

Analysis of the Characteristics of Organic Matter in Reclaimed Water on Disinfection Process

Cuimin Feng*, Xiaoxing Yin, Dandan Liu, Nan Mi, Yajun Zhang

Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing

Email: feng-cuimin@sohu.com

Received: Nov. 12th, 2014; revised: Dec. 14th, 2014; accepted: Dec. 20th, 2014

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Urban reclaimed water can effectively improve the comprehensive utilization of water resources and reduce water pollution. However, high contents of organic matter and microorganism in secondary sewage treatment plant limit its widespread use. The dissolved organic matter in secondary effluent is also the main precursor of disinfection by-products which can influence the stability of water quality and environment. This text will use the resin adsorption classification method of dissolved organic matter to summarize its molecular weight distribution, chemical features, and generating potential of disinfection by-product. At last, the shortcomings of existing studies are put forward and some available study suggestions in the future are given.

Keywords

Chlorine Disinfection, Dissolved Organic Matter, Reclaimed Water

再生水中有机物对消毒过程的影响及其特征分析

冯萃敏*, 尹晓星, 刘丹丹, 米楠, 张雅君

北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京

*通讯作者。

Email: [*feng-cuimin@sohu.com](mailto:feng-cuimin@sohu.com)

收稿日期: 2014年11月12日; 修回日期: 2014年12月14日; 录用日期: 2014年12月20日

摘要

城市污水再生利用能够有效提高水资源的综合利用率、减轻水体污染。但是, 污水处理厂二级出水有机物含量高、微生物含量高等特点制约了它的规模应用, 同时二级出水中溶解性有机物也是消毒副产物的主要前体物, 影响水质及环境稳定。本文利用水体溶解性有机物(DOM)的化学分级表征法即树脂吸附分级法, 对氯的消毒反应对二级出水中有机物分子量分布特性、化学分布特性及消毒副产物生成潜能的影响现状进行总结概括, 并提出现有研究的不足及今后可供研究的方向。

关键词

氯消毒, 水体溶解性有机物, 再生水

1. 引言

城市再生水以污水处理厂二级出水为水源, 污水处理厂二级出水区别于自来水的重要特征在于其有机物含量高以及微生物含量高[1]。污水处理厂二级出水中的有机物主要为溶解性有机物(DOM), 包括腐殖质(腐殖酸、富里酸、胡敏酸)、蛋白质、葡萄糖、氨基酸、亲水性酸等[2]。这些有机物分子结构大多具有共轭双键、苯环、羧基、羟基等官能团, 易与消毒剂发生反应[3]。在污水处理过程中, 常用的消毒方法有氯消毒、臭氧消毒、紫外线消毒等, 目前使用最广泛综合表现最佳的为加氯消毒。氯消毒通过氯消毒剂在水中水解成次氯酸, 穿过细胞壁、损害细胞膜, 使蛋白质、RNA 和 DNA 等物质释出, 并影响多种酶系统, 从而使细菌死亡, 起到消毒的效果。不同的研究都显示有机物与氯消毒剂发生反应后, 其分子量分布特性及化学分布特性均发生很大的变化[4]-[7]。同时, 有机物也是消毒反应中消毒副产物生成的主要前体物质, 对再生水水质的安全稳定影响很大。因此, 进行氯消毒过程对有机物分子量分布特性即化学分布特性的影响研究具有现实的意义。

2. 有机物特征分析

2.1. 有机物亲疏水性对是否参与消毒反应的決定作用

溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)是指能够通过 0.45 μm 的滤膜, 且在后续分析过程中不因挥发而损失的有机物, 它是一种复杂的非均质混合物。水中 DOM 的含量一般用溶解性有机碳(DOC)、BOD₅、COD 等指标表示[8]-[10]。但是这些指标只能反映 DOM 的总量情况, 不能掌握糊性和不确定性[11][12]。1976 年, Leenheer [13]首次提出利用化学分级树脂吸附分离的方法将水中有机物进行分离, 利用不同化学性质的水体有机物在不同树脂上的专属吸附, 结合特定的实验方法, 将化学性质相似的有机物进行分类、分级或分离, 这样既可以从整体上了解水体有机物组成特性, 又可对各个分级组分作深入研究, 从而更详细地了解水体有机物的内在特性[14]。随后, Malcolm R L [15], Aiken G L [16]等又对化学分级树脂吸附分离法进行了改进, 使水样过柱前不用酸化, 而非离子型树脂也不易受水体电解质和离子强度的影响, 在简化实验步骤的同时具有更好的水体适应性, 从而使数据更加真实地反映水体有机物的自然特性。

