

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

王丽莎¹, 胡洪营^{1*}, 藤江幸一²

(1. 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; 2. 日本丰桥技术科学大学生态工程系, 爱知县丰桥市, 日本)

摘要: 采用三维荧光光谱(3DEEM)技术对污水在氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物(DOM)的变化进行了初步解析. 结果表明, 与饮用水、地表水等不同, 生物处理出水含有较多的芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物, 且其中的腐殖质主要为生物源, 芳香性较弱. 在氯和二氧化氯消毒后, 污水 DOM 中的芳香族蛋白质和微生物代谢产物类物质的荧光峰发生蓝移, 即峰值的激发或发射波长减少了几个 nm, 这可能由芳香环结构的破坏引起; 而腐殖质类物质的荧光峰发生红移, 即峰值的激发或发射波长增加了几个到二十几个 nm, 此现象与地表水相反, 可能与腐殖质的来源不同有关. 与遗传毒性的变化类似, 氨氮对水样氯消毒后的荧光变化有明显影响, 但对二氧化氯消毒后的荧光变化无明显影响.

关键词: 三维荧光光谱; 污水再生利用; 氯消毒; 二氧化氯消毒; 遗传毒性; 氨氮

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1524-05

Characterization of the Change in DOM During Wastewater Chlorine and Chlorine Dioxide Disinfections by 3DEEM

WANG Li-sha¹, HU Hong-ying¹, Koichi Fujie²

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan)

Abstract: The change of DOM (dissolve organic matter) during wastewater chlorine and chlorine dioxide disinfections was characterized by 3DEEM (three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy) method. The results showed that the DOM in wastewater tested was quite different from drinking water and surface waters. It contained more aromatic proteins and soluble microbial products, and the humus were predominately microbially derived and had less aromatic moieties. After chlorine and chlorine dioxide disinfections, the excitation or emission wavelength of EEM (excitation emission matrix) peaks for aromatic proteins and soluble microbial products shifted to longer wavelength by several nanometers, which was probably caused by the decomposition of aromatic structure; while the excitation or emission wavelength of EEM peaks for humus shifted to shorter wavelength by several to more than twenty nanometers, which was different from surface waters, and this phenomenon was considered to be caused by their different resources. Similar to the change in genotoxicity, ammonia nitrogen significantly influenced the change in EEM during chlorine disinfection, but not during chlorine dioxide disinfection.

Key words: 3DEEM; wastewater reuse; chlorine disinfection; chlorine dioxide disinfection; genotoxicity; ammonia nitrogen

污水中的溶解性有机物(DOM)因其在消毒过程中能与消毒剂反应生成有毒有害副产物而受到人们的广泛关注. 准确掌握 DOM 的组成和性质对研究其在消毒过程中可能产生的生态风险具有重要意义. 目前人们普遍采用尺寸排除色谱、元素分析、核磁共振、气质/液质联用等技术研究 DOM 的组成, 但是这些方法往往需要对样品进行复杂的前处理, 且操作较为费时费力. 近年发展起来的三维荧光光谱(three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, 3DEEM)技术具有灵敏度高(10^{-9} 数量级)、用量少(1~2 mL)、不破坏样品结构和操作简单等优点, 而广泛用于表征海洋、河流、湖泊、土壤、洞

穴滴水等不同来源的 DOM^[1]. 目前, 3DEEM 技术已经用于饮用水和地表水的物质组成和变化分析中^[2~4], 但其在生物处理出水中的应用鲜见报道. 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加复杂, 因此采用 3DEEM 技术解析污水中的 DOM 及其在消毒过程中的变化对控制消毒副产物的生成, 保

收稿日期: 2006-07-25; 修订日期: 2006-11-10

基金项目: NFSC-JST 重大国际合作项目(20510076); 国家自然科学基金项目(20477021)

作者简介: 王丽莎(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水再生利用的安全性, E-mail: wls02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

