

脱氯对降低消毒污水致生物毒性的作用

魏 杰, 王丽莎, 宁大亮, 魏东斌, 胡洪营
(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 选取亚硫酸钠为脱氯剂,利用发光细菌法考察了脱氯作用对降低由余氯引起的生物毒性的效果。结果表明,经氯化消毒后污水的生物毒性明显增强,这主要是由消毒副产物引起的;投加脱氯剂可减小甚至消除由副产物引起的急性毒性,其最可能原因是脱氯剂与一部分副产物反应而生成毒性较小甚至没有毒性的物质。

关键词: 消毒后污水; 脱氯; 生物毒性; 发光细菌法

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2004)04-0016-04

Effect of Dechlorination on Reduction of Biotoxication of Disinfected Wastewater

WEI Jie, WANG Li-sha, NING Da-liang, WEI Dong-bin, HU Hong-ying
(Dept of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: By selecting sodium sulfite as dechlorinating agent, photobacteria method was used to investigate the effect of dechlorination on reduction of biotoxication incurred by residual chlorine. It was found that the biotoxication of wastewater after chlorine disinfection is increased remarkably, which mainly results from the disinfection byproducts. Addition of dechlorinating agent can reduce or eliminate the acute toxicity caused by disinfection byproducts. It may be because that the reaction of dechlorinating agent with part of byproduct results in the formation of materials with less toxicity or without toxicity.

Key words: disinfected waste water; dechlorination; biotoxicity; photobacteria method

污水再生利用的关键问题是水质安全保障问题。消毒可以杀灭病原微生物,防止流行疾病的传播,是保障回用水生物学安全的必要措施。传统氯消毒因具有效果可靠、操作简便、价格便宜等优点而成为许多污水处理厂的首选,但研究显示余氯对水生生物有强烈的毒性效应^[1-2]。1971年,美国加利福尼亚州首先做出规定,采用氯消毒的污水处理厂必须有脱氯措施(确保余氯值 <0.1 mg/L)。将余氯完全或大部分脱除就是所谓的“氯化/脱氯消毒”,20世纪80年代以后,该技术在国外的污水消毒领

域逐渐占据重要地位^[3]。

研究与实践表明,脱氯除了可以降低由余氯引起的生物毒性外,还能减小由消毒副产物引起的生物毒性^[4]。笔者以亚硫酸钠为脱氯剂,考察了脱氯对污水急性毒性的降低效果。

1 试验材料与方法

1.1 水样

试验用水先后采用北京市酒仙桥污水处理厂的沉淀池出水及清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室污水处理装置出水与高碑店污水处理

基金项目:“十五”国家科技攻关课题(2001BA610A-05B2);国家自然科学基金资助项目(20277025);国家重点基础研究发展规划(973)项目(GI999045711)

厂二沉池出水的混合水(水样取回后于4℃下黑暗保存),两种水样的水质如表1所示。

表1 原水水质 mg/L

污水种类	NH ₃ -N	COD
沉淀池出水	0.5	60
混合污水	2.0	25.7

1.2 试剂

消毒剂:次氯酸钠(分析纯)溶液,使用前将其稀释成有效氯含量分别为10.1和0.1g/L的储备液,并置于暗处4℃下保存,每次试验时测定有效氯含量后立即使用。

脱氯剂:亚硫酸钠(分析纯),使用前配制成浓度分别为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} mol/L的溶液,当天配制当天使用。

缓冲溶液(pH=7):称取11.7g氢氧化钠和68.1g磷酸二氢钾,用高纯水配制成1L缓冲溶液,贮存于棕色磨口玻璃瓶中待用。

1.3 试验方法

① 氯对发光细菌的急性毒性试验:用次氯酸钠储备液配制一系列浓度的游离性氯溶液;向氨氮值为20mg/L的氯化氨溶液中投加不同量的次氯酸钠,配制成一系列浓度的氯胺溶液,分别测定它们对发光细菌的急性毒性。

② 脱氯时间试验:分别配制45.0mg/L的游离性氯溶液和51.5mg/L的氯胺溶液,以理论反应比例向这两种溶液中投加亚硫酸钠,测定残留余氯随时间的变化情况。

③ 脱氯试验:调节水样pH值为7,然后将2.5L水样装入带有瓶塞(内衬四氟乙烯膜)的3L玻璃瓶中,同时加入缓冲溶液60mL。按设计投氯量投加合适浓度的次氯酸钠储备液后置于20℃恒温培养箱避光静置30min。接着将水样摇匀并分装于一系列600mL的玻璃瓶中(每瓶分装容量为200mL)。在等当量点附近设计一系列脱氯剂投量,按此加入脱氯剂,摇匀后测定残留总余氯及对发光细菌的急性毒性。

