

赵风云, 孙根行, 吴乾元, 等. 2010. 厌氧-缺氧-好氧处理出水中溶解性有机物组分的特征分析 [J]. 环境科学学报, 30 (6): 1144 - 1148

Zhao F Y, Sun G X, Wu Q Y, et al. 2010. Characterization of dissolved organic matter in the effluent of an anaerobic-anoxic-aerobic process of a wastewater treatment plant [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30 (6): 1144 - 1148

厌氧-缺氧-好氧处理出水中溶解性有机物组分的特征分析

赵风云^{1,2}, 孙根行¹, 吴乾元², 胡洪营^{2,*}

1. 陕西科技大学资源与环境学院, 西安 710021

2. 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

收稿日期: 2009-10-07 修回日期: 2009-12-12 录用日期: 2010-03-16

摘要:本研究利用 XAD-8 大孔树脂对某城市污水处理厂的厌氧-缺氧-好氧 (A²O) 工艺出水中的溶解性有机物进行了组分分离, 分析了各组分的溶解性有机碳 (Dissolved organic carbon, DOC)、紫外-可见光谱和遗传毒性。结果表明, 污水中亲水性物质和疏水酸性物质的 DOC 含量分别占总 DOC 含量的 65% 和 24%。亲水性物质组分中的芳香族化合物含量显著高于其它组分, 但是单位质量的亲水性物质、疏水酸性物质和疏水碱性物质中的芳香族化合物含量相近。污水具有一定的遗传毒性, 主要遗传毒性物质为亲水性物质和疏水酸性物质, 而疏水碱性物质和疏水中性物质则未检出遗传毒性。

关键词:城市污水; 溶解性有机物; 紫外-可见光谱分析; 遗传毒性

文章编号: 0253-2468 (2010) 06-1144-05

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Characterization of dissolved organic matter in the effluent of an anaerobic-anoxic-aerobic process of a wastewater treatment plant

ZHAO Fengyun^{1,2}, SUN Genxing¹, WU Qianyan², HU Hongying^{2,*}

1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021

2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 7 October 2009;

received in revised form 12 December 2009;

accepted 16 March 2010

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) in the effluent of an anaerobic-anoxic-aerobic (A²O) process of a municipal wastewater treatment plant was fractionated into four different fractions using adsorption resins. Thereafter, the dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet-visible (UV) spectroscopy and genotoxicity of each fraction were determined. The DOC values of the hydrophilic substrates (HIS) and the hydrophobic acids (HOA) showed these were the main fractions of DOM, comprising 65% and 24% of the total sample. UV spectroscopy indicated that HIS contained the most aromatic compounds among the DOM fractions. However, the specific UV absorbance (SUVA) value of HIS was similar to those of HOA and hydrophobic bases (HOB), suggesting that the aromatic chemicals divided by the DOC concentration in the fractions were at a similar level. The wastewater exhibited genotoxicity and HIS and HOA made the main contributions to the genotoxicity of the total sample.

Keywords: municipal wastewater; dissolved organic matter; ultraviolet-visible spectroscopy analysis; genotoxicity

1 引言 (Introduction)

城市污水二级处理出水中含有大量的溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM), 该溶解性有机物中含有一定的微量有毒物质 (Wei et al ,

2006). 此外, 腐殖质等部分溶解性有机物在消毒过程中可产生对人体有害的消毒副产物 (Sadiq et al , 2004). 一部分二级处理出水会直接排入河体, 例如, 北京高碑店湖便以高碑店污水厂二级处理出水作为补给水. 西班牙 MasNou 高尔夫球场从 1989 年

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (No 50825801); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No 2008AA062502)

Supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No 50825801) and the National High-Tech R&D Program of China (No 2008AA062502)

作者简介: 赵风云 (1985—), 女, E-mail: cauchy1207@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

Biography: ZHAO Fengyun (1985—), female, E-mail: cauchy1207@163.com; * Corresponding author, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

9月开始使用消毒后的二级处理水进行灌溉 (Mujeriego *et al* , 1991). 二级出水在利用过程中, 便会与生态系统中的生物接触. 此时, 水中溶解性有机物, 特别是微量有毒物质很可能会威胁生物的正常生存与繁衍, 从而引起生态安全负面效应. 因此, 有必要对污水中溶解性有机物的组成进行精细化解析.

