

## 城市污水二级生化出水中有机污染物特性表征\*

城市污水经过二级生化处理后的出水中仍含有种类繁多的有机污染物, 目前对水中有机物的常规监测指标 (如 TOC, COD, BOD<sub>5</sub>等) 主要针对有机物总量的监测, 过于笼统. 水中有机物种类及特性的不同将极大地影响着有机物在水处理系统中的处理效果和排放后的行为. 因此, 开展城市污水二级生化出水中各类有机污染物的特性研究, 对于了解和掌握城市污水二级出水中有机物对排放水体及周边环境的影响, 以及指导生化出水进行深度处理, 实现废水再生和循环利用, 减轻污染负荷, 均具有十分重要的理论意义和实用价值.

### 1 分析方法

水样取自上海市某污水厂二沉池出水. 采用 Amberlite XAD-8 树脂 HZ-001 强酸性阳离子交换树脂和 HZ-201 强碱性阴离子交换树脂将城市污水二级生化出水中的溶解性有机物分成六类: 疏水酸 (AHS)、疏水中性物 (HoN)、疏水碱 (HoB)、亲水酸 (HIA)、亲水中性物 (HIN) 和亲水碱 (HIB), 主要成分见表 1.

表 1 二级出水中溶解性有机物的成分

分类	主要代表性有机物	分类	主要代表性有机物
AHS (疏水酸)	腐殖质 (胡敏酸与富里酸)	HIA (亲水酸)	脂肪酸, 羟基酸
HoN (疏水中性物)	碳水化合物, 杀虫剂, 合成洗涤剂 IAS	HIN (亲水中性物)	低聚糖, 多聚糖
HoB (疏水碱)	芳香胺等	HIB (亲水碱)	蛋白质, 氨基酸

TOC 使用德国元素分析系统公司 LiquiTOC 测定仪. DOC 为水样经 0.45 μm 的微滤膜过滤后测得的 TOC 值. UV<sub>254</sub> 测定是水样经 0.45 μm 滤膜过滤后置于 1 cm 石英比色皿中, 用不含有机的双重蒸馏水作为空白, 用 UV2800 型紫外-可见分光光度计, 测定 254 nm 波长下的紫外吸光强度.

### 2 二级出水的水质特性及组成

上海市某城市污水处理厂 (采用传统活性污泥法) 二沉池出水的主要水质指标如表 2 所示.

表 2 城市污水厂二级出水水质指标

TOC /mg·L <sup>-1</sup>	DOC /mg·L <sup>-1</sup>	UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>	SUVA /m <sup>-1</sup> ·mg <sup>-1</sup> ·l	1COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	BOD <sub>5</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	SBOD <sub>5</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	pH
9.08—13.06	8.18—11.70	0.182—0.280	1.47—2.35	30.2—56.7	13.5—18.6	4.3	7.06—7.80

从表 2 看出, 二级出水中有机物指标达到了城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB18918-2002) 的一级 B 标准 (COD < 60 mg·L<sup>-1</sup>, BOD<sub>5</sub> < 20 mg·L<sup>-1</sup>). 二级出水中溶解性有机物的含量 (DOC) 约占总有机物 (TOC) 的 89%—90%. SBOD<sub>5</sub> (溶解性 BOD<sub>5</sub>) 仅占 BOD<sub>5</sub> 的 23.1% 左右, 说明二级出水中的污泥絮体上吸附了大部分可生物降解的有机物, 出水中的 SBOD<sub>5</sub>/COD < 0.1 说明该污水系统运行良好.

SUVA (比紫外吸收值) 是 UV<sub>254</sub> 与 DOC 的比值, 其大小可以反映出水中有机物的某些特性, 如腐殖化程度及不饱和双键或芳香环有机物的相对含量等, SUVA 值大小也与三氯甲烷生成潜能 (THMFP) 密切相关. 另外, 该二级出水的 SUVA 值并不是个固定值, 不同时间取样的 SUVA 值并不相同, 这可能与污水厂进水的水质变化以及操作条件有关.

二级出水中各类溶解性有机物的组成及 SUVA 特性如表 3 所示.

表 3 二级出水中溶解性有机物的组成及 SUVA 特性

有机物组分	HoB	AHS	HoN	HIB	HIA	HIN
DOC 百分比 /%	4—7	52—58	8—13	1—5	18—27	3—4
UV <sub>254</sub> 百分比 /%	2—9	55—71	9—13	1—2	9—17	1
SUVA /m <sup>-1</sup> ·mg <sup>-1</sup> ·l	2.56	2.68	2.35	0.54	1.12	0.79

2007 年 1 月 20 日收稿.