④ 脱氯剂影响原因初探试验:配制一系列亚硫酸钠溶液,测定其对发光细菌的急性毒性;在三氯甲烷溶液中加入不同量的亚硫酸钠,检测三氯甲烷溶液对发光细菌的急性毒性。

1.4 分析测试方法

试验中有关水质指标的测定均参照《水质分析

方法国家标准汇编1996》⁵¹,其中pH:pH电极法;总氯:HI93711型游离氯、总氯离子浓度比色计;对发光细菌的急性毒性:发光细菌法,结果以发光细菌抑制率表示(该值越大则污水的急性毒性水平越高)。

$$\text{发光抑制率} = \frac{\text{盐水中的测定样中发光强度} - \text{盐水中的发光强度}}{\text{盐水中的发光强度}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 氯对发光细菌的急性毒性

游离性氯和化合性氯对发光细菌的急性毒性如图1所示。

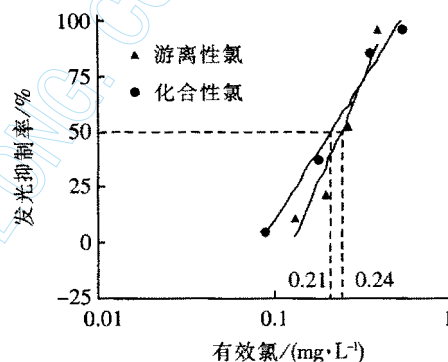
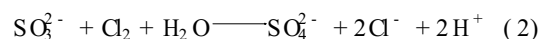


图1 氯对发光细菌的急性毒性

从图1可以看出,游离性氯和化合性氯浓度与发光抑制率有很好的线性关系,它们对发光细菌的半抑制浓度分别为0.24和0.21mg/L,二者对发光细菌都具有很强的急性毒性。国外的相关研究表明,氯对金体美洲鳊鱼的96h半致死浓度为0.2mg/L,对淡水鱼的94h半致死浓度为0.08~0.26mg/L,可见余氯具有较强的生物毒性。因此在研究消毒后污水的毒性时,需要控制余氯在很低的水平以消除其对试验的干扰。笔者的试验结果显示,控制脱氯后余氯浓度<0.1mg/L便不会对发光细菌产生明显的抑制作用。

2.2 亚硫酸盐脱氯反应及其反应时间

亚硫酸盐脱氯的反应方程式为:



由式(2)可知,脱氯反应中亚硫酸钠与有效氯的物质的量之比(硫氯比)为1:1。由于污水中可能存在一些氧化性的物质,故实际物质的量之比通常会高于1:1(可通过试验确定)。

为了解脱氯反应时间,以确定投加脱氯剂后进

行急性毒性试验的时间间隔,进行了脱氯时间试验。结果表明,无论是游离性氯还是化合性氯,采用亚硫酸钠脱氯时在3 min之内就可反应完全(见表2)。

表2 脱氯反应中余氯随时间的变化 mg/L

余氯形态	初始	3 min	10 min	30 min
游离	45.00	10.00	9.70	10.40
化合	51.50	7.40	7.40	7.40

2.3 脱氯对消毒后污水急性毒性的影响

脱氯对消毒后污水急性毒性的影响如图2所示(A点为脱氯反应的等当量点,即此时的余氯恰好脱除干净)。

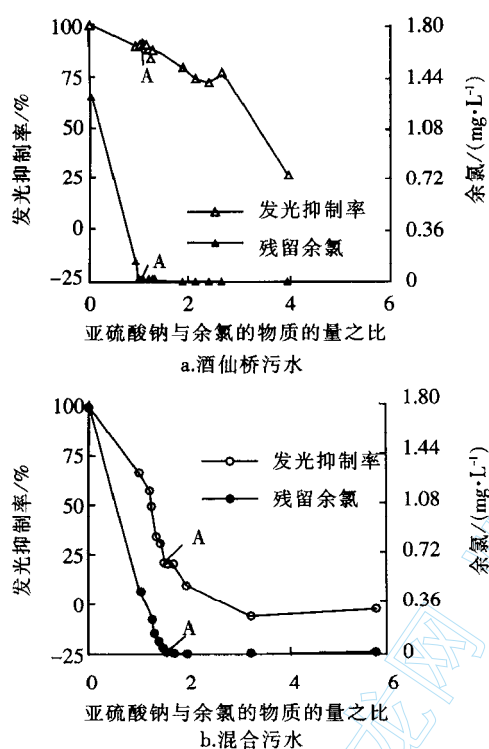


图2 亚硫酸钠投量对污水急性毒性的影响

由图2可知,消毒后的污水在脱氯完全时(A点时)对发光细菌仍然有明显的抑制作用,而消毒前的污水对发光细菌不具有急性毒性,可见生成的消毒副产物可使消毒后污水的急性毒性明显增强。此外,消毒后污水的急性毒性随着亚硫酸盐投量的增加而减小,有时急性毒性甚至完全消失。在亚硫酸钠过量前(A点之前),污水对发光细菌毒性的减小与余氯逐渐被脱除有关;而亚硫酸钠过量后(A点之后,此时的毒性物质主要是消毒副产物),污水的急性毒性仍随亚硫酸钠投量的增加而减小,并最终降至较低的毒性水平,有时急性毒性甚至完全消失。该现象在现有文献中没有被提及,出现这一现象可

