

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2014121903

杨毅, 杨霞霞, 马新培, 等. pH 对城市污水二级出水中溶解性有机物的荷电、聚集与光谱特性的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1804-1808
YANG Yi, YANG Xiaxia, MA Xinpei, et al. Effect of pH on the charge aggregation and spectral characteristics of DOM in secondary effluent of municipal wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1804-1808

pH 对城市污水二级出水中溶解性有机物的荷电、聚集与光谱特性的影响*

杨 毅** 杨霞霞 马新培 李志华

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055)

摘 要 通过对城市污水二级出水中溶解性有机物(DOM)的 Zeta 电位和粒径变化规律的研究,探讨 pH 值对二级出水中 DOM 的荷电状态、聚集状态与光谱特性的影响.结果表明,城市污水二级出水中 DOM 在 pH 值小于 4 和大于 10 时具有自我凝聚的特性.随 pH 值增大,DOM 的 Zeta 电位绝对值逐渐升高.pH 值小于 4 时,随 pH 值降低,DOM 的聚合度增大,粒径迅速增大,将荧光基团包裹在内,荧光峰荧光强度降低.随 pH 值增大,pH 值在 5—9 时,DOM 粒子聚合度降低,粒径减小,荧光强度有所增强;pH 值大于 10 时,DOM 的聚合度增大而将发射荧光基团包裹在内,荧光强度减弱.DOM 的荧光等高线谱图表明其主要含有难降解的腐殖酸类有机物.荧光指数 FI 值在 1.86—2.96 内,表明 DOM 主要是生物来源且芳香度较低.DOM 的 E3/E4 值表明随 pH 值增大,DOM 腐殖化程度逐渐减小.UV₂₅₃/UV₂₀₃ 比值说明 pH 值不会明显地改变二级出水 DOM 苯环的取代程度.
关键词 二级出水, DOM, pH 值, 荷电特性, 聚集特性, 光谱特性.

Effect of pH on the charge aggregation and spectral characteristics of DOM in secondary effluent of municipal wastewater

YANG Yi** YANG Xiaxia MA Xinpei LI Zhihua

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China)

Abstract: The effect of pH on the charge aggregation and spectral characteristics of dissolved organic matters(DOM) in secondary effluent of municipal wastewater was investigated by measuring the Zeta potential and the particle size at different pH values. It was found that the Zeta potential of DOM increased gradually with the increae of pH value and the DOM self-agglomerated at pH below 4 and above 10. At pH below 4 the polymerization degree of DOM increased and the particle size increased rapidly with decreasing pH, in which the fluorscent groups were wrapped so the fluorescence intensity reduced. With pH increasing from 5 to 9, the polymerization degree of DOM particle reduced, and the particle size became smaller so that the fluorescence intensity increased. The fluorescence contour plot spectra of DOM showed that the refractory humic-like components were the dominant component of DOM. FI falls within the range of 1.86 to 2.96, which showed that the DOM was primarily from biological source and had lower aromaticity. The E3/E4 indicated that the degree of DOM humification gradually decreases with increasing pH. UV₂₅₃/UV₂₀₃ showed that the substitution degree of benzene in DOM did not obviously change with pH value.
Keywords: secondary effluent, DOM, pH, charged characteristics, aggregation properties, spectral characteristics.

城市污水二级出水中溶解性有机物(DOM)是二级出水的主要组成部分,是由物理化学性质各异的

2014 年 12 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金(21407119);陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1440);西安建筑科技大学基础研究基金(JC1307)资助.

** 通讯联系人, E-mail: yangyi@xauat.edu.cn

有机物组成的混合物.城市污水二级出水中 DOM 是污水生化处理后剩余的难降解有机物,且其来源、组成和结构具有多样性和复杂性^[1],既影响城市污水处理后出水水质,也影响受纳水体环境的状况,更是污水再生回用的主要去除物质和主要影响限制因素.因此对二级出水中溶解性有机物的研究得到国内外越来越多研究者的重视.