化学分级树脂吸附分离方法在不同树脂类型、不同分析分离步骤情况下,对分级的定义和相关实验参数的确定未达到统一[17][18],所以,不同分级方法的分析结果不能完全相互参考,但是吸附分离的基本思想是统一的,各实验室的实验结果具有间接的参考价值。

Singer [19]在研究中指出,自然水体中,HPO-A(疏水性有机酸)是与氯反应的主要有机组分。Kim 等 [20]通过对污水处理厂二级出水的研究发现,溶解性有机物与氯消毒剂的反应中,疏水性有机物占主要反应,亲水性有机物只参与卤乙酸生成反应。薛爽等人[21]通过研究也发现,HPO-A(疏水性有机酸)和 HPI(亲水性有机物)是污水处理厂二级出水中两类主要有机组分,同时加氯消毒后 HPO-A 和 HPI 含量降低,说明 HPO-A 和 HPI 是氯的消毒反应氯化反应中的主要反应物。另外,在自然水体中 HPO-N(疏水性中性有机物)、TPI-A(过渡亲水性有机酸)和 TPI-N(过渡亲水性中性物)的含量同样较低,在与氯反应的过程中表现并不活跃[22]。污水处理厂二级出水与自然水体的结论一致,说明不论水体中有机物的来源如何,疏水性有机物都是氯的消毒反应的主要反应物。韩芸等人[23]通过对污水处理厂二级出水进行三维荧光分析也发现,污水处理厂二级出水与氯消毒剂反应后,富里酸类、腐殖质类物质与氯发生明显的取代反应,失去荧光特性[24]。

因此,有机物的亲疏水性是判断有机物参与加氯消毒反应的主要特征因素之一。这是因为在溶解性有机物中的疏水性有机酸由于不与水中分子发生反应,而趋向于从水中分离出来,使得疏水组分周围原本有序的水分子结构被破坏而变得松散,使得疏水组分更容易与氯消毒剂发生反应[25]。

2.2. 有机物芳香性与消毒反应的关联性分析

有机物芳香性与氯消毒剂反应的相关性在学界有两种观点。一是以 Leenheer 为代表[26],其通过对有机物化学特性的研究,认为有机物芳香性与氯消毒剂的反应活性缺乏必然的联系,亲疏水性是有机物与氯消毒剂反应的主要特征因素,因而认为芳香性并不能表征有机物与消毒剂反应的潜力。另一种观点则相反,很多研究认为,有机物芳香性与消毒剂反应有紧密的关系,芳香性高的物质更容易与消毒剂发生反应。一般认为紫外吸光度(SUVA)是有机物芳香性的体现[27]。Wu W W 等[28]研究认为芳香环是有机物与消毒剂反应的主要因素,芳香结构有机物与氯消毒剂反应活跃。王丽莎,胡洪营等人[29]的研究也发现经过消毒工艺以后,污水处理厂二级出水中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,推测可能与芳香环结构的破坏有关,由此证明芳香性是有机物与消毒剂反应的主要因素。

随着研究的深入和检测手段的不断更新,更多的研究人员认为有机物芳香性与氯消毒剂的反应有相关关系,氯消毒剂首先与不饱和的芳香性有机物发生氧化反应,最新的实验研究也证明了这一点[30]。