证再生水的水质安全具有重要意义。

本研究采用 3DEEM 技术考察了污水氯和二氧化氯消毒过程中的荧光光谱变化,并结合污水消毒过程中遗传毒性的变化,探讨了 DOM 中可能产生生态风险的物质来源。

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 消毒

氯和二氧化氯消毒剂参照文献[5]中的方法获得。水样添加一定的 NH_4Cl 以获得不同的氨氮浓度并加入缓冲溶液后,投加 10 mg/L 的有效氯或 2 mg/L 的二氧化氯,20℃ 条件下反应 30 min。

1.3 水质指标的测定

水质指标的测定均参考文献[6]。pH 值的测定采用标准电极法。氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)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,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 UV-2401(SHIMADZU)型紫外/可见分光光度计。

1.4 三维荧光光谱分析

荧光光谱采用 HITACHI F-2500 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 umu 遗传毒性测试

水样的浓缩参照文献[5]中的方法进行。取消毒前后的水样 500 mL,调节 pH 值至 2.0 ± 0.1 后进入装有 1 g MCI GEL CHP20P 树脂的吸附柱,富集在树脂上的物质采用 4 mL 丙酮洗脱,洗脱液在微弱的氮气流下吹干,再溶于 2 mL 二甲亚砜(DMSO)中进行 umu 试验,每个样品设 3 个平行。

umu 试验方法参照文献[7]。主要试验材料包括:酶标仪(BIO-RAD Model 550);鼠伤寒沙门氏菌 TA1535/psk1002;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 $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水样中 DOM 的三维荧光光谱特征

对北京市某活性污泥处理厂二沉池出水进行多次测定,有代表性的三维荧光光谱等高线如图 1 所示,该水样的水质指标如表 1 所示。

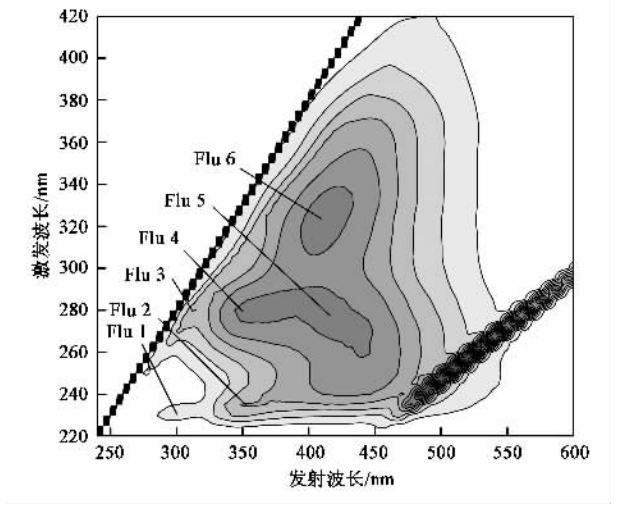


图 1 消毒前水样中 DOM 的三维荧光光谱等高线

Fig.1 Contour map of DOM in wastewater sample before disinfection

表 1 水样的水质特性

Table 1 Water characteristics of the wastewater sample used in this study

pH	COD /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /m ⁻¹
7.6	12.6	4.7	6.2	16.4

从图 1 可以看出,主要荧光峰有 Flu1 ~ Flu6 共 6 个。据报道^[8,9],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。

在饮用水、地表水的荧光光谱分析中,大部分文献指出,其中的芳香族蛋白质和微生物代谢产物类的荧光峰比腐殖质类物质的荧光峰弱很多^[2~4],而从本研究图 1 和表 2 的结果看,生物处理出水中芳香族蛋白质和微生物代谢产物的荧光峰的强度与腐殖质类物质的荧光峰的强度相当,表明芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物是生物处理出水的重要