本文对城市污水二级出水中溶解性有机物的 Zeta 电位和粒径的变化规律做研究,探讨 pH 值对二级出水中 DOM 的荷电状态、聚集状态^[2-5]与光谱特性^[6-10]的影响,为二级出水中溶解性有机物的分析评价提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 水样的采集

水样取自于西安市 3 个城市污水处理厂(本文中分别简称为污水厂 A(奥贝尔氧化沟工艺)、污水厂 B(A²/O 工艺)和污水厂 C(A²/O 工艺))的二级出水.将所采集的水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,用 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节二级出水的 pH 值.实验过程所用水均为超纯水.

1.2 分析方法

(1) Zeta 电位和粒径:采用 Nano-ZS ZEN3690 纳米粒度及 Zeta 电位仪测定.

(2) 三维激发-发射矩阵荧光光谱法:采用 Jasco FP-6500spectrofluorometer 荧光分光光度计测定,以超纯水为空白,利用三维荧光等高线图和荧光峰荧光强度的变化分析.本论文荧光指数(FI)是指激发波长为 370nm 时,发射波长分别为 450nm 和 500nm 处的荧光强度之比^[11].用于表征溶解态有机物中腐殖质的来源及其芳香性的灵敏度.

(3) 紫外-可见吸收光谱法:采用日本岛津公司产 UV1650PC 型紫外-可见光分光光度计测定,以超纯水为空白.E3/E4 值为波长分别在 300 nm 和 400 nm 处的吸光度比值,通常用于衡量腐殖质化程度的指标,以反映腐殖质芳香性和分子量等^[12].

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 DOM 的荷电特性与聚集特性的影响

城市污水二级出水中 DOM 的 Zeta 电位和粒径随 pH 值的变化,结果见图 1.由图 1(a)可知,pH 值在 2—12 范围内,二级出水 DOM 的 Zeta 电位为负值,说明二级出水中溶解性有机物带负电荷.且随 pH 值增大,二级出水的 Zeta 电位绝对值基本是逐渐升高的.在 pH 值为 2 时,污水厂 A、B 和 C 的二级出水中 DOM 的 Zeta 电位分别为-1.57 mV、-0.309 mV 和-1.53 mV;在 pH 值为 12 时,污水厂 A、B 和 C 的二级出水中 DOM 的 Zeta 电位分别降低到-25.6 mV、-17.6 mV 和-22.3 mV.主要是因为随 pH 值逐渐增大,二级出水中 DOM 分子羧基和羟基等官能团先后开始解离,释放出质子的量逐渐增多,城市污水二级出水中 DOM 所带的负电荷逐渐增大.

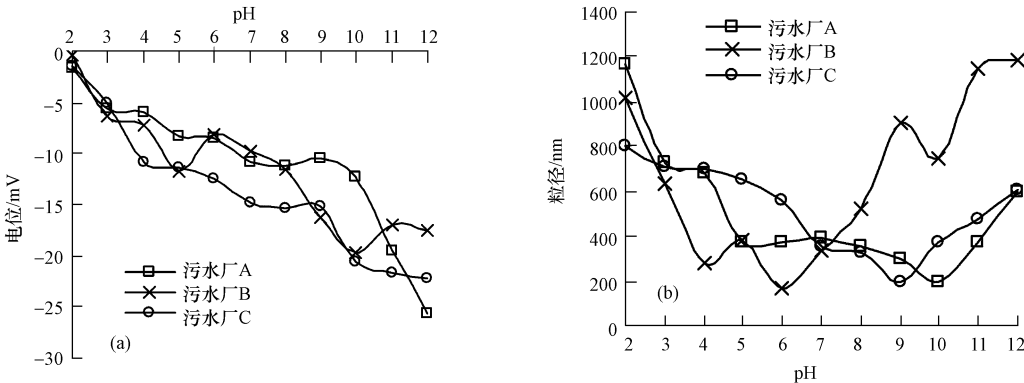


图 1 pH 值对 DOM 的 Zeta 电位(a)和粒径(b)的影响
Fig.1 Effect of pH on Zeta potential (a) and particle size (b) of DOM