能有以下原因:

① 亚硫酸钠不仅能脱除余氯,而且对发光细菌的生长有促进作用,并随其浓度的增加而增大,这种促进作用抵消了由消毒副产物产生的毒性。

② 亚硫酸钠可以和有毒副产物(如部分有机氯胺)反应而使其分解为无毒或毒性更小的物质。

③ 亚硫酸钠的存在可以阻断大部分消毒副产物作用于靶器官的途径,从而对消毒副产物的急性毒性产生明显的拮抗作用。

2.4 脱氯作用分析

首先考察了亚硫酸钠本身对发光细菌的生理特性影响,结果表明,亚硫酸钠不但不能促进发光细菌的生长,而且随着其浓度增加则对发光细菌的抑制率增大(亚硫酸钠对发光细菌的半抑制浓度为15.6 mmol/L)。在脱氯试验中亚硫酸钠投加浓度为0~0.052 mmol/L,它对发光细菌影响很小。可见,亚硫酸钠能降低消毒后污水对发光细菌的毒性不是因为它对发光细菌的生长有促进作用。

亚硫酸钠为无机盐,它在溶液中主要以离子态存在,而常见的消毒副产物为有机物,二者在结构上存在着相当大的差异,理论上不存在亚硫酸钠能够阻断消毒副产物产生毒性作用途径的可能性。为了证明这个想法,考察了投加亚硫酸钠时三氯甲烷(不与亚硫酸钠发生反应)对发光细菌的急性毒性,结果如图3所示。

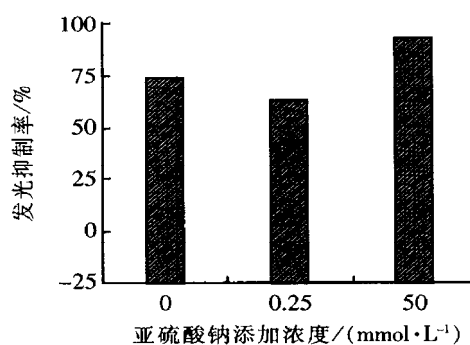


图3 亚硫酸钠对三氯甲烷急性毒性的影响

由图3可知,三氯甲烷(6.1 mmol/L)中加入低浓度亚硫酸钠时发光抑制率略有减小;当加入高浓度亚硫酸钠时发光抑制率反而明显增大。综上所述,无论亚硫酸钠浓度高低均不存在三氯甲烷毒性大幅度减小的情况。由此可见,亚硫酸钠无法有效阻断三氯甲烷产生急性毒性的途径,而且在浓度较高时,由于自身对发光细菌的抑制反而使急性毒性增强。

综上所述,亚硫酸钠能降低消毒后污水急性毒

性的主要原因是它与一部分具有急性毒性的副产物反应生成了毒性较低甚至没有毒性的物质。

3 结论

① 余氯具有较大的生物毒性,因此在对污水采取氯消毒后应该脱氯。

② 亚硫酸钠脱氯反应速率较快,在 3 min 内反应就已基本结束。

③ 经氯化消毒后污水的生物毒性较消毒前明显增强,这主要是由消毒副产物引起的,投加脱氯剂会减小甚至消除由副产物引起的急性毒性。

④ 脱氯剂与一部分副产物反应而生成毒性较小甚至没有毒性的物质是脱氯剂减小消毒后污水生物毒性的主要原因。

参考文献:

- [1] 黄洪辉,张穗,陈浩如,等.余氯对大亚湾海区平鲷和黑鲷幼鱼的毒性研究[J].热带海洋学报,1999,18(3):38-44.
- [2] White G C. Handbook of chlorination and alternative disinfectants[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1999.
- [3] Jameel R H, Helz G R. Organic chloramines in disinfected wastewater: rates of reduction by sulfite and toxicity [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18(9): 1899-1904.
- [4] 张淑琪,王根凤,王占生.氯化消毒对自来水致突变性影响研究[J].癌变 畸变 突变,1999,11(5):224-226.
- [5] 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.

作者简介:魏杰(1979-),男,福建三明人,硕士研究生,研究方向为污水再生利用。

电话:(010)62775447(H) 62778955(O)

E-mail:weijie97@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2003-10-21

筑龙网 WWW.ZHULON.COM