表 2 水样消毒前后的荧光峰位置和强度

水样	Flu 1		Flu 2		Flu 3		Flu 4		Flu 5		Flu 6	
	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm	<i>E</i> _x / <i>E</i> _m	FI/nm
消毒前	230/300	264.8	235/354	820.8	280/314	805.2	280/355	1256	275/416	1 256	325/414	1 290
10 mg/L氯消毒后 (未添加氨氮)	—	—	235/352	665.0	275/307	685.6	—	—	270/439	1 060	335/420	1 093
10 mg/L氯消毒后 (添加氨氮至 30 mg/L)	—	—	235/353	698.0	280/314	742.3	—	—	270/436	1 213	330/416	1 270
2 mg/L二氧化氯消毒后 (未添加氨氮)	230/299	211.9	235/351	711.4	280/314	686.7	—	—	270/438	1 058	330/414	1 110
2 mg/L二氧化氯消毒后 (添加氨氮至 30 mg/L)	230/299	229.9	235/350	692.8	280/314	670.9	—	—	270/431	1 013	330/414	1 073

组成部分.由于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^[10,11],所以这 2 类物质是污水消毒过程中值得特别关注的部分.

从图 1 可以看出,与地表水类似,生物处理出水也有很强的腐殖质类物质的荧光峰,但其来源和性质可能并不相同.据报道,可以采用荧光指数 (fluorescence index, f450/500)^[12~15]表征 DOM 中腐殖质的来源.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 与 500 nm 处的强度比值.McKnight 等^[13]提出,陆源 DOM 和生物来源 DOM 2 个端源的 f450/500 值分别约为 1.4 和 1.9.大部分文献报道指出,河流、湖泊的 f450/500 值接近 1.5^[13~16],而本研究中的水样的 f450/500 值经计算等于 1.97,说明其中的腐殖质主要为生物源.另外,荧光指数 f450/500 与富里酸芳香性之间具有负相关关系^[14],较高的 f450/500 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,值得深入探讨.

2.2 氯和二氧化氯消毒后水样中 DOM 的三维荧光光谱变化

氯消毒后水样中 DOM 的三维荧光光谱等高线图如图 2 所示,二氧化氯消毒后水样中 DOM 的三维荧光光谱等高线图如图 3 所示,消毒后水样的荧光峰特征值列于表 2.从图 2、图 3 和表 2 可以看出,消毒后 6 个荧光峰的峰值位置均发生了一定的偏移.Flu1 ~ Flu4 等 4 个峰的峰值位置在氯消毒后大部分发生蓝移,即峰值的 E_x 或 E_m 波长减少了几个 nm.Coble^[16]指出荧光峰的蓝移由 π 电子系统的变化如芳香环的减少等引起.因此,氯和二氧化氯破坏芳香族蛋白质和微生物代谢产物 2 类物质中的芳香环生成较小的碎片可能是造成蓝移的原因.Flu5 和 Flu6 2 个峰的峰值位置在氯消毒后大部分发生红移,即峰值的 E_x 或 E_m 波长增加了几个到二十几个 nm.这与已有关于饮用水、河流腐殖酸与氯等作用过程中荧光峰的位置变化趋势相反^[17],可能与污水中的腐殖质主要为生物源,含有的芳香环结构较少有关.