20世纪 70年代初, 国外出现了 DOM 化学特性研究的新方法——树脂吸附分级法 (Mehmet *et al* , 2002; Tone *et al* , 2005), 利用不同化学性质的有机物在不同树脂上的特异性吸附, 结合特定实验方法, 将化学性质相似的有机物进行分级或分离. 国内则于 20世纪 90年代开始了对水源水初步的研究工作 (Tao *et al* , 1993), 但对于污水的研究较少.

为了深入了解污水中 DOM, 本研究采用 XAD-8 大孔树脂吸附分离技术, 以北京市某长期运行稳定污水处理厂厌氧 缺氧 好氧 (A^2O) 工艺处理出水为研究对象, 对其进行分级分离, 运用紫外-可见光谱分析及毒性测试等手段, 系统解析了 DOM 各有机组分的组成分布、芳香化程度及毒性分布, 为污水的再生利用提供理论依据及安全保障.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 水样的采集及水质指标的测定

水样取自北京市某污水处理厂 A^2O 工艺处理出水, 取样后立即经中速定性滤纸过滤, 并于 24h 内测定水质指标, 水样 pH 值调至 2 左右储存于 4℃ 冰箱中.

水质指标的测定均参照文献 (Hu *et al* , 2002; 中国标准出版社第二编辑室, 1996). pH 值的测定采用标准电极法. 氨氮 (NH_4^+-N) 的测定采用纳氏试剂比色法. 溶解性有机碳 (DOC) 的测定采用 TOC-5000A (Shimadzu) 型总有机碳分析仪. 254nm 处紫外吸收值 (UV_{254}) 和紫外-可见光谱的测定采用 UV-2401 (Shimadzu) 型紫外-可见分光光度计.

2.2 组分分离

采用树脂吸附分离 (Mehmet *et al* , 2002; Tone *et al* , 2005) 将污水中的有机物分为亲水性物质 (hydrophilic substances, H_{IS})、疏水酸性物质 (hydrophobic acids, HOA)、疏水碱性物质 (hydrophobic bases, HOB)、疏水中性物质 (hydrophobic neutrals, HON) 4 个组分. 其中树脂孔径 9nm, 粒度 20~60 目;

玻璃层析柱 (上海沪西分析仪器厂) 内径 1.6cm, 长度 20cm, 树脂使用前先经过 6d 甲醇和二氯甲烷索氏提取, 然后再经过 3d $0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH 清洗, 经测定清洗液中无溶解性有机物和遗传毒性物质为止. 组分分离的具体方法为: 将 5L 过滤后的污水调 pH 至 7.0 ± 0.2 , 以 $10mL \cdot min^{-1}$ 的流速通过 XAD-8 大孔吸附树脂, 然后用 200mL ($0.1mol \cdot L^{-1}$) 的 HCl 反淋洗树脂柱, 再用 100mL 高纯水反淋洗树脂柱得到疏水碱性物质, 然后把储备水样用浓 HCl 调节 pH 至 2.0 ± 0.1 并以 $10mL \cdot min^{-1}$ 的流速通过树脂柱得到亲水性物质, 用 200mL ($0.1mol \cdot L^{-1}$) NaOH 反淋洗树脂柱, 再用 100mL 高纯水反淋洗树脂柱得疏水酸性物质, 最后用 200mL 甲醇反复淋洗树脂柱得到组分为疏水中性物质. 使用时用高纯水将各组分定容至 5L, 并用 HCl 或 NaOH 溶液将 pH 调至 7.0 ± 0.2 之后分别测定各组分的 DOC、紫外-可见光谱和遗传毒性.

