

受污染水源饮用水处理工艺中的有机氮类化合物

古励, 刘冰, 于鑫*

中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021

* 联系人, E-mail: xyu@iue.ac.cn

2010-03-06 收稿, 2010-06-09 接受

国家自然科学基金(50678080)、中国科学院“百人计划”和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-452)资助

摘要 溶解性有机氮类化合物(dissolved organic nitrogen, DON)是目前饮用水领域关注的新问题. 以浙江北部某水厂为对象, 研究了受污染水源饮用水处理工艺中的 DON 的浓度水平和变化规律. 结果表明, 目前该水厂水源水中 DON 浓度偏高, 水厂所采用的处理工艺对 DON 的去除效率欠佳; 某些处理单元中的微生物活动可在一定程度上增加水中 DON 的浓度, 降低 DOC/DON 值, 可能会导致饮用水的遗传毒理学安全风险增大.

关键词

饮用水
水厂
有机氮

溶解性有机氮类化合物(dissolved organic nitrogen, DON)是水中溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)的重要组成部分^[1]. DON 主要来源于水体中细菌代谢所产生的溶解性微生物产物(soluble microbial products, SMP)、藻类的代谢产物、农业用水的排放以及土壤中存在的有机氮. DON 包含了一系列的含氮化合物, 包括含 NH 基、氨基化合物、腈类物质、嘌呤类和吡啶类化合物. 此外, 游离的氨基酸也被认为是 DON 的重要组成部分^[2]. DON 在饮用水中的含量很低, 与 DOM 的比例仅为 0.5%~10%, 但其在饮用水的消毒过程工艺中可与氯气或化合态氯(二氧化氯、氯胺)反应, 除生成常规的卤代烃、卤乙腈、卤乙酸等消毒副产物外, 还可生成一系列具有更强致癌性的氮消毒副产物(nitrogenous disinfection byproducts, N-DBPs). 目前被人类所获知的氮消毒副产物主要包括亚硝胺类(nitrosamines)、卤化硝基烷

烃类(halonitroalkane)和腈类化合物(nitriles). 相比研究者已经关注的卤代烃类消毒副产物, 氮消毒副产物的分子量更小, 亲水性更强, 致癌风险更高^[3]. 目前国际上对 DON 的研究处于起步阶段, 主要集中在 DON 的消毒产物的产生、检测和常规饮用水处理技术对其的去除上, 尚未有国家制定 DON 在氯化中所产生的消毒副产物浓度限定标准.

目前国内自来水厂多采用“混凝-沉淀-过滤-消毒”这一常规工艺. 在某些水源污染较为严重的地区, 也结合了高级氧化、生物过滤等深度和/或强化处理技术以去除水中的有机物和氨氮等污染物. 在过去对饮用水的研究中^[4], 研究者强调了饮用水处理过程中的 TOC、氨氮和浊度等指标, 而少有人关注水厂处理工艺中的 DON 的浓度变化. 在饮用水安全越来越受到关注的今天, 研究受污染水源饮用水处理工艺中 DON 的浓度水平和变化规律就显得

尤为必要和迫切.

基于上述背景, 我们开展了受污染水源饮用水处理工艺中 DON 的研究. 研究地点位于浙江省北部某水厂. 所选地区的水源水质状况不容乐观, 研究期间, 其水源水 DOC 浓度为 7.1~9.8 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 3.4~5.4 mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为 0.15~0.21 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为 3.1~3.9 mg/L. 考虑到水源水的污染状况, 该水厂于 2003 年对原有的“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规工艺进行了改进, 形成了较为复杂的“源水-生物流化床-混凝沉淀-过滤-一级臭氧-一级活性炭滤池-二级臭氧-二级活性炭滤池-二氧化氯消毒-出水”的工艺流程(以下简称“水厂工艺”). 该工艺已稳定运行 5 年左右, 实践证明该工艺可有效降低水源水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 TOC 浓度, 保障出厂水达标入网. 我们的研究在冬季开展, 持续时间为 20 d, 在水厂的每个工艺段末端设置定点采集样品. 所采样品经 0.45 μm 膜过滤后分析其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,

NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, 总氮和 DOC 浓度. NH₄⁺-N 的分析采用水杨酸-次氯酸盐光度法, NO₂⁻-N 的分析采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法, NO₃⁻-N 的分析采用紫外分光光度法, 总氮的分析采用过硫酸钾-紫外分光光度法, DOC 浓度采用 SHIMADZU TOC-E 分析获得, DON 的浓度由总氮减去 3 种无机氮之和获得. 采用三维荧光光谱仪 (F-4600 FL Spectrophotometer, Hitachi, Japan) 对水中有机物的结构性质进行了表征.

