

猪场废水高剂量次氯酸钠消毒下消毒副产物的赋存特征研究

王恩全, 徐雄, 隋倩雯, 郑蕊, 陈梅雪, 刘权震, 张倩茹, 魏源送

引用本文:

王恩全, 徐雄, 隋倩雯, 郑蕊, 陈梅雪, 刘权震, 张倩茹, 魏源送. 猪场废水高剂量次氯酸钠消毒下消毒副产物的赋存特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 662–671.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0957>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

A/O与SBR工艺处理猪场废水厌氧消化液对比研究

蔡英英, 韩志刚, 邓良伟, 王文国

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 648–657 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0895>

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430–438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 884–893 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166>

养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析

代小蓉, 王雷平, 满尊, 王鹏涵, 何宇轩, 肖航

农业环境科学学报. 2022, 41(5): 1067–1079 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1136>

猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估

程宇航, 李合莲, 徐国豪, 韩雪梅, 刘英豪

农业环境科学学报. 2022, 41(1): 183–192 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0574>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王恩全, 徐雄, 隋倩雯, 等. 猪场废水高剂量次氯酸钠消毒下消毒副产物的赋存特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 662–671.

WANG E Q, XU X, SUI Q W, et al. Generation of disinfection by-products during high-dose sodium hypochlorite disinfection of swine wastewater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(3): 662–671.

猪场废水高剂量次氯酸钠消毒下 消毒副产物的赋存特征研究

王恩全^{1,2,3}, 徐雄⁴, 隋倩雯^{1,3*}, 郑蕊⁶, 陈梅雪^{1,3*}, 刘权震⁴, 张倩茹⁵, 魏源送^{1,2,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室, 北京 100085; 4. 中国科学院生态环境研究中心中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 5. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所农业农村部面源污染控制重点实验室, 北京 100081; 6. 安平县弘嘉环保技术有限公司, 河北 衡水 053600)

摘要:为了明晰猪场废水高剂量 NaClO 消毒产生消毒副产物(DBPs)的赋存特征,本研究采集了典型猪场废水厌氧消化+改良 A²O 工艺的不同工艺段出水,采用全二维气相色谱-质谱联用(GC×GC-qMS)结合三维荧光(3D-EEM)分析,研究了猪场废水厌氧消化+改良 A²O 工艺处理过程有机物变化对 DBPs 的影响。猪场原水、厌氧消化池出水、改良 A²O 池出水经 100 mg·L⁻¹ NaClO 消毒后共检测到 10 类 38 种 DBPs。猪场原水消毒后检测到大量氯酚类和氯杂环类 DBPs,厌氧消化+改良 A²O 工艺对这部分 DBPs 前体物有很好的去除效果,经厌氧消化处理后氯酚类和氯杂环类 DBPs 分别减少了 88.50%、77.64%。但厌氧消化会增加酯类和烃类,使氯酯类和氯烃类 DBPs 产生量分别增加了 392.18%、68.37%,改良 A²O 工艺可以去除部分氯酯类和氯烃类 DBPs 前体物。改良 A²O 工艺出水有机物 C/N 升高、H/C 降低, HIX 增大,腐殖化程度与稳定程度升高、芳香度升高,可能是出水消毒后氯烃类 DBPs 增加的原因。厌氧消化+改良 A²O 工艺难以去除氯酯类和氯烃类 DBPs 前体物,猪场废水处理系统需要加强对这部分前体物的去除能力。

关键词:猪场废水;次氯酸钠消毒;消毒副产物;全二维气相色谱-质谱联用分析(GC×GC-qMS)

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)03-0662-10 doi:10.11654/jaes.2022-0957

Generation of disinfection by-products during high-dose sodium hypochlorite disinfection of swine wastewater

WANG Enquan^{1,2,3}, XU Xiong⁴, SUI Qianwen^{1,3*}, ZHENG Rui⁶, CHEN Meixue^{1,3*}, LIU Quanzhen⁴, ZHANG Qianru⁵, WEI Yuansong^{1,2,3}

(1.State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4.Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 5. Key Laboratory of Nonpoint Source Pollution Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute

收稿日期:2022-09-27 录用日期:2022-11-15

作者简介:王恩全(1997—),男,四川泸州人,硕士研究生,从事畜禽废水消毒研究。E-mail:eqwang_st@rcees.ac.cn

*通信作者:隋倩雯 E-mail:qwsui@rcees.ac.cn; 陈梅雪 E-mail:mxchen@rcees.ac.cn

基金项目:中国科学院生态环境研究中心自主部署项目(RCEES-TDZ-2021-26);中国科学院青年创新促进会项目(2021042);中国农业科学院科技创新工程项目(GJ2022-14)

Project supported: Self-Deployed Project of Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences (RCEES-TDZ-2021-26); The Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2021042); The Agricultural Science and Technology Innovation Program of Chinese Academy of Agricultural Sciences (GJ2022-14)

of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 6. Anping Hongjia Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hengshui 053600, China)

Abstract: In order to clarify how disinfection by-products (DBPs) were produced during disinfection, in this study, the samples were collected from the effluent of different treatment units in a typical swine wastewater treatment plant, which comprised of anaerobic digestion and an improved A²O process. The comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry (GC×GC-qMS) combined with three-dimensional fluorescence (3D-EEM) was applied to analyze the effect of organic compounds on DBPs generation. A total of 38 DBPs in 10 categories were found with a high concentration of chloro-phenols and chloro-heterocyclic DBPs observed in disinfected raw swine wastewater. Anaerobic digestion and the improved A²O process eliminated the majority of the DBP precursors. After anaerobic digestion, chloro-phenols and chloro-heterocyclic DBPs were reduced by 88.50% and 77.64%, respectively. However, an increase in the concentration of esters and hydrocarbons after anaerobic digestion, increased the production of chloro-esters and chloro-hydrocarbons by 392.18% and 68.37%, respectively. Improved A²O process could remove certain precursors of chloro-esters. The increase in C/N ratio, decrease in H/C ratio, and increase in HIX of organic compounds indicated the enhancement of humification degree, stability degree, and aromaticity in the effluent of improved A²O. It would partly explain the increase in chloro-hydrocarbons DBPs after disinfection. Anaerobic digestion and improved A²O process removed relatively little of the precursors of chloro-esters and chloro-hydrocarbons; thus, the swine wastewater treatment system needs to strengthen its removal capacity.