2.3 *Umu* 遗传毒性测试

水样前处理参照文献 (US EPA, 1995; Wang *et al* , 2007). 取水样 250mL, 用 $2mol \cdot L^{-1}$ 的 H_2SO_4 调节其 pH 值至 2.0 ± 0.1 后通入装有 1g 聚苯乙烯树脂的固相萃取吸附柱. 聚苯乙烯树脂孔径 2~5nm, 粒度 100~200 目, 其对污水中有毒物质吸附效果要显著高于 C-18 树脂和 XAD-8 树脂. 该固相萃取柱在上样前先经 10mL 甲醇、10mL 丙酮和 20mL 高纯水活化. 水样以 $10mL \cdot min^{-1}$ 的流速全部通过固相萃取柱后, 用氮气吹干固相萃取柱, 采用 10mL 丙酮洗脱富集在树脂上的物质. 洗脱液在微弱的氮气流下吹干, 再溶于根据浓缩倍数确定后的二甲基亚砜 (DMSO) 中进行 *Umu* 试验.

Umu 试验方法参照文献 (ISO13829, 2000). 主要实验材料包括: 酶标仪 (BD-RAD Model 550), 鼠伤寒沙门氏菌 TA1535/p_{sk}1002 实验中未加入 S9 代谢活化剂, 以 4-NQO (4-硝基喹啉-N 氧化物) 为阳性对照, 样品的遗传毒性以与其毒性相当的 4-NQO 浓度表征, 单位为 $\mu g \cdot L^{-1}$.

3 结果 (Results)

3.1 污水水质

所取城市污水二级处理出水水质指标如表 1 所示. 出水水质达到国家一级 A 排放标准.

表 1 污水基本水质指标

Table 1 Basic water quality of the wastewater sample

pH	NH_4^+-N /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TP /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV_{254} / m^{-1}	DOC /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
7.1	0.52	23.6	21.0	4.9	18.6	7.4

3.2 污水及各组分 DOC的分布

DOC 常用于表征污水中的有机物总量 (Marhaba *et al* , 2000), 因此本研究考察污水水样中 DOM 各有机组分 DOC 分布情况 (图 1). 可以看出该污水中 DOC 含量为 $7.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 HIS 和 HOA 含量最高, 分别占总 DOC 的 65% 和 24%, 而 HOB 和 HON 的含量则不足 15%, 故 HIS 和 HOA 是该二沉出水中的主要有机组分. 这也与 Edzwald (1999) 和 Wang (2007) 所考察的水样各组分 DOC 的大小顺序基本一致, 张立卿等 (2009) 也说明 HIS 含有有机物较高.

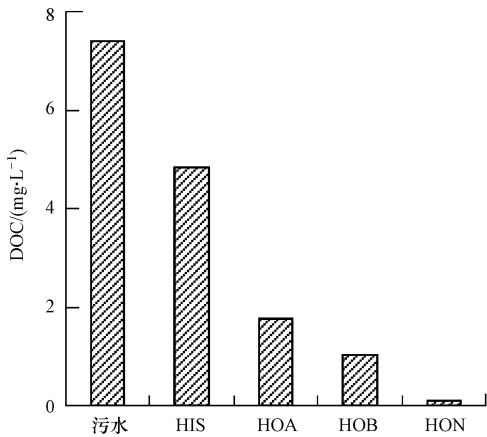


图 1 污水及各组分 DOC 的分布图

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

3.3 污水及各组分紫外-可见光谱吸收特性

紫外-可见光谱常用于表征污水中有机物的特性 (Chen *et al* , 1987), 污水及各组分紫外-可见光谱 (200 ~ 400nm) 如图 2 所示. 污水在 200 ~ 226nm 范围内出现吸收带, 而在大于 226nm 范围内, 吸光度随着波长的增加而减小. Buffle (1990) 和 Korshin (1999) 研究表明水样 200 ~ 226nm 内的强吸收峰主要由无机物引起, 这说明该污水中有机物的吸光度值较低. 而各组分的紫外-可见光谱发现, HIS 在 200 ~ 226nm 范围内出现很强的吸收峰, 而 HOA、HOB、HON 则没有吸收峰, 这是因为无机物不能被 XAD-8 树脂吸附, 从而留在 HIS 中.