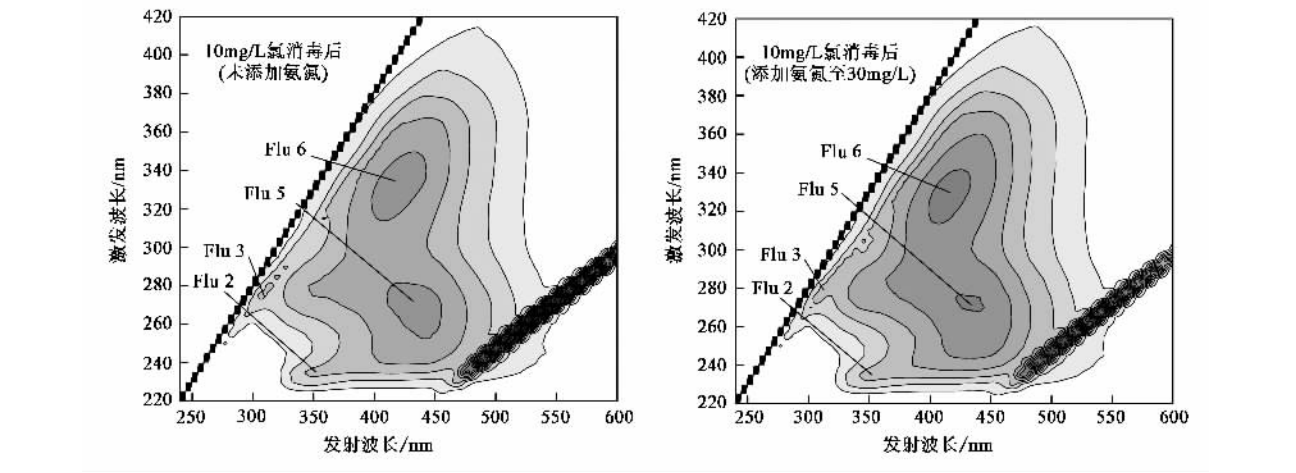


图 2 氯消毒后水样中 DOM 的三维荧光光谱等高线

Fig.2 Contour maps of DOM in wastewater sample after chlorine disinfection

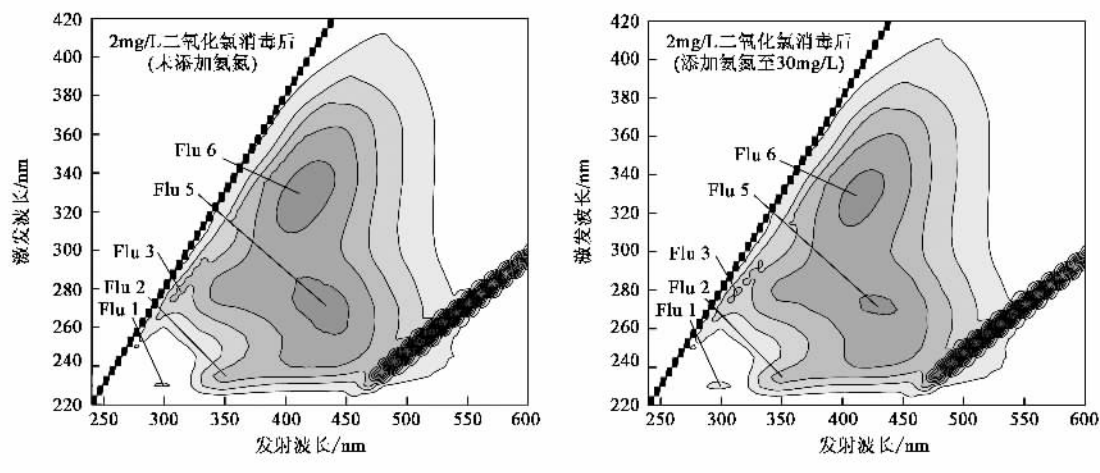


图3 二氧化氯消毒后水样中 DOM 的三维荧光光谱等高线

Fig.3 Contour maps of DOM in wastewater sample after chlorine dioxide disinfection

2.3 水样消毒前后遗传毒性变化与荧光光谱变化的关系

水样消毒前后遗传毒性的变化如图 4 所示,氨氮含量较低时,氯消毒使污水的遗传毒性降低,氨氮含量较高时,氯消毒使污水的遗传毒性升高.而二氧化氯不受氨氮的影响,能降低污水的遗传毒性,此结果与以往的研究^[5]一致.对比表 2 中水样荧光峰的变化,可以发现与遗传毒性的变化类似,氨氮同样对水样氯消毒后的荧光变化有明显影响,但对二氧化氯消毒后的荧光变化无明显影响.