Keywords: swine wastewater; sodium hypochlorite disinfection; disinfection by-products; comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry (GC×GC-qMS)

猪场废水主要来源于养殖过程中排泄的粪便尿液、饲料残渣、圈舍冲洗水等,其组分复杂,悬浮物、氨氮、有机物浓度很高^[1]。猪场废水中含有大量致病性病原体,是导致猪场发生交叉感染、暴发传染病的原因之一^[2],特别是非洲猪瘟病毒可通过患病猪的排泄物和分泌物传播^[3]。加大消毒剂用量是防控畜禽疫病和人畜共患病的病原体通过粪便污水传播扩散的有效措施^[4-5]。

次氯酸钠(NaClO)是畜禽养殖污水常用的消毒剂,消毒过程会产生消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)^[6-7]。长期以来针对DBPs的研究主要集中在饮用水^[8-13]和市政污水消毒过程^[14-15]。随着分析技术的发展,目前已发现上百种DBPs^[16-17],其中三卤甲烷(Trihalomethanes, THMs)、卤乙酸(Haloacetic acids, HAAs)等具有致癌及生殖发育毒性的DBPs成了典型的环境风险物质^[11]。溶解性有机物(Dissolved organic matter, DOM)是生成DBPs的重要前体物,DOM浓度越高,DBPs生成势越大^[18]。溶解性芳香族蛋白质、腐植酸类及富里酸类是THMs的主要前体物^[19],含氮DOM是含氮DBPs的重要来源^[20]。污水生物处理过程产生的溶解性微生物产物(Soluble microbial products, SMP)是DBPs的重要前体物,特别是分子量小于1 kDa的SMP具有较高的DBPs生成势^[21-23]。随着消毒剂使用量的增加,DBPs的生成量和毒性风险也会增加^[24-25]。猪场废水COD可达983~15 000 mg·L⁻¹^[26-28],在高剂量NaClO消毒下可能产生较多的

DBPs,目前猪场废水生物处理工艺对DBPs生成的影响尚不清楚。

三维荧光分析(Three-dimensional fluorescence, 3D-EEM)可以根据有机物的荧光特性分析水中有机物组成的变化^[29-30]。全二维气相色谱-质谱联用分析(Comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry, GC×GC-qMS)峰容量大、灵敏度高^[31],与NIST质谱数据文库进行匹配比较,结合ChemSpider等化学物质数据库网站,能够实现复杂体系的有机物筛查。Li等^[32-34]采用GC×GC-qMS对饮用水中的挥发性和半挥发性有机物进行了非目标筛查分析,结合官能团结构鉴定出了不同化学类别的有机物。猪场废水有机物浓度高且组成复杂^[1],GC×GC-qMS能够提供有机物筛查分析的有效手段。

本研究采用GC×GC-qMS结合3D-EEM的方法,对猪场废水厌氧消化+改良A²O工艺各段出水经高剂量NaClO消毒前后的有机物及DBPs进行了分析,研究了各段工艺对有机物组成变化及DBPs生成的影响,以了解猪场废水生物处理工艺对高剂量NaClO消毒下DBPs生成的影响。

1 材料与方法

1.1 水样采集

水样采自河北省衡水市某集约化养猪厂的废水处理工程(处理规模1 500 m³·d⁻¹),该工程采用的处

理工艺为厌氧消化+改良 A²O 工艺,改良 A²O 工艺中存在部分厌氧氨氧化反应^[35-37],工艺流程如图 1。使用棕色瓶采集水样 2 L,24 h 内带回实验室 4 ℃冷藏保存,并尽快进行常规水质指标测定和 GC×GC-qMS 分析。

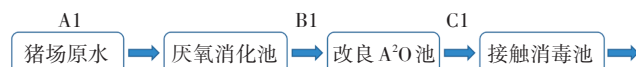


图 1 养猪厂废水处理工艺流程

Figure 1 Process flow of swine wastewater treatment

1.2 实验材料

色谱级二氯甲烷、甲醇、正己烷均购自 Thermo Fisher Scientific (Waltham, 美国)。NaClO 溶液(化学纯)购自国药集团化学试剂有限公司。Oasis® HLB 6cc (500 mg) LP 萃取柱购自 Waters (Milford, 美国)。Supelclean™ LC-18 500 mg SPE 固相萃取柱购自 Supelco (Bellefonte, 美国)。

1.3 消毒实验

根据《非洲猪瘟防治技术规范(试行)》^[5],本研究 NaClO 投加浓度为 100 mg·L⁻¹。取冷藏保存的 A1、B1、C1 水样 500 mL 放置至室温,置于反应瓶中,加入 NaClO 溶液,迅速将反应瓶密封,用铝箔包裹遮光,用磁力搅拌器搅拌反应 24 h。24 h 后,按照 105% 比例加入过量硫代硫酸钠溶液,以消除未反应的余氯^[38]。NaClO 消毒后水样标记为 A2、B2、C2。

1.4 分析方法

1.4.1 常规水质参数分析

pH、浊度测定分别采用 pH 计(FE20, Mettler Toledo, 上海)、浊度仪(2100Q, HACH, Colorado, 美国)。悬浮固体浓度(SS)、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P 和粪大肠菌群测定均采用《水和废水监测分析方法(第四版)》中的方法:SS 采用重量差值法,NH₄⁺-N 采用纳氏试剂光度法,NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法,NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法,PO₄³⁻-P 采用钼锑抗分光光度法,粪大肠菌群采用滤膜法。溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)根据 APHA 5310B 方法采用 TOC 测定仪测定(TOC-L CPH, SHIMADZU, Kyoto, 日本)。

1.4.2 三维荧光分析

水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后进行 3D-EEM 分析。采用 F-4700 荧光光度计测定(HITACHI, Tokyo, 日本)。激发波长(E_m)范围为 220~550 nm,发射波长(E_s)范围为 200~400 nm,间隔均为 5 nm。扫描速度