2.3. 参与消毒反应的有机物的分子量特征

张立卿等[31][32]通过对污水处理厂二级出水的分子量进行分级,发现二级出水主要以小于 2kDa 的有机物为主,占总有机物含量的 45.6%,分子量介于 10~30 kDa 和大于 100 kDa 的有机物含量次之,其余分子量分布区间有机物含量均较低。江瑞等[33][34]对有机物与消毒剂的反应进行研究发现,溶解性有机物中分子量小于 1 kDa 的芳香族有机物是消毒反应过程中的主要活跃组分。同时,汪冬青[35]对水源水的研究也表明溶解性有机物中分子量小于 6 kDa 的小分子量物质占总反应有机物的 65%以上,大于 10 kDa 的大分子量物质占总反应有机物的 30%左右,与张立卿等的研究结论基本一致。其单独对 6 kDa 以下的小分子进行研究发现,分子量小于 6 kDa 的小分子有机物是参与消毒剂反应的主要物质。

综上所述,污水经过二级处理工艺,大部分大分子有机物被沉淀去除,残留小分子有机物成为二级出水中有机物的主要组成部分[36],并成为与消毒剂发生反应的活跃因素。

2.4. 有机物对消毒副产物生成的影响

消毒副产物主要是由水中的有机物或无机物与消毒时所投加的消毒剂反应生成的，而这些与消毒剂发生反应的有机物或无机物统称为消毒副产物前体物[37]。氯和水中天然有机物或无机物作用可生成消毒副产物。已经得到鉴别的消毒副产物主要有三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)、卤代酮、卤化氰等，但再生水中多数氯化有机物的性质并未完全明确。因其水源特征影响，再生水消毒工艺以氯作为消毒剂，不可避免地具有消毒副产物的生成潜能。绝大多数水体中，消毒副产物前体物是腐殖质，同时腐殖质也是溶解性有机碳的主要成分。根据腐殖质的主要成分，可以将腐殖质分为腐殖酸、富里酸和胡敏酸 3 类。作为再生水原水的污水处理厂二级出水，有机物含量较高，是二级出水消毒副产物前体物主要来源[38]。

水中的腐殖质对 THMs 的生成有很大的影响，分子量较高的腐殖酸成分比富里酸有较多的活性位，因此有较高的三氯甲烷生成量。同时，腐殖酸消耗较多的氯，比富里酸生成较多的三氯甲烷。江瑞等人通过对再生水有机物的过滤分离和树脂分离对三氯丙酮前体物进行识别发现，随着反应时间的增加，氯投加量的增大，三氯丙酮生成量先逐渐增加再降低或保持不变(碱性条件下三氯丙酮的生成量较低)。与饮用水相比，再生水中有机物含量普遍较高，在相同条件下三氯丙酮的生成量也较高[9]。再生水中分子量小于 1 kDa 的芳香族有机物是三氯丙酮的主要前体物[39] [40]。何洪威等人[41]在实验室加氯实验中也发现，腐殖质是自然水体中最主要的消毒副产物前体物(产生了 64.6% 的三卤甲烷)，其三卤甲烷生成活性(STHMFP)是其他有机组分的 2 倍以上。另一方面，SUVA₂₅₄ 和腐殖质的质量分数呈正比例线性相关，说明 SUVA₂₅₄ 对水中消毒副产物前驱物也有一定的指示作用[42] [43]。

3. 现研究的不足与展望

1) 化学分级树脂吸附分离实验步骤、参数不统一

Leenheer [13]最早提出的化学分级树脂吸附分离方法使用 XAD-8 和两种阴、阳离子树脂将 DOM 分成 6 个部分。随后学者[44]对此方法进行改进，将 XAD-4 和 XAD-8 树脂联合使用，水样酸化后过柱，将 DOM 分成 5 个部分。还有一种方法是选用 XAD-4、XAD-8 树脂和阴离子树脂将 DOM 分为 4 个部分。这三种方法在现有的研究中都有使用，不同的学者还根据自身的实验目的，对实验参数等进行修改，以期达到实验目的。

因此在利用树脂对水中溶解性有机物进行分离的过程中，由于所使用的树脂类型不同、实验步骤及参数不同，导致各类研究的数据结论不能相互补充整合。

2) 溶解性有机物氯化反应后对管网腐蚀的影响

上文提到，溶解性有机物能够与氯消毒剂发生活跃的反应生成消毒副产物。同时研究表明，DOM 的活跃还表现在管网中。DOM 能够支持微生物在管网内壁内附着生长形成生物膜，从而导致管网的生物腐蚀。Ndiongue 等人[45]的研究发现，溶解性有机物对生物膜的形成的影响最为重要，是控制细菌生长的限制因素。微生物膜内包裹的细菌细胞在胞外聚合物层的保护下，开始形成具有较高机械稳定强度和密度的微小团块，增强了对 DOM 的降解能力。另外，DOM 能够与管壁腐蚀产物作用，对腐蚀产生影响。