图 1 显示了 DON 在这一水厂工艺中的变化规律. 从图中可见, 本研究所在地区的水源水的水质较差, 在监测的周期内, 水源水中的 DON 的浓度为 0.9~1.8 mg/L, 高于目前文献[5]所报道水体中的 DON 浓度水平. 水源水首先经生物流化床处理. 生物流化床在原有的设计中被用于: ① 初步去除水中的氨氮; ② 降低水中 TOC 浓度; ③ 改善水源水的混凝效率. 在实际中, 我们研究发现, 生物流化床虽能有效降低水中的氨氮浓度, 但其对水中 DON 的去除效率很低, 不足 5%. 水源水经生物流化床处理后进入混凝沉淀阶段. 混凝沉淀阶段虽然主要以去除水中的悬浮颗粒物(SS)为目的, 但在该阶段中, 仍然有相当部分的有机物能得到去除. 从图中可以看出, 混凝沉淀阶段能有效的降低水中的 DON 浓度, 其去除率约为 20%^[6]. 水源水经混凝沉淀后进入砂滤阶段. 砂滤阶段用于进一步去除水中悬浮固体, 保证出水的浊度水平. 而在研究中我们发现, 砂滤阶段显著提升了水中 DON 的浓度水平, 出水 DON 的平均浓度水平约为 2.4 mg/L. 砂滤阶段中 DON 浓度水平的提高可以归结为石英砂滤料表面所生长生物膜代谢过程的溶解性有机物的释放. 过滤出水随即进入一级臭氧-活性炭处理单元. 在该处理单元中, 臭氧氧化虽能降低 DON 的浓度, 但后续的生物活性炭阶段仍然导致了出水 DON 浓度的升

高. 在二级臭氧-活性炭处理单元中, DON 的变化趋势亦是如此. 臭氧-生物活性炭工艺是目前国内研究和应用极为广泛的饮用水处理技术, 臭氧阶段氧化去除部分有机物或降低有机物的分子量, 改善待处理水的可生化性. 在臭氧氧化处理过程中, 部分 DON 可在氧化作用下转化为无机氮而得到去除. 臭氧氧化后续的生物滤池被用于进一步去除水中的残余有机组分, 改善水质. 同砂滤池一致, 由于填料表面生物膜的生长与活动, 生物滤池出水 DON 浓度有了一定程度的上升. 一方面, 微生物在降解有机质的同时, 会通过细胞裂解、细胞膜扩散、合成代谢损失等方式向周围环境释放出溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP)^[7]. 溶解性微生物产物的分子结构中富含氨基、酰胺基及硝基等官能团, 为典型的 DON. 另一方面, 部分微生物在代谢过程中死亡, 其残体及内含物的释放也可导致水中 DON 的升高. 同时, 我们也注意到, 虽然水中 DON 浓度在砂滤和炭滤阶段都有一定程度的增加, 但在同为生物处理的生物预氧化阶段中, DON 的浓度并未呈现出上升趋势. 我们认为这可能是由于生物流化床和滤池的不同的反

应器形式所致. 生物流化床是典型的完全混合式(CSTR)反应器, 而滤池则为推流式(PF)反应器, 在后者中, DON 易在推流反应中逐步累积, 从而导致出水 DON 浓度上升. 水源水经上述两级臭氧-生物活性炭处理后进入后续的消毒阶段, 从图中可以看出, 由于消毒阶段氧化作用的存在, 部分 DON 被氧化转化为无机氮形式, 从而降低了出水 DON 的浓度. 以上结果表明, 该水厂工艺对 DON 的去除效率欠佳, 某些处理阶段中的微生物活动甚至还可导致水中 DON 浓度的增加.