为 50 000 nm·min⁻¹,激发光、发射光狭缝宽度均为 5 nm。腐殖化指数(Humification index, HIX)与水样腐殖化程度密切相关^[39],采用公式 1 计算。

$$HIX = \sum_{i=435}^{480} F_i / \sum_{i=300}^{345} F_i \quad (1)$$

式中: F_i 为 E_s=254 nm、E_m=i nm 时的荧光强度。

1.4.3 全二维气相色谱-质谱联用分析

水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后,采用 Li 等^[34]的方法进行样品预处理:将 LC-18 固相萃取柱依次用 10 mL 二氯甲烷、甲醇和超纯水缓慢通过柱体进行活化后,和 HLB 固相萃取柱串联。将 500 mL 水样以 3~5 mL·min⁻¹ 的速度缓慢地通过串联柱。然后用 20 mL 二氯甲烷缓慢地洗脱串联柱,收集洗脱液。采用无水硫酸钠对洗脱液进行干燥去除水分,用氮气吹脱挥发二氯甲烷,至剩余的洗脱液体积低于 100 μL 时,用正己烷定容至 500 μL 后上样分析。

GC×GC-qMS 分析采用 Agilent 7890A GC 及 Agilent 5975C 电子碰撞电离质谱检测器(EI-qMS)、ZX-2 液氮冷却回路热调制器。第一维色谱柱为 Agilent DB5-MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm),第二维色谱柱为 SGE BPX-50 (2 m×0.1 mm×0.1 μm)。调制周期为 8 s,热脉冲持续时间为 400 ms。采用高纯氦气(99.999%)作为载气,载气流速 1 mL·min⁻¹。注射器温度设置为 280 ℃,在无分流模式下注入 1 μL 样品。程序升温起始温度为 40 ℃,升温速度为 2.5 ℃·min⁻¹,终点温度为 300 ℃,并保持 5 min。电子碰撞源温度设置为 200 ℃。经过 8 min 溶剂延迟时间之后,以每秒 20 个光谱的速度从 m/z 在 45~350 范围收集质谱数据。二维图谱采用 GC Image 2.1 工作站(Zoex, 美国)进行数据处理分析。工作站将图谱中的质谱峰与 NIST-05 库中的化合物数据进行比对,以峰的相似性值大于 700 并且反向匹配值大于 600 作为化合物的鉴定标准^[32]。

峰体积与物质浓度成正比^[40]。以某种物质在该水样中的峰体积(A_i)与 3 种水样中最大的峰体积(A_{max})的比值计算归一化指数(φ)(公式 2),表示相对含量的多少。

$$\varphi = A_i / A_{\max} \quad (2)$$

消毒前后样品的归一化指数采用 Canoco 5.0 (Microcomputer Power, 美国)进行主坐标分析(PCoA)。

2 结果与讨论

2.1 消毒前后水质变化

猪场废水经厌氧消化+改良 A²O 工艺处理及 NaClO 消毒前后的水质参数如表 1 所示。厌氧消化对 SS、

浊度、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、DOC 的去除率分别为 73.73%、37.32%、52.46%、62.89%。改良 A^2O 工艺对 SS、浊度、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、DOC 的去除率分别为 79.68%、82.88%、94.38%、76.54%、44.93%。DOC 去除主要发生在厌氧消化段,去除了 $339.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除主要发生在改良 A^2O 段,去除了 $880.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO 消毒后, A2、B2、C2 中均未检测出粪大肠菌。

消毒后 A2、B2、C2 的 DOC 分别降低了 75.67%、20.74%、31.31%,表明猪场原水中的 DOC 更容易被 NaClO 氧化去除,而厌氧消化出水和改良 A^2O 出水可降解有机物浓度已明显降低,不同类型有机物在 NaClO 处理后的降解与转化需要深入探讨。

表 1 消毒前后的水质参数

Table 1 Water quality parameters before and after disinfection

参数 Parameter	A1	A2	B1	B2	C1	C2
pH	6.52		7.70		7.57	
SS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 360		620		126	
浊度 Turbidity	1 813		1136		194	
$\text{NH}_4^+\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	342.33		933.33		52.43	
$\text{NO}_2^-\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.02		0.08		28.69	
$\text{NO}_3^-\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	10.03		15.01		23.76	
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	59.53		28.30		6.64	
DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	540.39	131.69	200.55	159.12	110.45	75.89
粪大肠菌数 Fecal coliform($\times 10^6\text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$)	18.0	—	2.0	—	0.3	—

水样的 3D-EEM 分析如图 2 所示,猪场废水经厌氧消化后,区域 I、II 的荧光强度明显降低,经改良 A^2O 处理后区域 I 的荧光强度进一步降低(图 2a),消毒前后水样在两个区域(I、II)的荧光强度均下降明显。已有研究表明, HIX 与水样腐殖化程度密切相关^[39],可作为消毒产生 DBPs 的评价指标。A1、B1、C1 的 HIX 分别为 0.327、1.527、0.541,厌氧消化后先升高,经改良 A^2O 处理后又降低(图 2b)。经过厌氧消化和改良 A^2O 工艺处理之后,易降解有机物均被微生物降解利用,残留的难降解性腐殖质占 DOM 的比例增加,这可能是 C1 的 HIX 比 A1 大的原因^[41]。

2.2 DBPs 的赋存特征

各工艺段出水消毒后的 DBPs 的赋存情况如图 3 所示。共检测到 38 种 DBPs, A2、B2、C2 分别含有其中的 33、33、26 种,根据官能团和化合物结构,可分为氯酚类、氯杂环类等 10 类(图 3a)。A2、B2、C2 总峰体积分别为 9.81×10^7 、 4.35×10^7 、 2.38×10^7 (图 3b), B2、C2 较 A2 分别减少了 55.68%、75.75%,呈现出明显的下降趋势。A2 中物质数量和峰体积最多的 3 类是氯酚类、氯杂环类、氯烃类。A2 中氯酚类峰体积分别是 B2、C2 的 15.94、22.51 倍,氯杂环类峰体积分别是 B2、C2 的 19.79、30.33 倍。B2 中物质数量最多的 3 类是氯酚类、氯杂环类、氯酯类;峰体积最多的 3 类是氯酯类、氯酚类、氯烃类。和 A2 相比, B2 氯酚类、氯杂环类的峰体积分别减少了 88.50%、77.64%,表明氯酚类