UV_{254} 反映的是腐殖质类大分子有机物以及含

C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物的含量 (Tezcanli *et al* , 2003). 该污水水样的 UV_{254} 值为 18.6 m^{-1} , 一般污水的 UV_{254} 值在 $3 \sim 26\text{ m}^{-1}$ 之间 (Stuart *et al* , 2009; Buchanan *et al* , 2005), 说明该污水水样具有较多非饱和构造的芳香族化合物. 在各组分中 HIS 的 UV_{254} 值为 7.7 m^{-1} , 占总 UV_{254} 的 41.4%, HOA、HOB、HON 的 UV_{254} 值均较低, 这说明 HIS 组分与其它组分相比含有较高浓度的芳香族化合物, 这与 Wang (2007) 所研究活性污泥法及膜处理水样中 HIS 的 UV_{254} 较高相一致, 而且也与本研究中 HIS 含有较高浓度的溶解性有机碳相吻合, 可以推测污水中 UV_{254} 与 DOC 之间存在一定相关性.

Wang (2007) 采用三维荧光光谱对污水中各组分有机物组成进行了解析. 发现污水中 HIS 富含腐殖质类物质, 而 HOA、HON 则含芳香族蛋白质类物质. 可以推测本样品中 HIS 富含腐殖质类物质, 但具体组成还需要三维荧光、质谱等手段进一步分析.

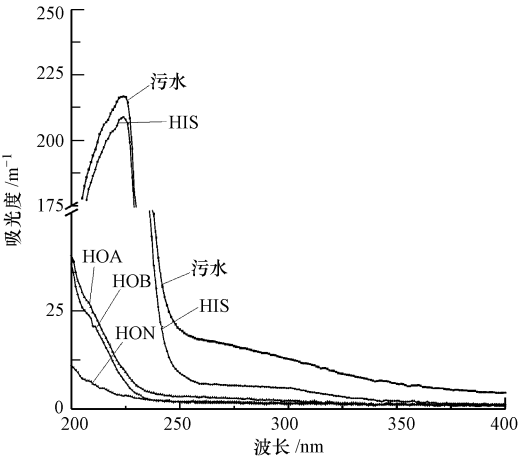


图 2 污水及各组分的紫外-可见吸收光谱图

Fig 2 Ultraviolet-visible spectra of the wastewater sample and its four fractions

单位溶解性有机碳的紫外吸收值 ($\text{UV}_{254}/\text{DOC}$) 即 SUVA , 常用于表征水中有机物的芳香构造化程度, 简称芳香度 (Lee *et al* , 2008). 污水及各组分 DOM 的 SUVA 如表 2 所示, 污水的 SUVA 约为 $2.5\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 一般污水处理厂污水的 SUVA 是 $1.6 \sim 3.6\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间 (Stuart *et al* , 2009;

Buchanan *et al* , 2005),有研究称高 SUVA 揭示了水中存在浓度较高的芳香族化合物 (Marhaba *et al* , 2000),这说明该污水中芳香构造化程度较大.在各组分中 HOA、HIS和 HOB的 SUVA相当,而 HON最小,这说明 HIS、HOA和 HOB单位有机物含有的芳香化合物比例相当,即含有芳香族物质或不饱和双键含量较高,HON中不饱和双键的含量相对较低.水样中 HIS虽然含有最多芳香族化合物,但其占总有机物含量比例则与 HOA、HOB相似.

表 2 污水与各组分 DOM 的 SUVA大小
Table 2 SUVA (UV₂₅₄/DOC) of the wastewater sample and its four fractions

SUVA / (L · mg ⁻¹ · m ⁻¹)				
污水	HIS	HOA	HOB	HON
2.5	1.6	1.8	1.6	0.1

3.4 污水及各组分遗传毒性的分布

为识别污水遗传毒性物质的类型,分别测试污水及各组分的遗传毒性(图 3),该水样的遗传毒性为 14.8 μg · L⁻¹,有研究(Wang *et al* , 2007)表明典型工艺二沉出水遗传毒性为 4.5 ~ 65 μg · L⁻¹,综合本研究结果及国内外研究可知一般二沉出水常具有一定的遗传毒性,这说明污水经生化处理后仍存在安全风险.在污水各组分中 HIS遗传毒性最高,占污水遗传毒性的 78%,HOA 其次,约占污水遗传毒性的 31%.而 HOB、HON则无明显毒性.这说明,污水中遗传毒性物质主要为亲水性物质和疏水酸性物质,该结论也与 Wang(2007)所研究结论相符合.可以发现 DOC较大的组分遗传毒性也相对较高,HOB和 HON的遗传毒性低于检测限,这与其 DOC含量较低相吻合.现有的固相萃取方法大部分要求