DOC/DON 是反映水中有机物含氮水平的重要指标, 我们同样对各工艺段的 DOC 浓度进行了分析测试, 通过计算得到了该水厂处理工艺中的 DOC/DON 的变化规律(图 2). 由图可见, 水厂源水的 DOC/DON 约为 6.3 mg C/mg N, 低于文献所报道的水平^[5], 表明该地区源水中有机物的含氮水平相对高. 生物预处理出水的 DOC/DON 与源水的水平接近. 后续的沉淀单元有效的降低了 DON 的浓度水平, 使得出水 DOC/DON 值上升. 砂滤阶段虽降低了出水的 DOC 值, 但由于其 DON 浓度的升高, 导致 DOC/DON 值急剧下降至 2.5 mg C/

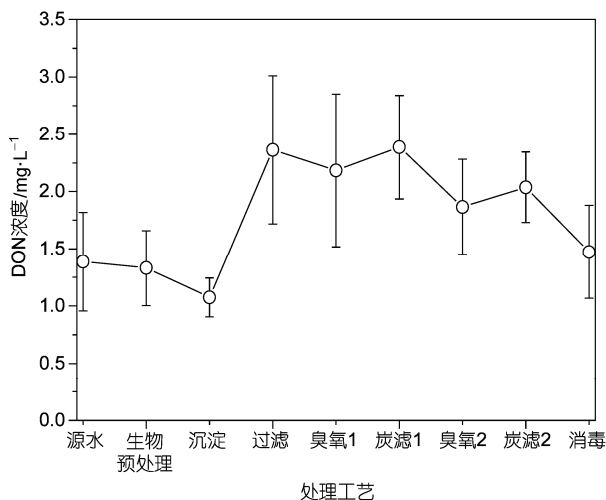


图 1 水厂工艺中的 DON 的浓度变化

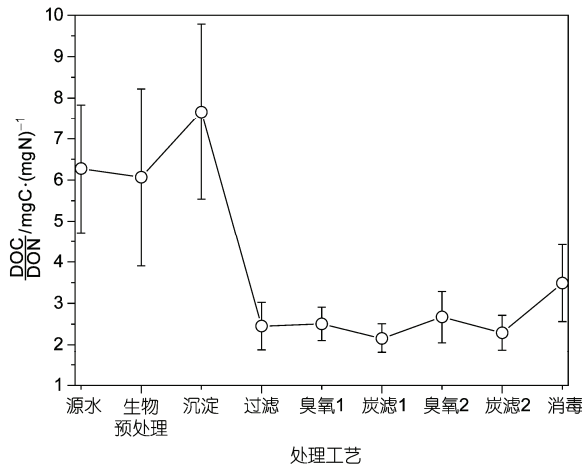


图2 水厂工艺中 DOC/DON 值的变化

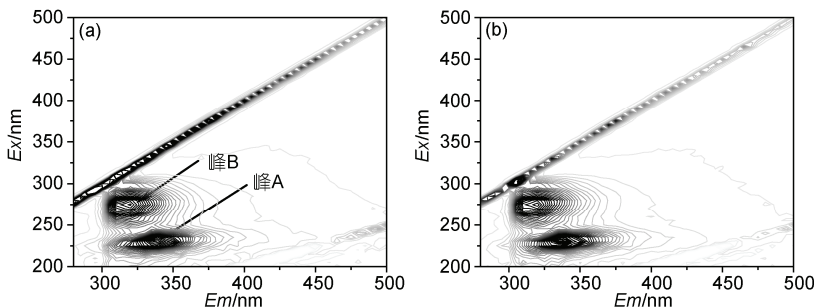


图3 典型水样的三维荧光光谱图(EEM)

(a) 一级臭氧氧化出水; (b) 一级活性炭出水

mg N 左右. 臭氧氧化能去除水中部分 DON, 导致了出水 DOC/DON 值的上升, 而活性炭滤池可在一定程度上增加水中 DON 浓度, 从而使得 DOC/DON 值出现下降. 在消毒阶段, 部分 DON 在氧化的作用下被转化为无机氮, 出水 DON 的浓度降低, 对应的 DOC/DON 的值出现上升. 总的来讲, DOC/DON 在水厂处理工艺中呈现下降趋势, 这充分表明, 水厂工艺虽能有效去除饮用水源水中的含碳有机物, 但在处理过程中, 仍然会产生一系列高含氮、低含碳的有机物, 使得出水中有机物的氮含量增加, 可能会在消毒过程中产生更多的 N-DBPs, 从而增大了饮用水的遗传毒理学安全风险.