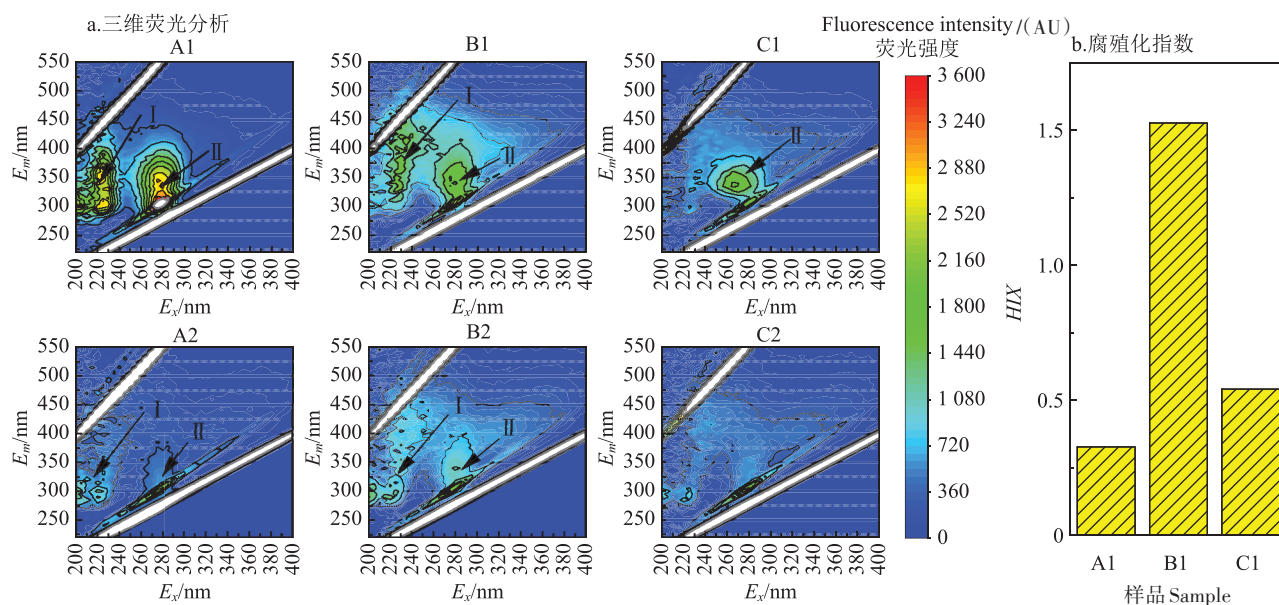


图 2 三维荧光分析及腐殖化指数

Figure 2 Three dimensional fluorescence analysis, and humification index

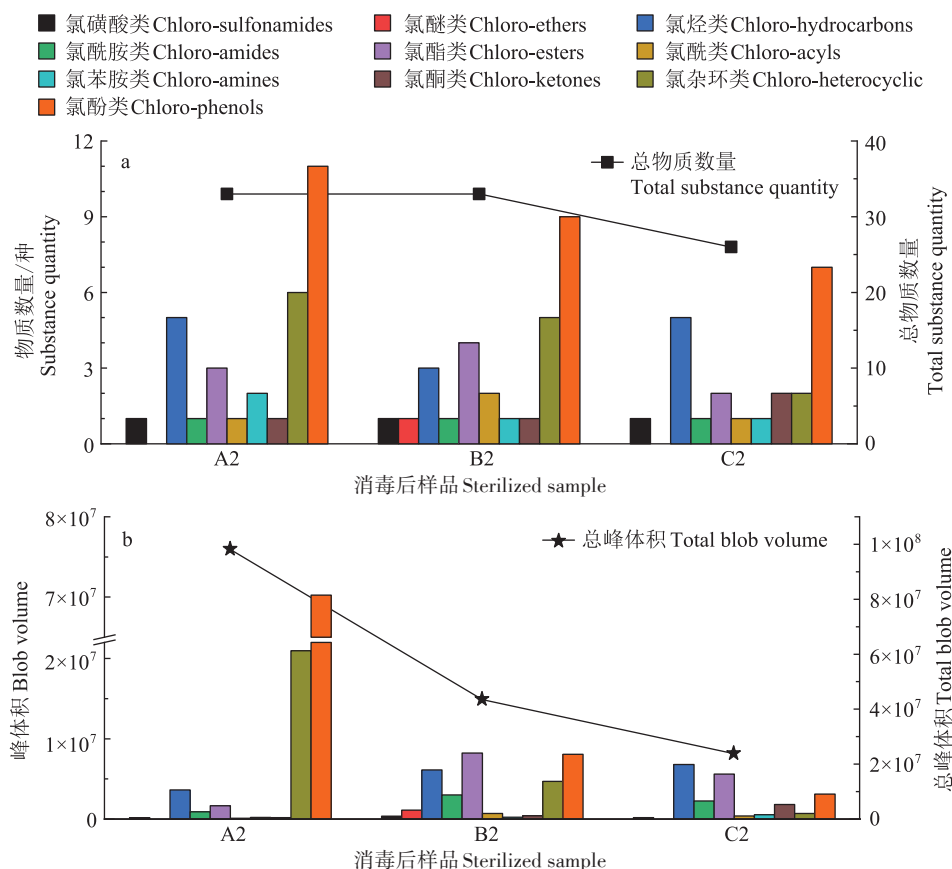


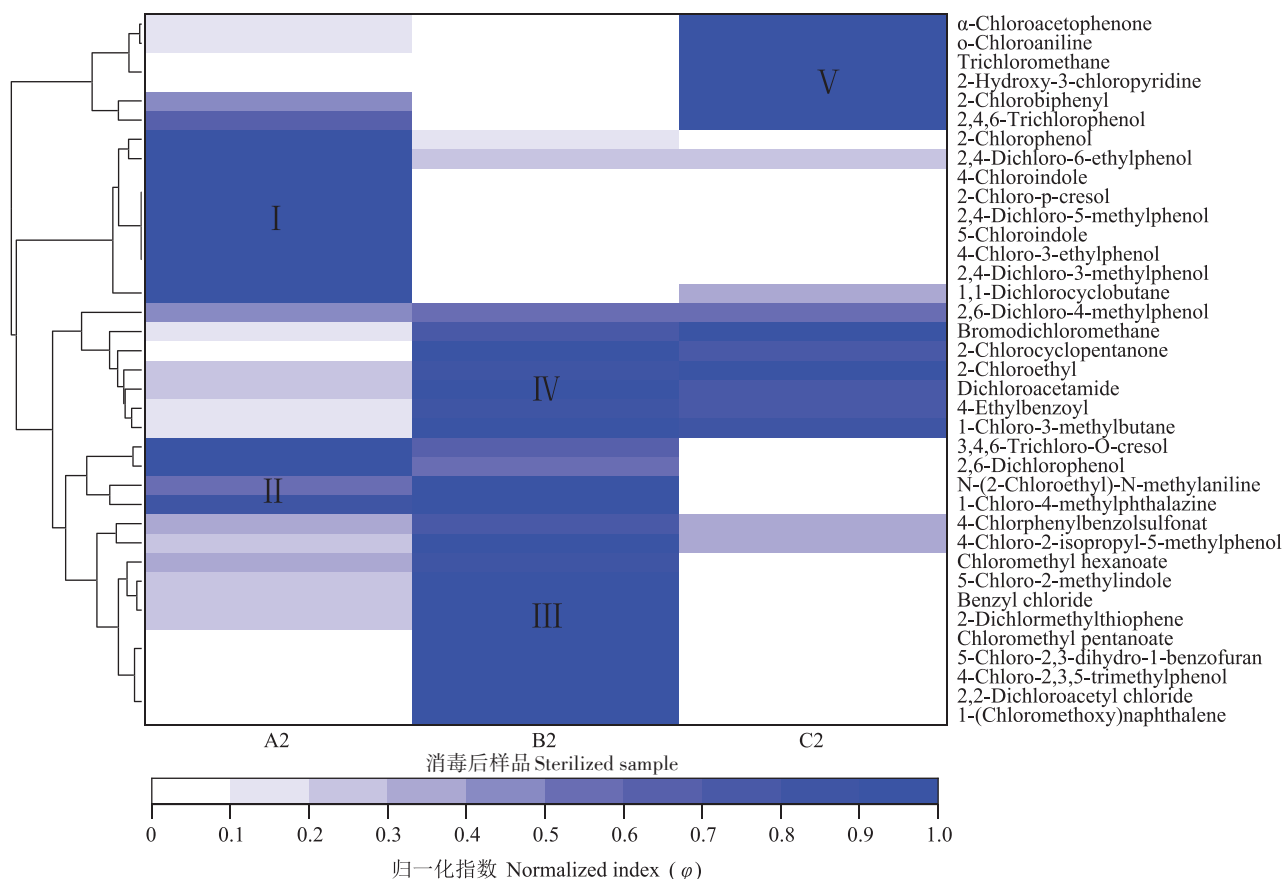
图3 DBPs物质数量和峰体积

Figure 3 DBPs substance quantity and blob volume

和氯杂环类的前体物在厌氧消化阶段均得到了大幅降解削减,但氯酯类、氯烃类峰体积增加了392.18%、68.37%,表明厌氧消化可能增加了氯酯类和氯烃类的前体物。C2中物质数量最多的3类是氯酚类、氯烃类、氯杂环类,峰体积最多的3类是氯烃类、氯酯类、氯酚类。和B2相比,C2氯杂环类、氯酚类进一步减少,分别减少了85.25%、61.39%,表明经过厌氧消化+改良A²O工艺处理之后,氯酚类和氯杂环类DBPs的前体物得到了有效的削减。但氯酯类峰体积只减少了31.98%,且氯烃类的峰体积增加了10.97%,表明改良A²O工艺对厌氧消化阶段产生的氯酯类和氯烃类DBPs前体物去除效果不好,猪场废水处理工艺系统需要加强对这部分前体物的去除能力。

对每种DBPs的归一化指数(φ)进行聚类热图分析(图4),DBPs在3种消毒后水样中出现明显的聚类规律,可分为5个区域。有9种DBPs在A2中含量最高,但在B2和C2中含量很低(I区),包括2-氯酚等6种氯酚类和4-氯吡啶等2种氯杂环类。氯吡啶类DBPs是消毒过程中吡啶类物质与NaClO发生反应所