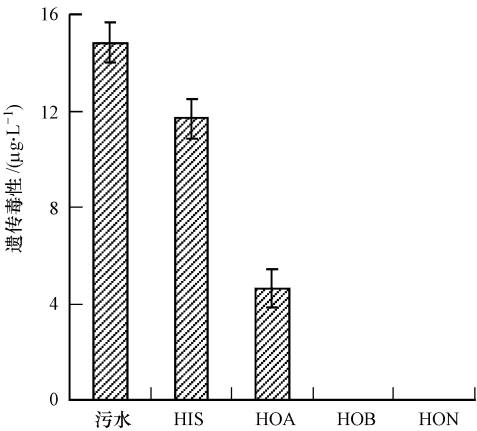


图 3 污水及各组分遗传毒性分布

Fig 3 Genotoxicity of the wastewater sample and its four fractions

将水样调节为酸性,但酸性条件下固相萃取柱对 HOB中的遗传毒性物质的吸附能力还有待进一步研究.

实验过程中发现 HIS在各组分中具有最高的遗传毒性,但含有的具体有毒有害物质还不是特别清楚,所以在今后的实验中还需要将亲水性物质进一步分离.另外 HOA中具有较高遗传毒性,也有必要对其毒性物质进行分离和鉴定.

各组分单位 DOC的遗传毒性的分布如图 4所示.其中,HOA和 HIS单位 DOC的遗传毒性最高,达到了 2.6 μg · mg⁻¹和 2.4 μg · mg⁻¹,这亦说明 HOA和 HIS中含有一些具有较高遗传毒性的物质.

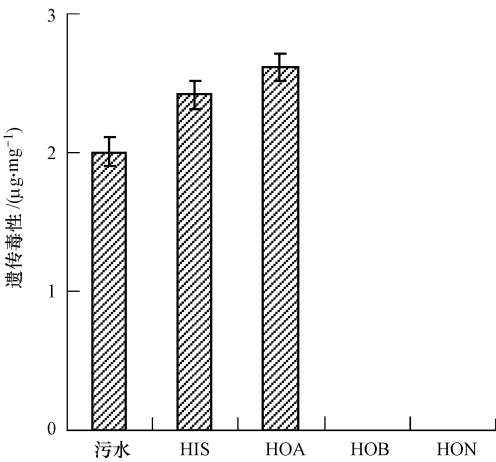


图 4 污水及各组分单位 DOC 的遗传毒性分布

Fig 4 Genotoxicity per DOC of the wastewater sample and its four fractions

4 结论 (Conclusions)

- 1) HIS和 HOA 是出水中的主要有机组分,其 DOC含量分别占总 DOC的 65%和 24%,而 HON和 HOB的有机物含量较低.
- 2) UV₂₅₄值表明 HIS中含有较多芳香族类化合物,污水中 UV₂₅₄与 DOC之间存在一定相关性;SUVA的测定结果表明,HIS、HOA和 HOB芳香构造化程度相当,HON最小.
- 3) HIS和 HOA中含有一些具有较高遗传毒性物质,其遗传毒性分别相当于出水总遗传毒性的 78%和 31%,HOB和 HON基本不具有遗传毒性.

责任作者简介:胡洪营 (1963—),男,教授,博士,博士生导师,主要研究方向包括再生水水质安全评价与保障技术、环境生物技术等, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

参考文献 (References):