但是不同性质的有机物对管网腐蚀的影响并未进行深入研究，腐蚀机理需要更深入的分析，为控制再生水管网腐蚀提出参考措施及数据。

4. 结论

- 1) 疏水性有机酸是氯化反应的主要反应物，氯化反应前后其含量变化最大。
- 2) 有机物芳香性与消毒反应的关联性有待进一步研究，需要考虑芳香结构官能团的性质。

- 3) 小分子溶解性有机物是氯化反应的主要反应物, 这与二级处理工艺的选择有紧密的关系。
4) 腐殖质是最活跃的消毒副产物前体物, 在氯化反应中生成最多的消毒副产物。

基金项目

国家自然科学基金项目(No. 51278026)。

参考文献 (References)

- [1] 张立卿, 王磊, 王旭东, 王志盈 (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. *环境科学学报*, **1**, 75-80.
- [2] 高乃云, 楚文海 (2011) 饮用水消毒副产物形成与控制研究. 中国建筑工业出版社, 北京.
- [3] Balnois, E., Wilkimson, K.J., Lead, J.R., et al. (1999) Atomic force microscopy of humic substances: Effect of pH and ionic strength. *Environment Science and Technology*, **33**, 3911-3917.
- [4] Collins, M.R., Amy, G.L. and King, P.H. (1985) Removal of organic matter in water treatment. *Journal of Environmental Engineering*, **111**, 850-864.
- [5] Amy, G.L., Sierka, R.A., Bedessem, J., et al. (1992) Molecular size distributions of dissolved organic matter. *AWWA*, **84**, 67-75.
- [6] Westerhoff, P., Chao, P. and Mash, H. (2004) Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research*, **38**, 1502-1513.
- [7] Kwon, B., Les, S., Cho, J., et al. (2005) Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of natural organic matter: Characterization and controllability. *Environment Science Technology*, **39**, 732-739.
- [8] 贾陈忠, 孔淑琼, 张彩香 (2012) 溶解性有机物的特征及对环境污染物的影响. *广州化工*, **3**, 98-100.
- [9] Doederer, K., Gernjak, W., et al. (2014) Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water. *Water Research*, **48**, 218-228.
- [10] Giasuddin, A.B.M. and Kanel, S.R. (2007) Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environment Science Technology*, **41**, 2022-2027.
- [11] Sharp, E.L., Parsons, S.A. and Jefferson, B. (2006) The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts. *Environmental Pollution*, **140**, 436-443.
- [12] 魏群山, 王东升, 余剑锋, 刘海龙, 韩宏大, 何文杰 (2006) 水体溶解性有机物的化学分级表征: 原理与方法. *环境污染治理技术与设备*, **10**, 17-21.
- [13] Leenheer, J.A. and Huffman, E.W.D. (1976) Classification of organic solutes in water by using macroporous resins. *Journal of Research of the US Geological Survey*, **4**, 737-751.
- [14] Leenheer, J.A. (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science Technology*, **15**, 578-587.
- [15] Malcolm, R.L. (1991) Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. In: Allard, B., Boren, H. and Grimvall, A., Eds., *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, Proceedings of an International Symposium*, Linköping, 21-23 August 1989, 9-36.
- [16] Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A. and Thurman, E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry*, **18**, 567-573.
- [17] Bolto, B.A., Appt-Braun, G., Dixon, D.R., Eldridge, R.J., Frimmel, E., Hesse, S., et al. (1999) Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. *Water Science and Technology*, **40**, 71-80.
- [18] Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K. and Kim, Y.H. (2001) Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Research*, **35**, 4019-4028.
- [19] Singer, P.C. (1999) Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science Technology*, **40**, 25-30.
- [20] Kim, H.C. and Yu, M.J. (2005) Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research*, **39**, 4779-4789.
- [21] 薛爽, 赵庆良, 魏亮亮 (2008) 氯化对二级处理出水中溶解性有机物结构的影响. *环境科学*, **4**, 925-932.
- [22] Loughlin, E.O. (2001) Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances