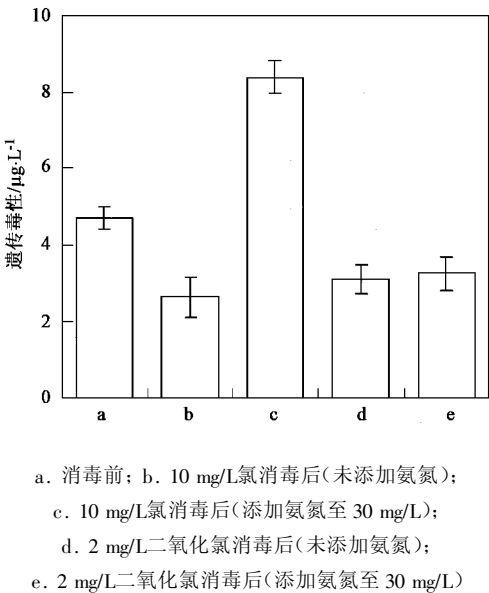


图4 水样消毒前后遗传毒性的变化

Fig.4 Change in genotoxicity of wastewater sample during disinfection

在氯消毒过程中,当氨氮含量较低时,消毒后水样的光谱峰位置显著偏移、强度显著降低,同时遗传

毒性也降低.这可能与自由氯具有较强的氧化作用,从而大量破坏污水 DOM 中具有遗传毒性的带芳香环等结构的物质有关.当氨氮含量较高时,水样的光谱峰的位置偏移和强度降低都不明显,同时遗传毒性显著升高.可能的原因在于氨氮同自由氯能很快反应生成氧化性较低的氯胺,从而对 DOM 中物质的分解能力降低,但其取代和加成作用则生成遗传毒性更大的副产物.

由于二氧化氯不同氨氮发生作用,所以二氧化氯消毒不受氨氮浓度的影响,其对 DOM 中物质的氧化作用一方面导致荧光光谱峰的位置偏移和强度变化,一方面降低了污水的遗传毒性.

3 结论

(1)与饮用水、地表水等不同,污水活性污泥处理出水含有较多的芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物,且其中的腐殖质主要为生物源,芳香性较弱.

(2)在氯和二氧化氯消毒后,污水 DOM 中的芳香族蛋白质和微生物代谢产物类物质的荧光峰发生蓝移,这可能与其中芳香环结构的破坏有关;而腐殖质类物质的荧光峰发生红移,此现象与地表水相反,可能与腐殖质的来源不同有关.

(3)在氯消毒过程中,当氨氮含量较低时,消毒后水样的光谱峰位置显著偏移、强度显著降低,同时遗传毒性也降低.当氨氮含量较高时,水样的光谱峰的位置偏移和强度降低都不明显,同时遗传毒性显著升高.在二氧化氯消毒过程中,水样光谱峰的位置显著偏移和强度显著降低且不受氨氮的影响,污水

的遗传毒性也显著降低且不受氨氮的影响.

参考文献:

[1] 傅平青,刘丛强,吴丰昌,等. 洱海沉积物孔隙水中溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. 第四纪研究, 2004, **24**(6): 695 ~ 700.

[2] 吕洪刚,欧阳二明,郑振华,等. 三维荧光技术用于给水的 水质测定[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(3): 91 ~ 93.

[3] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12): 2024 ~ 2028.

[4] Swietlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone [J]. Wat Res, 2004, **38**(17): 3791 ~ 3799.

[5] 王丽莎,胡洪营,塔春红,等. 污水二氧化氯和氯消毒过程 中遗传毒性的变化及氨氮的影响[J]. 环境科学, 2007, **28** (3):603 ~ 606.

[6] 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.

[7] ISO13829, Water quality—Determination of the genotoxicity of water and waste water using the *umu*-test [S]. 2000.

[8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(24): 5701 ~ 5710.

[9] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol A-Pages, 2003, **37**(1): 18A ~ 26A.

[10] Trehy M L, Yost R A, Miles C J. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters [J]. Environ Sci Technol, 1986, **20**(11): 1117 ~ 1122.

[11] 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.

[12] Battin T J. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela [J]. Organic Geochemistry, 1998, **28**(9/10): 561 ~ 569.

[13] 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]. Limnology & Oceanography, 2001, **46**(1): 38 ~ 48.

[14] 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.

[15] 傅平青,吴丰昌,刘丛强. 洱海沉积物间隙水中溶解有机质 的地球化学特性[J]. 水科学进展, 2005, **16**(3): 338 ~ 344.

[16] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chem, 1996, **51**(4): 325 ~ 346.

[17] 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.