致^[42]。吡啶类物质是粪便原水中的常见有机物^[43],厌氧消化能很好地去掉。有4种DBPs在A2、B2中含量均较高,在C2中较低(II区),说明厌氧消化不能有效去除其前体物,但后续的改良A²O能够进行有效去除。厌氧消化后,有11种DBPs在B2中含量较高,在A2和C2中含量均较低(III区),包括己酸氯甲酯、戊酸氯甲酯2种氯酯类,2-二氯甲基噻吩等3种氯杂环类,氯甲苯等2种氯烃类,表明在厌氧消化阶段这些DBPs的前体物会增加,但改良A²O工艺能将其有效降解,不会增加最后出水DBPs的含量。有7种DBPs在B2和C2中含量均较多,在A2中较少(IV区),包括溴二氯甲烷等2种氯烃类,2-氯乙基苯甲酸酯等氯酯类,表明厌氧消化会增加这些DBPs的前体物,且不能在后续的改良A²O工艺中得到有效去除。有6种DBPs在C2中含量较高,在A2和B2中含量较低(V区),包括三氯甲烷等2种氯烃类,表明改良A²O工艺会增加这些DBPs的前体物含量。IV区和V区的13种DBPs是猪场废水处理工艺出水消毒产生DBPs的主要成分,对于它们的前体物进一步削减是控制DB-

图4 DBPs归一化指数(φ)聚类热图Figure 4 Clustering heat map of DBPs normalized index(φ)

Ps的重点。

2.3 处理过程有机物组分变化对DBPs生成的影响

处理过程有机物组分的变化是消毒后DBPs生成的主要原因。GC×GC-qMS表明,A1、B1、C1中分析出的物质总数分别为117、139、115种(图5a),物质总峰体积分别为 8.14×10^8 、 1.95×10^8 、 8.46×10^7 (图5b)。B1、C1比A1总峰体积分别减少76.04%、89.61%,证明厌氧消化对于有机物去除起主要作用,经过改良A²O工艺处理之后,各类有机物得到了更大程度的去除。A2、B2、C2中分析出的物质总数分别为88、170、125种(图5a),物质总峰体积分别为 1.82×10^8 、 2.29×10^8 、 1.06×10^8 (图5b)。3种水样消毒前后各类别的有机物数量变化较小,峰体积的变化较大,尤其A2相较于A1总峰体积减少了65.87%,表明猪场原水中有较多的有机物与NaClO发生了反应。