- Buchanan W, Roddick F. 2005. Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water [J]. *Environmental Science and Technology*, 39 (12): 4647—4654
- Buffle J. 1990. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach* [M]. Chichester: Ellis Horwood Publishers 692
- 陈国珍, 黄贤智, 刘文远. 1987. 紫外-可见分光光度法 [M]. 北京: 原子能出版社. 11—25
- Chen G Z, Huang X Z, Liu W Y, *et al* 1987. Ultraviolet-visible spectrophotometric method [M]. Beijing: Atomic Energy Press 11—25 (in Chinese)
- Edzwald J K, Tobiasson J E. 1999. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. *Water Science and Technology*, 40 (4): 63—70
- 胡洪营, 魏东斌, 董春宏. 2002. 污/废水的水质安全性评价与管理 [J]. *环境保护*, 11: 37—38; 41
- Hu H Y, Wei D B, Dong C H. 2002. Assessment and management on water quality safety of sewage [J]. *Environmental Protection*, 11: 37—38; 41 (in Chinese)
- International Standard Organisation. 2000. *Water quality — Determination of the genotoxicity of water and wastewater using the umu-test*, 1th ed [S]. ISO 13829. Geneva, Switzerland 1—18
- Korshin G V, Kumke M U, Li C W, *et al* 1999. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances [J]. *Environmental Science and Technology*, 33 (8): 1207—1212
- Krasner S W, Westerhoff P, Chen B Y, *et al* 2009. Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 43 (8): 2911—2918
- Lee B H, Song W C, Manna B, *et al* 2008. Dissolved ozone flotation (DOF) - a promising technology in municipal wastewater treatment [J]. *Desalination*, 225 (1-3): 260—273
- Marhaba T F, Van D. 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 74 (3): 133—147
- Mehmet K, Tanju K, Andrew W, *et al* 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation [J]. *Water Research*, 36 (15): 3834—3848
- Mujeriego R, Sala L. 1991. Golf course irrigation with reclaimed wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 24 (9): 161—171
- Sadiq R, Rodriguez M J. 2004. Fuzzy synthetic evaluation of disinfection by-products - a risk-based indexing system [J]. *Environmental Management*, 73 (1): 1—13
- 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 2009. 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 [J]. *环境科学*, 30 (8): 2282—2287
- Sun Y X, Wu Q Y, Tian J, *et al* 2009. Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater [J]. *Environmental Science*, 30 (8): 2282—2287 (in Chinese)
- 陶澍, 邓宝山, 张朝生, 等. 1993. 引滦水中天然有机化合物的形态及紫外吸收特征 [J]. *环境科学*, 14 (1): 13—16
- Tao S, Deng B S, Zhang C S, *et al* 1993. Fractionation of TOC in water from Yinluan Channel [J]. *Environmental Science*, 14 (1): 13—16 (in Chinese)
- Tezcanli G G, Ince N H. 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dye stuff by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (4-5): 235—240
- Tone C G, Rolf D V, Lars E, *et al* 2005. Artefacts in XAD-8 NOM fractionation [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85 (6): 365—376
- US Environmental Protection Agency. 1995. Method 525. 2. Determination of organic compounds in drinking water by liquid solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry [R]. EPA Report No. 600/R-95-131. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, Ohio, USA
- Wang L S, Hu H Y, Wang C. 2007. Effect of ammonia nitrogen and dissolved organic matter fractions on the genotoxicity of wastewater effluent during chlorine disinfection [J]. *Environmental Science and Technology*, 41 (1): 160—165
- 魏群山, 王东升, 余剑锋, 等. 2006. 水体溶解性有机物的化学分级表征: 原理与方法 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 7 (10): 17—23
- Wei Q S, Wang D S, Yu J F, *et al* 2006. Mechanism and method for chemical fractionation of dissolved organic matter in water [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 7 (10): 17—23 (in Chinese)
- 张立卿, 王磊, 王旭东, 等. 2009. 城市污水二级出水有机物分子量分布和亲疏水特性对纳滤膜污染的影响 [J]. *环境科学学报*, 29 (1): 75—80
- Zhang L Q, Wang L, Wang X D, *et al* 2009. Effect of molecular weight distribution and hydrophobicity of wastewater effluent organic matter (EOM) on nanofiltration membrane fouling [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29 (1): 75—80 (in Chinese)
- 中国标准出版社第二编辑室. 1996. *水质分析方法国家标准汇编* [M]. 北京: 中国标准出版社
- China Standards Press of Second Editorial Office. 1996. *Compilation of national standards for water quality analysis methods* [M]. Beijing: China Standards Press (in Chinese)