由图 1(b)可知,pH 值小于 4 时,随 pH 值降低,二级出水中 DOM 的粒径迅速增大.当 pH 值为 2 时,污水厂 A、B 和 C 二级出水中 DOM 的粒径分别为 1165 nm、1021 nm 和 798.7 nm.在 pH 值大于 10 时,随 pH 值增大,二级出水中 DOM 的粒径也较快地增大.主要是因为 pH 值小于 4 时,二级出水中 DOM 的 Zeta 电位绝对值随 pH 值降低而降低,DOM 所带负电荷明显减少,DOM 分子和胶粒间的排斥力减弱,分子体系共轭程度增强,使城市污水二级出水中 DOM 的分子和粒子相互碰撞聚集而聚合度增大,表现为粒径增大.pH 值为 5—9 时,随 pH 值增大,二级出水中 DOM 的酸性官能团羧基和酚羟基不断地解离,DOM 的所带的负电荷逐渐增多,DOM 分子和胶粒间的排斥力增强,使二级出水中 DOM 分子内和分子间的氢键不断地断裂,DOM 分子间由于电子排斥作用逐渐被拉伸伸展,分子体系共轭程度减弱而使 DOM 粒子聚合度降低,表现为粒径较小.但当 pH 值大于 10 时,因为随 pH 值增大,溶液中氢氧根离子越来越多,溶液中的负电荷浓度逐渐增大,可能中和胶粒扩散层所带的正电荷,DOM 分子和胶粒由于溶液中的排斥力作用增大而使其相互碰撞聚集,表现为粒径增大.

2.2 pH 值对 DOM 的荧光峰荧光强度的影响

3 个城市污水二级出水原水中溶解态有机物的荧光等高线谱图见图 2.二级出水 DOM 的荧光峰荧光强度随 pH 值变化见图 3(a).由图 2 可知,城市污水二级出水的荧光等高线谱图中主要有一个明显的荧光峰,该荧光峰的激发波长和发射波长变化范围 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 350—355 nm/420—438 nm,表明城市污水二级出水中主要含腐殖酸类有机物^[12-13],说明二级出水溶解性有机物中主要含有羰基和羧基等官能团.由图 3(a)可知,随 pH 值增大,二级出水中 DOM 荧光峰的荧光强度在 pH 值为 2—4 时逐渐增大,pH 值为 5—10 时也增大但变化幅度较小,pH 值为 10—12 时逐渐减小.主要是因为 pH 值小于 4 时,pH 值降低时,二级出水中 DOM 的 Zeta 电位绝对值减小而聚集性增大,将荧光基团包裹在内而使荧光强度降低;也可能是由于 DOM 分子和胶粒在聚集时发生碰撞而产生荧光淬灭造成的.pH 值在 5—9 时,随 pH 值增大,二级出水中 DOM 分子的羧基和酚羟基等官能团不断地解离,分子和胶粒间的排斥力增强而逐渐被拉伸,使发射荧光的基团裸露在外,从而使荧光强度有所增强.在 pH 值大于 10 时,DOM 的聚合度增大,发射荧光的基团被包裹在内,从而使荧光强度减弱.

2.3 pH 值对二级出水中 DOM 荧光指数的影响

pH 值对二级出水中 DOM 荧光指数(FI)的影响见图 3(b).由图 3(b)可知,随 pH 值升高,3 个水厂的 DOM 的 FI 值基本上是先增大后降低.污水厂 A、B 和 C 中 DOM 的 FI 值由 pH 值为 2 时的 2.54、2.00 和 2.02,增大到 pH 值为 5 时的 2.95、2.14 和 2.26,又降低到 pH 值为 12 时的 2.60、1.86 和 2.00.在 pH 2—12 范围内,3 个污水厂的 FI 值都集中在 1.86—2.96 范围,说明 DOM 主要是生物来源,芳香度都较低^[11].

2.4 pH 值对二级出水中 DOM 的紫外图谱影响

污水厂 A 和污水厂 C 的二级出水中 DOM 随 pH 值变化的紫外谱图见图 4.pH 值对 DOM 的 $E3/E4$ 值影响见图 5.DOM 的 UV_{253}/UV_{203} 值随 pH 值变化见图 6.由图 4 可知,pH 值从 2 增大到 11 的过程中,紫外谱图的吸收带的宽度基本逐渐变窄,吸收带的右侧基本上发生了蓝移.这表明污水中所含溶解态有机物分子的 π 电子系统共轭程度降低,其电子跃迁所需的能量增大^[14].另外,受立体效应的影响,分子间的发色基团虽不共轭,但由于空间的排列,使它们的电子云相互影响,导致紫外吸收带的位置发生改变.