消毒前后各类有机物数量变化较小,峰体积的变化较大。与DOC分析结果一致,猪场原水消毒后酚类、酮类、杂环类、酯类、酰胺类、醛类、醇类物质的峰体积明显降低,表明在原水中除生成DBPs之外,有机

物还会部分氧化降解。猪场原水中酚类和杂环类物质是氯酚类和氯杂环类DBPs主要前体物来源。厌氧消化出水B1较A1酚类、杂环类峰体积减少了86.55%、93.29%,表明厌氧消化对削减氯酚类和氯杂环类的前体物有很好的效果,但酯类、烃类增加了16.84%、600.89%,表明氯酯类和氯烃类DBPs前体物增加。C1中峰体积最大的3类是酮类、酯类、杂环类,分别为 2.63×10^7 、 1.55×10^7 、 1.35×10^7 (图5h)。C1和B1相比,经过改良A²O处理之后,酚类和杂环类得到进一步削减,厌氧消化阶段生成的酯类和烃类分别削减了50.77%、72.86%,表明厌氧消化与改良A²O工艺能够起到较好的协同作用,分别针对不同类别DBPs前体物进行了有效的去除。未去除的脂类和烃类物质则与NaClO反应生成氯脂类与氯烃类DBPs,表明需要加强工艺系统对这部分酯类和烃类的去除能力。

对A1、B1、C1中峰体积较大的有机物和A2、B2、C2中的DBPs进行了PCoA分析(图6),发现A1和B1中有机物赋存情况较为相似,以O/C 0.1~0.3、H/C 0.9~2.3、C/N 5~10的有机物为主。C1则表现出明显