采用三维荧光光谱(EEM)对水

中的有机物进行了分子结构表征, 选取了源水、砂滤出水、一级臭氧氧化出水、一级生物活性炭出水和消毒出水 5 个样本. 图 3 为典型水样的三维荧光光谱图(提供了生物活性炭进出水的谱图对比). 谱图中有两个主峰(峰 A 与峰 B), 另有若干在谱图中难以显现的小峰. 荧光光谱特性是表征

天然水体中的 DOM 重要参数. 图中所示峰 A 与峰 B 均为类蛋白荧光峰, 与水中有机物的芳香氨基酸结构有关. 峰 A 的最大值出现在 $Ex/Em=225\sim 240\text{ nm}/320\sim 350\text{ nm}$, 为低激发波长的类色氨酸荧光峰, 反映了水中的类色氨酸类物质. 峰 B 的最大值出现在 $Ex/Em=270\sim 290\text{ nm}/305\sim 320\text{ nm}$, 为高激发波长类酪氨酸荧光峰, 反映了水中的类酪氨酸类物质^[8].

表 1 展示了不同样品荧光峰的强度及波长, 并得到了峰 A 与峰 B 的强度比值. 表 1 的结果显示了水中的有机物在整个水厂流程中的变化情况. 从表中可见, 源水经过砂滤池过滤后, 两峰的强度都出现了一定程度的增加, 且两者的比值由源水的 1.18 上升至 1.21. 同样, 经过生物活性炭处理后, 峰 A 与峰 B 的比值相比进水也呈现上升趋势, 由生物活性炭进水的 0.94 上升至 0.97. 荧光峰强度的增加证实了过滤(砂滤与生物活性炭过滤)处理过程中新的有机物的产生, 而峰 A 与峰 B 的强度比值的增加表明在过滤中, 微生物活动所产生类色氨酸类物质多于类酪氨酸类物质. 在微生物的作用下, 水中有机物的种类已发生了明显改变, 而所产生的类蛋白物质含氮丰富, 导致了出水 DON 浓度的升高. 此外, 经过氧化处理(臭氧氧化与氯消毒)后, 峰 A 与峰 B 的强度及两者的比值均减小, 表明在氧化作用下, 水中的类色氨酸类物质更易得到去除.

经过上述研究, 我们可以得到:

- (1) 目前国内水厂所采用的水处理工艺对 DON 的去除效率欠佳;
- (2) 某些

表 1 样品的 EEM 表征数据

样品名	峰 A		峰 B		峰 A/峰 B
	Ex/Em	强度	Ex/Em	强度	
源水	230/340	3191	275/310	2704	1.18
砂滤出水	230/340	3520	275/310	2890	1.21
臭氧氧化出水	230/335	1871	275/310	1981	0.94
生物活性炭出水	230/340	1876	275/310	1930	0.97
消毒出水	230/340	1453	280/315	1559	0.93

处理单元的微生物活动可在一定程度上增加水中 DON 的浓度,并降低 DOC/DON 值,可能会在消毒的过程中产生更多的 N-DBPs,从而导致饮用水的遗传毒理学安全风险增大,值得我们再开展深入的研究.

参考文献

- 1 李伟,徐斌,夏圣骥,等. 饮用水中溶解性有机氮类化合物的控制研究进展. 中国给水排水, 2009, 25: 22—26
- 2 Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product. Water Res, 2002, 36: 817—824
- 3 Leenheer J A, Dotson A, Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen fractionation. Ann Environ Sci, 2007, 1: 45—56
- 4 王琳, 王宝贞. 优质饮用水净化技术. 北京: 科学出版社, 2001
- 5 Westerhoff P, Mash H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: A review. J Water Supply Res T, 2002, 51: 415—448
- 6 Wontae L, Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. Water Res, 2006, 40: 3767—3774
- 7 Yu X, Ye L, Wei G. Modeling the formation and degradation of soluble microbial products (SMP) in drinking water biofiltration. Water Sci Eng, 2008, 1: 93—101
- 8 王江涛, 关哈斯高娃, 赵卫红, 等. 东海海水中荧光溶解有机物质的三维荧光光谱特征. 光谱学与光谱分析, 2009, 29: 1345—1348