由图 5 可知,二级出水 $E3/E4$ 值随 pH 值从 2 增大到 12 的过程中呈现出逐渐下降的趋势.在 pH 值为 2 时,污水厂 A、B 和 C 二级出水的 $E3/E4$ 值分别为 13.3、14.1 和 13.1;pH 值为 12 时,污水厂 A、B 和 C 二级出水的 $E3/E4$ 值分别为 1.58、2.03 和 1.31.表明二级出水 DOM 中腐殖质的腐殖化程度、芳香性及分子量相对增大.说明 DOM 的共轭程度随 $E3/E4$ 减小而降低.

由图 6 可知,在 pH 值 2—11 时,污水厂 A、B 和 C 中 DOM 的 UV_{253}/UV_{203} 值由 pH 值为 2 时的 0.119、0.059 和 0.09 到 pH 值为 12 时的 0.115、0.059 和 0.10.

在 pH 增大的过程中该比值变化不大,说明城市污水二级出水在随 pH 值增大的过程中 DOM 基本稳定,其所含苯环的取代程度未发生明显变化,表明调节 pH 值不会明显地改变 DOM 苯环的取代程度^[15].

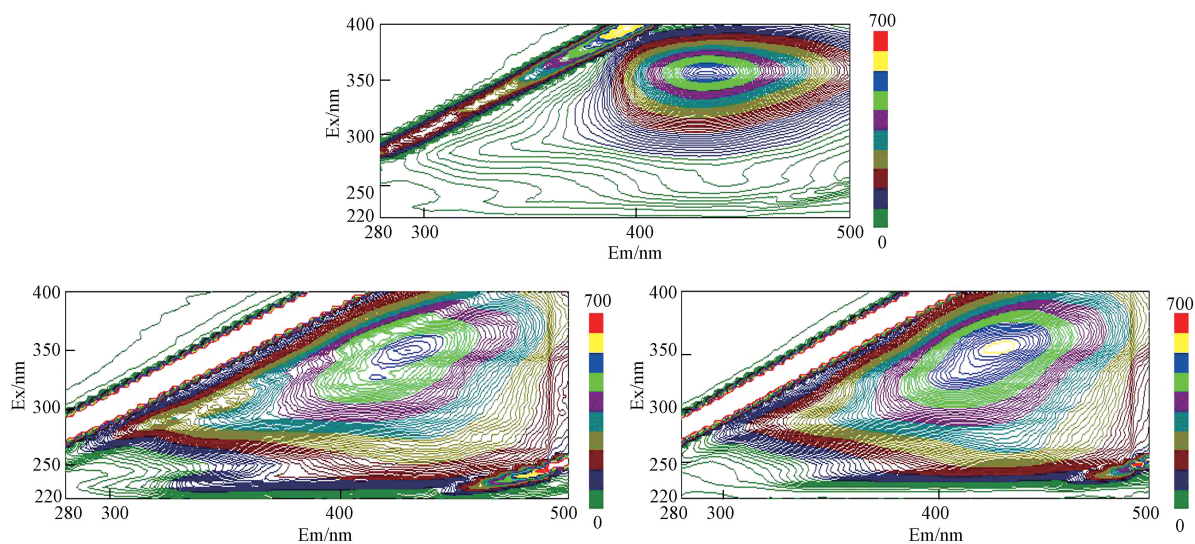


图 2 污水厂 A、B 和 C 二级出水中 DOM 的三维荧光图

Fig.2 Three dimensional spectra fluorescence of DOM of the sewage treatment plant of A, B and C