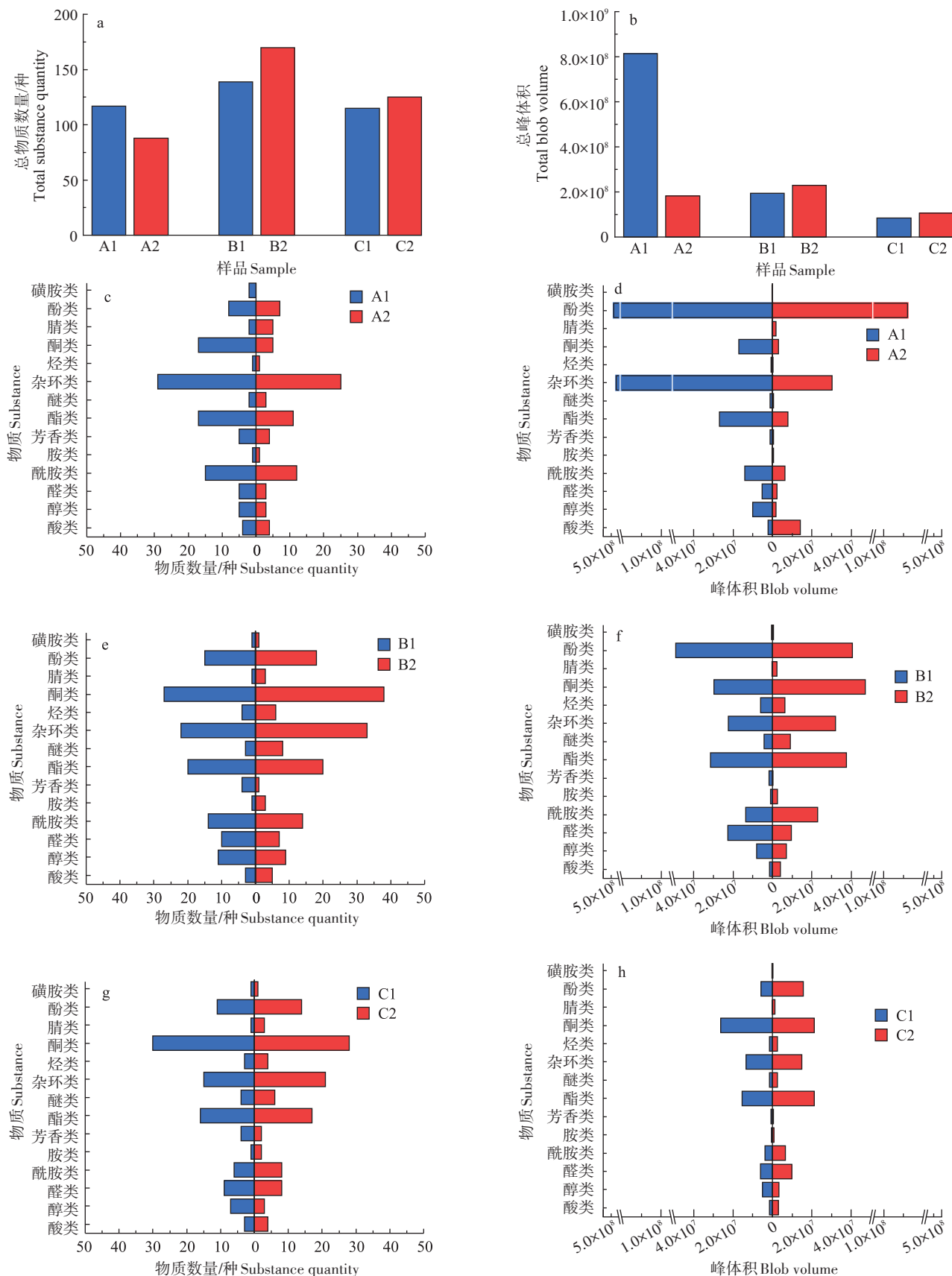


图5 有机物物质数量和峰体积

Figure 5 Substance quantity and blob volume of organic matter

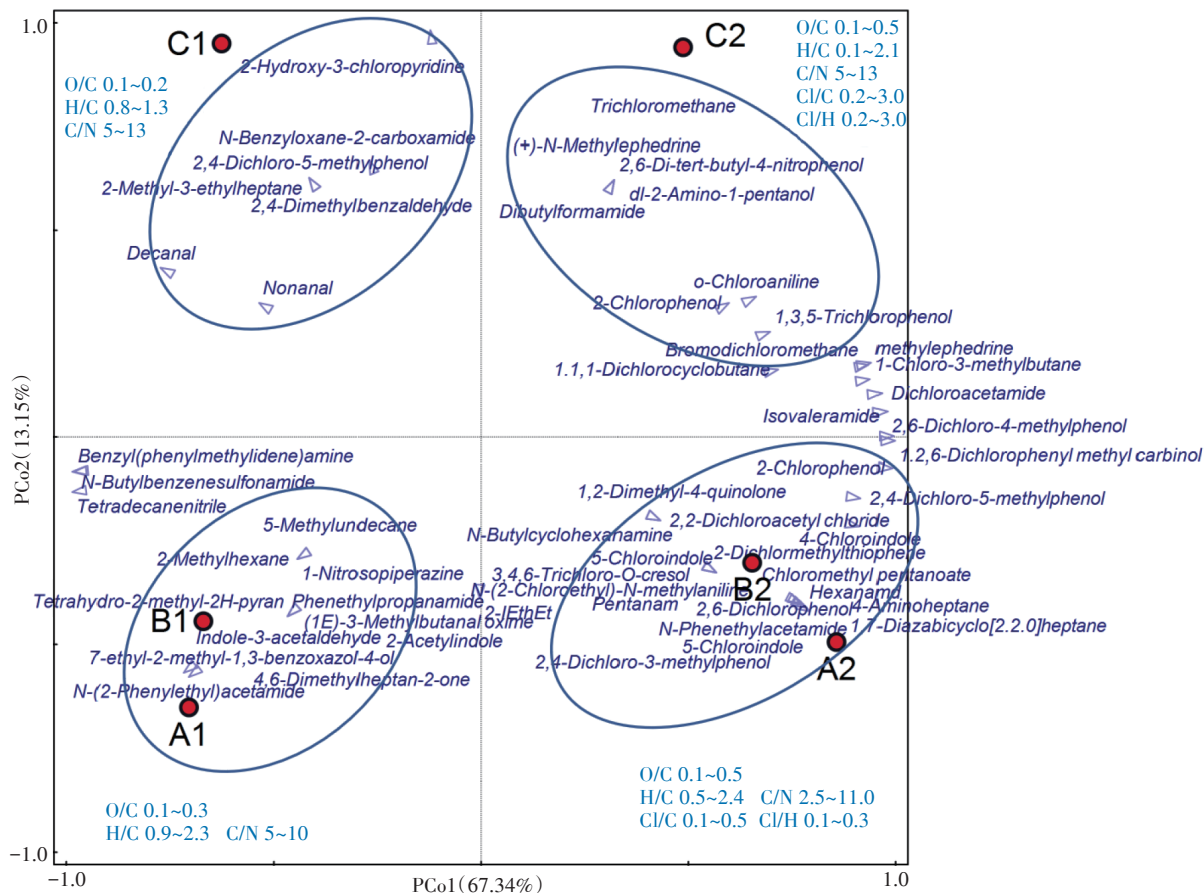


图6 有机物的PCoA分析

Figure 6 PCoA analysis of organic matter

的差异性,以 O/C 0.1~0.2、H/C 0.8~1.3、C/N 5~13 的有机物为主。C1 较 A1 和 B1 的 C/N 升高、H/C 降低,表明样品中化合物的腐殖化程度、芳香度升高^[41],这可能是 C2 中三卤甲烷等氯烃类 DBPs 较多的原因。3 种不同处理阶段废水经过 NaClO 消毒之后,A2 和 B2 中 DBPs 赋存情况同样较为相似,DBPs 以 Cl/C 0.1~0.5、Cl/H 0.1~0.3 为主。C2 则同样表现出明显的差异性,DBPs 以 Cl/C 0.2~3、Cl/H 0.2~3 为主,表明 C2 中 DBPs 的氯取代程度较高。

3 结论

(1) 猪场原水、厌氧消化池出水、改良 A²O 池出水经 100 mg·L⁻¹ NaClO 消毒后,共检测到 38 种消毒副产物(DBPs),主要为氯酚类、氯杂环类等 10 类。猪场原水消毒后检测到大量氯酚类、氯杂环类。经厌氧消化处理后氯酚类和氯杂环类 DBPs 分别减少了 88.50%、77.64%,但氯酯类和氯烃类产生量分别增加了 392.18%、68.37%。改良 A²O 池出水消毒后氯酯类减

少了 31.98%,氯烃类增加了 10.97%。

(2) 猪场原水中含有大量酚类和杂环类有机物,造成消毒后检测到大量氯酚类和氯杂环类 DBPs,厌氧消化+改良 A²O 工艺对这部分 DBPs 前体物有很好的去除效果。但厌氧消化会增加脂类和烃类有机物的含量,且改良 A²O 工艺对两类物质仅能部分去除,造成出水中氯酯类和氯烃类 DBPs 的前体物含量较高。

(3) 改良 A²O 工艺出水有机物 C/N 升高、H/C 降低,腐殖化指数增大,腐殖化程度与稳定程度升高、芳香度升高,可能是其消毒后氯烃类 DBPs 增加的原因。

(4) 厌氧消化+改良 A²O 工艺难以去除氯酯类和氯烃类 DBPs 前体物,猪场废水处理系统需要加强对这部分前体物的去除能力。

参考文献:

- [1] 姜超,陈梅雪,魏源送,等.我国集约化养猪废水污染现状与处理工艺研究进展[C].重庆:第四届全球猪业论坛暨第十三届中国猪业发展大会,2015. JIANG C, CHEN M X, WEI Y S, et al. Pollution status and treatment technology of intensive swine wastewater in China[C].