\* 高等学校博士学科点专项科研基金资助 (20060251014).

由表 3 可见, 二级出水中溶解性有机物的主要物质是 AHS, 约占总 DOC 的 52%—58%, 其次为 HA 和 HoN, 分别占总 DOC 的 18%—27% 和 8%—13%, 而 HoB 和 HN 以及 HB 比例较低. AHS 可以进一步分离为胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA), 实验结果显示 FA 为主要物质, 约占 AHS 的 92.4%, 而 HA 仅为 7.6%. 由此可见, 二级出水中各类有机物的含量: AHS > HA > HoN > HoB > HN > HB. 总体上, 疏水性物质平均比例 (68%) 高于亲水性物质 (32%).

二级出水中有机物以  $UV_{254}$  进行表征时, 二级出水中有机物对  $UV_{254}$  的吸光度主要来自于疏水性物质, 其中 AHS 约占 53%—71%. 从各类有机物 SUVA 值的比较, 也可以明显看出疏水性物质的芳香度高于亲水性物质, AHS 的最高, 约为  $2.68 \text{ m}^{-1} \cdot \text{m g}^{-1} \cdot \text{l}$ . 这说明了 AHS 中不饱和双键或芳香环有机物的含量最高, 在消毒过程中更易产生消毒副产物. 因此, 在深度处理工艺中如何去除 AHS 是降低出水中消毒副产物的关键.

对于各类有机物, 一般认为亲水性的、非腐殖质部分有机物对环境水质影响较小, 但是一部分亲水性有机物与氯反应生成卤代化合物的活性较强. 另外, 生化出水非腐殖质部分有机物一般在可生物降解溶解性有机物 (BDOC)、可生物同化有机碳 (AOC) 等中占据绝大部分, 所以也应该对亲水性有机物加以重视. 因此, 在城市污水深度处理过程中应着重研究 AHS 和 HA 的去除特性.

### 3 二级出水中各类有机物在水体中的行为

为了考察二级出水中各类有机物在水体中的行为, 测定了上海市某河流的水质, 其 DOC 值为  $7.61 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $UV_{254}$  为  $0.126 \text{ cm}^{-1}$ , 该河水的 SUVA 值是  $1.66 \text{ m}^{-1} \cdot \text{m g}^{-1} \cdot \text{l}$ . 比较了城市污水二级生化出水与河水中有有机物的分布, 实验结果如表 4.

表 4 城市污水厂二级出水与河水中有有机物的 DOC 分布

有机物组分	AHS	HoB+HoN	HA	HB+HN	有机物组分	AHS	HoB+HoN	HA	HB+HN
二级出水	53%	15%	25%	7%	河水	43%	3%	30%	24%

从表 4 可见, 城市污水厂二级生化出水中有机物组分: AHS > HA > (HoB+HoN) > (HB+HN), 疏水性有机物为主要物质, 占 68%; 而河水中有有机物的组分是: AHS > HA > (HB+HN) > (HoB+HoN), 亲水性有机物 (54%) 比例高于疏水性有机物 (46%), 虽然 AHS 仍然是水中主要的有机物, 但是其比例低于二级出水. 这可能与二级出水排放到水体后腐殖类物质易与悬浮颗粒吸附并发生沉降有关. 河水中非酸亲水物质浓度的增加可能与雨水或一些未经处理的污水直接排放有关. 总体上, 该河水中亲水性有机物比例高于疏水性物质.

综上所述, 城市污水二级生化出水中的溶解性有机物利用树脂可分离成六类: 疏水酸 (AHS)、疏水中性物 (HoN)、疏水碱 (HoB)、亲水酸 (HA)、亲水中性物 (HN) 及亲水碱 (HB). 其中最主要的成分是 AHS, 约占总 DOC 的 52%—58%, 其次为 HA 和 HoN, 分别占 18%—27% 和 8%—13%, 而 HoB、HN 和 HB 比例较低. 因此, 二级出水中各类有机物的含量是: AHS > HA > HoN > HoB > HN > HB. 其中 AHS 中不饱和双键或芳香环有机物的含量最高, 对二级出水的  $UV_{254}$  贡献为 53%—71%, 在消毒过程中更易产生消毒副产物. 另外, 河水中有有机物种类分布不同于二级出水, 总体上河水中亲水性有机物比例高于疏水性有机物.

龚剑丽 刘勇弟 孙贤波 徐宏勇 段玉 供稿

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海, 200237)