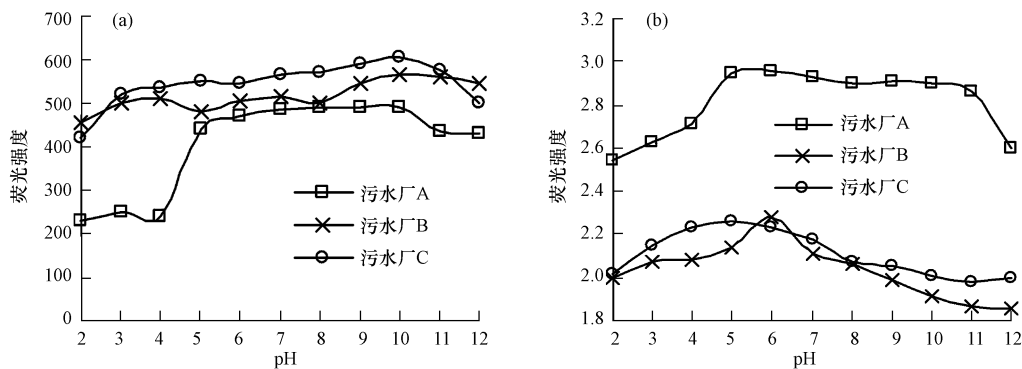


图 3 pH 值对 DOM 荧光峰荧光强度(a) 及荧光指数 FI 值(b) 的影响

Fig.3 Effect of pH on fluorescence intensity(a) and fluorescenc index(b) of DOM

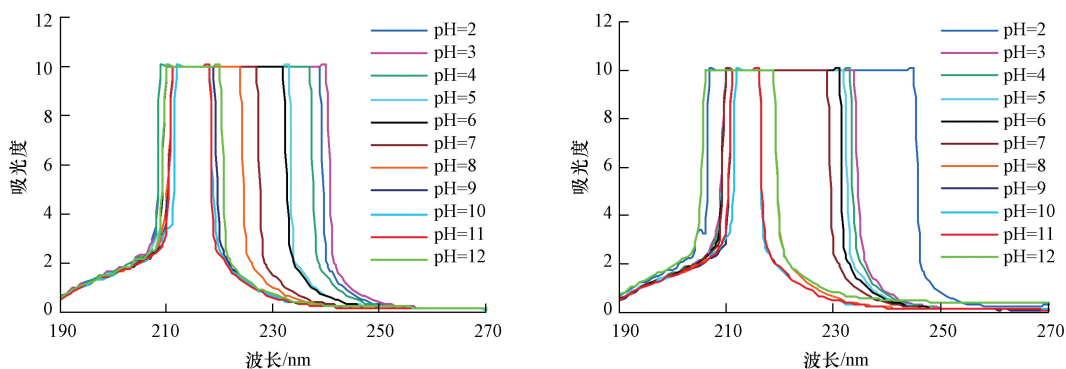


图 4 污水厂 A 和 C 的 DOM 的随 pH 变化的紫外谱图

Fig.4 Change of ultraviolet spectra with pH for DOM from sewage treatment plants of A and C

3 结论

(1)城市污水二级出水中 DOM 的 Zeta 电位均为负值.随 pH 值增大,DOM 的 Zeta 电位绝对值逐渐升高,DOM 所带的负电荷逐渐增大.pH 值小于 4 时,随 pH 值降低,因 DOM 的 Zeta 电位绝对值降低,DOM 分子和胶粒间的排斥力减弱,使其相互碰撞聚集而聚合度增大,导致粒径迅速增大;pH 值在 5—9

时,DOM 分子和胶粒间的排斥力增强而被拉伸伸展,使 DOM 粒子聚合度降低而粒径较小.pH 值大于 10 时,DOM 分子和胶粒聚合度增大而粒径增大.

