915x + 1.0125$ 。

3 结论

为考察污水水质对消毒产生急性毒性的影响,需将各种不同加氯方式分开考虑。

作为有毒副产物前体有机物的表征指标,UV₂₅₄优于DOC,而DOC又优于COD,UV₂₅₄值与有

毒副产物前体物数量具有较好的相关关系。3可知,无论有效氯投量是10 mg/L还是50 mg/L均有 $R_3 > R_2 > R_1$,可见作为有毒副产物前体有机物的表征指标,UV₂₅₄优于DOC,而DOC又优于COD。其原因可能是:在峰点前加氯时氨氮对有效氯活性的抑制关系可能较为简单,而UV₂₅₄值与水样中有毒副产物前体物的数量具有较好的相关关系,同时化合态氯由于氧化能力不强而使得生成的消毒副产物的种类和结构较为简单,会产生比较明显的反应—剂量关系,从而使得UV₂₅₄/NH₃-N值与消毒后水样的急性毒性增量表现出较为简单的线性关系。

毒副产物前体物数量具有较好的相关关系。

在温度为20、消毒时间为30 min、pH值为7.0的标准消毒条件下,当有效氯投量分别为10 mg/L和50 mg/L时,相应急性毒性增量的预测公式为: $y = 0.7179x - 0.0195$, $y = 2.915x + 1.0125$ 。

参考文献:

- [1] 魏杰,王丽莎,宁大亮,等.脱氯对降低污水致生物毒性的作用[J].中国给水排水,2004,20(4):16-19.
- [2] 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.
- [3] 许保玖,安鼎年.给水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1992.
- [4] 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.
- [5] Muela A, Santorum P, Arana I, et al. Discharge of disinfected wastewater in recipient aquatic systems: fate of allochthonous bacterial and autochthonous protozoa populations[J]. Journal of Applied Microbiology, 1998, 85(2): 263-270.

作者简介:魏杰(1979-),男,福建三明人,硕士研究生,研究方向为污水再生利用。

电话:(010)62775447

E-mail: weijie97@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2004-06-26