- by high-pressure size exclusion chromatography. *Water Research*, **35**, 333-338.
- [23] 韩芸, 周学瑾, 彭党聪, 王晓昌 (2012) 氯消毒对城市污水中 DOM 的三维荧光特性影响. *环境工程学报*, **7**, 2226-2230.
- [24] 郝瑞霞, 曹可心, 邓亦文 (2007) 三维荧光光谱法表征污水中溶解性有机污染物. *分析试验室*, **10**, 41-44.
- [25] Tipping, E. (1990) Interaction of organic acids with inorganic and organic surface. In: *Ecosystems, Life Sciences Research Reports*, Wiley, Chichester, 209-221.
- [26] Leenheer, J.A. and Cmue, J.P. (2003) Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, **37**, 18A-26A.
- [27] Edzwald, J.K. and Tobiasson, J.E. (1999) Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science Technology*, **40**, 63-70.
- [28] Wu, W.W., Chadik, P.A., Davis, W.M., et al. (2000) The effect of structural characteristics of humic substances on disinfection by product formation in chlorination. In: Barrett, S.E., Kraaner, S.W. and Amy, G.L., Eds., *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water: ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington DC, 343-351.
- [29] 王丽莎, 胡洪营, 腾江幸一 (2007) 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. *环境科学*, **7**, 1524-1530.
- [30] Peng, C.-Y. and Ferguson, J.F. (2013) Effects of chloride, sulfate and natural organic matter(NOM) of the accumulation and release of trace-level inorganic contaminants from corroding iron. *Water Research*, **47**, 5257-5269.
- [31] 张立卿, 王磊, 王旭东, 王志盈 (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. *环境科学学报*, **1**, 75-80.
- [32] Chu, J.Y., Chen, J.N., Wang, C. and Fu, P. (2004) Wastewater reuse potential analysis: Implications for China's water resources management. *Water Research*, **38**, 2746-2756.
- [33] 江瑞, 黄璜, 吴乾元, 胡洪营, 冯传平, 李淑华 (2013) 再生水氯消毒过程中三氯丙酮生成特性及其前体物组成. *给水排水*, **S1**, 171-176
- [34] Marhaba, T.F., Managemeechai, A., et al. (2006) Trihalomethane formation potential of shrimp farm effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **35**, 4805-4816.
- [35] 汪冬青 (2005) 水源水中有机物分级分类与氯和氯胺消毒特性研究. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨.
- [36] 王丽花, 周鸿, 张晓健, 王占生 (2003) 水源水中不同分子量区间有机物的分布及控制对策. *环境科学学报*, **3**, 328-331.
- [37] Uyak, V. and Toroz, I. (2007) Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 445-451.
- [38] Yang, X., Guo, W.H., Zhang, X., Chen, F., Ye, T.J. and Liu, W. (2013) Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate. *Water Research*, **47**, 5856-5864.
- [39] Cynthia, M.M., Bougeard, E.H., Goslan, B.J. and Parsons, S.A. (2009) Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Research*, **44**, 729-740.
- [40] Francis, R.A. (2009) Multivariate distributions of disinfection by-products in chlorinated drinking water. *Water Research*, **43**, 3453-3468.
- [41] 何洪威, 周达诚 (2012) 珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系. *环境科学*, **9**, 3076-3082.
- [42] Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R. and Mopper, K. (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, **37**, 4702-4708.
- [43] Nurizzo, C. and Antonelli, M. (2005) By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination*, **176**, 241-253.
- [44] Malclom, R.L. and MacCarthy, P. (1992) Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International*, **18**, 597-607.
- [45] Ndiongue, S., Huck, P.M. and Slawson, R.M. (2005) Effects of temperature and biodegradable organic matter on control of biofilms by free chlorine in a model drinking water distribution system. *Water Research*, **39**, 953-964.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