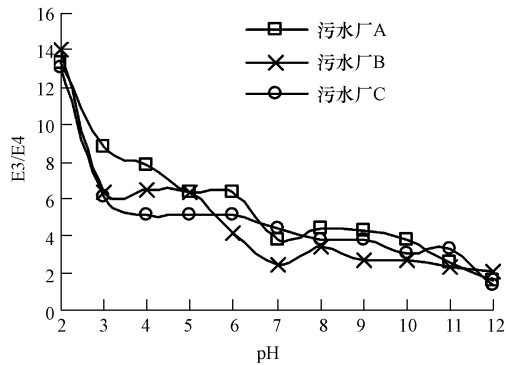


图 5 pH 值对 DOM 的 E3/E4 值的影响
Fig.5 Effect of pH on E3/E4 of DOM

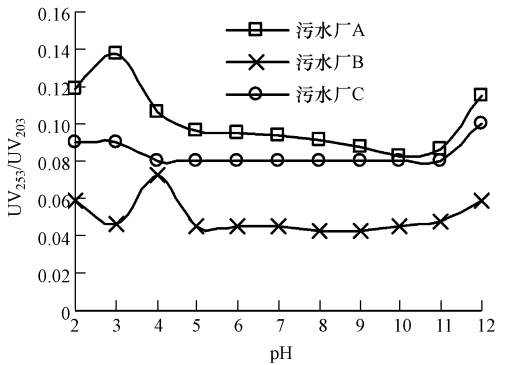


图 6 pH 值对 DOM 的 UV₂₅₃/UV₂₀₃ 值的影响
Fig.6 Effect of pH on the value of UV₂₅₃/UV₂₀₃ of DOM

(2)二级出水中 DOM 的三维荧光光谱图表明 DOM 主要含腐殖酸类有机物.随 pH 值增大,DOM 荧光峰荧光强度在 pH 值为 2—4 时逐渐增大;pH 值为 5—10 时也增大但变化较小;pH 值为 10—12 时有减小的趋势.主要因为 pH 值小于 4 时,pH 值降低时,DOM 的聚集性增大将荧光基团包裹在内,或是 DOM 分子和胶粒在聚集时发生碰撞而产生荧光淬灭造成的.pH 值在 5—9 时,随 pH 值增大,DOM 分子和胶粒间的排斥力增强而逐渐被拉伸,使发射荧光的基团裸露在外而使荧光强度有所增强.pH 值大于 10 时,DOM 的聚合度增大而将发射荧光基团包裹在内,使荧光强度减弱.二级出水的 FI 值集中在 1.86—2.96,说明 DOM 主要是生物来源 DOM,芳香度较低.

(3)pH 增大的过程中 DOM 紫外谱图的吸收带的宽度基本上逐渐变窄.E3/E4 值表明 DOM 在随 pH 值增大而腐殖化程度逐渐减小.UV₂₅₃/UV₂₀₃ 比值说明 pH 不会明显地影响二级出水 DOM 苯环的取代程度.

参 考 文 献

[1] Shon H K, Vigneswaran S, Snyder S A. Effluent organic matter(EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(4):327-374

[2] Furukawa K, Takahashi Y. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water[J]. Chemosphere, 2008, 73(8): 1272-1278

[3] Liu J, Wang J, Chen Y H, et al. Comparative characterization of two natural humic acids in the Pearl River Basin, China and their environmental implications[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1695-1702

[4] 刘小静, 吴晓燕, 齐彩亚, 等. 三维荧光光谱分析技术的应用研究进展[J]. 河北工业科技, 2012, 29(6):422-431

[5] 王旭东, 刘佩, 王磊, 等. 城市污水二级出水中溶解性有机物特性分析[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6):2186-2190

[6] Tang S J, Wang Z W, Wu Z C, et al. Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3):377-384

[7] 曲颖, 王磊, 王旭东, 等. 城市污水二级出水有机物性状及对膜污染的贡献[J]. 水处理技术, 2012, 38(8):15-19.

[8] Chern J M, Chien Y W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves[J]. Water Research, 2002, 36(3): 647-655

[9] 张鲜, 王莹, 高薇, 等. 紫外可见分光光度法测定污水中间-硝基苯酚的含量[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2012, 30(4):531-533

[10] Gondar D, Iglesias A, Lopez R, et al. Copper binding by peat fulvic and acids extracted from two horizon of ombrotrophic peat bog[J]. Chemosphere, 2006, 63: 82-88

[11] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1): 160-167

[12] 谢伟芳, 阮小燕, 胡继伟. 南明河沉积物孔隙水中溶解有机质的光谱特性[J]. 绿色科技, 2013, (4):195-199

[13] Zhang L Q, Wang L, Zhang G, et al. Fouling of nanofiltration membrane by effluent organic matter: Characterization using different fractions in wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(1): 49-53

[14] Wu J, Zhang H, He P J, et al. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis[J]. Science Direct., 2011, 45(5): 1711-1719

[15] 韩芸, 周学瑾, 彭党聪, 等. 氯消毒对城市污水中 DOM 的三维荧光特性影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2226-2230