- Chongqing: The 4th global pig forum and the 13th China swine industry development conference, 2015.
- [2] 陈磊, 刘真, 谢彦娇, 等. 规模化猪场废水处理技术研究进展[J]. 家畜生态学报, 2022, 43(3): 83–90. CHEN L, LIU Z, XIE Y J, et al. Research progress on wastewater treatment technology of large-scale pig farms[J]. *Journal of Domestic Animal Ecology*, 2022, 43(3): 83–90.
 - [3] 罗玉子, 孙元, 王涛, 等. 非洲猪瘟——我国养猪业的重大威胁[J]. 中国农业科学, 2018, 51(21): 4177–4187. LUO Y Z, SUN Y, WANG T, et al. African swine fever: A major threat to the Chinese swine industry[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(21): 4177–4187.
 - [4] 王琴, 赵启祖. 加强生物安全措施是养猪场防控非洲猪瘟的关键[J]. 中国兽药杂志, 2018, 52(12): 1–5. WANG Q, ZHAO Q Z. Biosecurity is a key atrategy to prevent the introduction of african swine fever into pig farms[J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2018, 52(12): 1–5.
 - [5] 农业农村部. 非洲猪瘟防治技术规范(试行)[EB/OL]. (2015–11–25)[2022–09–01]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/SYJ/201511/t20151125_4914796.htm. Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Technical specification for the prevention and control of African swine fever (trial) [EB/OL]. (2015–11–25) [2022–09–01]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/SYJ/201511/t20151125_4914796.htm.
 - [6] 王小文, 张晓健, 陈超, 等. 芳香类有机物生成氯化消毒副产物特性及其与化学结构的关系[J]. 环境科学, 2006(8): 1603–1607. WANG X W, ZHANG X J, CHEN C, et al. DBPs Formation characteristics in chlorinating and relationship with chemical structure of some aromatic organic[J]. *Environmental Science*, 2006(8): 1603–1607.
 - [7] 徐倩, 徐斌, 覃操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1967–1973. XU Q, XU B, QIN C, et al. Chlorination byproducts formation potentials of typical nitrogenous organic compounds in water[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 1967–1973.
 - [8] 马军, 李圭白, 陈忠林, 等. 氯化消毒对水中有机物及水的致突变活性的影响[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1996(5): 64–67. MA J, LI G B, CHEN Z L, et al. Effects of chlorine–disinfection on the mutagenicity of organics in water and drinking water[J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 1996(5): 64–67.
 - [9] 杨敏, 曲久辉. 水源污染与饮用水安全[J]. 供水技术, 2007(4): 1–5. YANG M, QU J H. Water pollution and drinking water safety[J]. *Water Technology*, 2007(4): 1–5.
 - [10] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 20–33. ZHAO Y L, LI X F. Drinking water disinfection byproducts: Chemical characterization and toxicity[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 20–33.
 - [11] RICHARDSON S D, FASANO F, ELLINGTON J J, et al. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection by-products in drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8330–8338.
 - [12] ROUGE V, VON GUNTEN U, ALLARD S. Efficiency of pre-oxidation of natural organic matter for the mitigation of disinfection byproducts: Electron donating capacity and UV absorbance as surrogate parameters[J]. *Water Research*, 2020, 187(116418).
 - [13] XU M Y, LIN Y L, ZHANG T Y, et al. Organic chloramines attenuation and disinfection by-product formation during UV, chlorination and UV/chlorine processes[J]. *Chemosphere*, 2022, 303(2): 135025.
 - [14] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2282–2287. SUN Y X, WU Q Y, TIAN J, et al. Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(8): 2282–2287.
 - [15] 刘冰, 于鑫, 余国忠, 等. 污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3156–3163. LIU B, YU X, YU G Z, et al. Chlorination characteristic and disinfection by-products formation potential of dissolved organic nitrogen compounds in municipal wastewater[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8): 3156–3163.
 - [16] RICHARDSON S D. Disinfection by-products: Formation and occurrence in drinking water[M]//Encyclopedia of Environmental Health. Michigan: Elsevier, 2011.
 - [17] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review[J]. *J Environ Sci(China)*, 2017, 58: 64–76.
 - [18] 韩慧慧, 缪恒锋, 张雅晶, 等. 污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2883–2892. HAN H H, MIAO H F, ZHANG Y J, et al. Transformation of disinfection byproduct precursors during the wastewater regeneration processes[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2883–2892.
 - [19] 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. HAN Y, ZHOU X J, PENG D C, et al. Effect of chlorination disinfection on three-dimension fluorescence characteristic of DOM in secondary effluent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(7): 2226–2230.
 - [20] DOTSON A, WESTERHOFF P, KRASNER S W. Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection by-products[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 60(1): 135–143.
 - [21] LIU J L, LI X Y, XIE Y F, et al. Characterization of soluble microbial products as precursors of disinfection byproducts in drinking water supply[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 818–824.
 - [22] SIRIVEDHIN T, GRAY K A. 2. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters[J]. *Water Research*, 2005, 39(6): 1025–1036.
 - [23] WANG Z P, ZHANG T. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5499–5509.
 - [24] 田杰, 胡洪营, 王超, 等. 氯化消毒条件及污水水质对生成THMs、HAAs的影响[J]. 中国给水排水, 2006, 22(19): 16–20. TIAN J, HU H Y, WANG C, et al. Effects of operating conditions and water quality on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination disinfection[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(19): 16–20.

- [25] 王丽莎, 张彤, 胡洪营. 污水氯、二氧化氯消毒处理中水质及毒性变化的比较[J]. 环境科学, 2005(6): 77-80. WANG L S, ZHANG T, HU H Y. Comparison of the quality and toxicity of wastewater after chlorine and chlorine dioxide disinfections[J]. *Environmental Science*, 2005(6): 77-80.
- [26] 唐宇轩, 邓良伟. 添加好氧污泥促进猪场废水浓稀分离[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(10): 137-143. TANG Y X, DENG L W. Addition of aerobic sludge for enhancing separation of concentrated and diluted swine wastewater: An experimental study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(10): 137-143.
- [27] 代小蓉, 王雷平, 满尊, 等. 养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1067-1076. DAI X R, WANG L P, MAN Z, et al. Malodorous volatile compounds released from pig wastewater and their component source apportionment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(5): 1067-1076.
- [28] 蔡英英, 韩志刚, 邓良伟, 等. A/O与SBR工艺处理猪场废水厌氧消化液对比研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 648-657. CAI Y Y, HAN Z G, DEGN L W, et al. Comparative study on A/O and SBR processes for the treatment of digested effluent of swine wastewater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(3): 648-657.
- [29] 李磊, 李忠佩, 刘明, 等. 3DEEM和PARAFAC的猪场废水DOM组成特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 577-583. LI L, LI Z P, LIU M, et al. Characterizing dissolved organic matter (DOM) in wastewater from scale pig farms using three-dimensional excitation-emission matrices (3DEEM)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(2): 577-583.
- [30] 曾凤, 霍守亮, 席北斗, 等. 猪场废水厌氧消化液后处理过程中DOM变化特征[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1687-1695. ZENG F, HUO S L, XI B D, et al. Characteristics variations of dissolved organic matter from digested piggery wastewater treatment process[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1687-1695.
- [31] 路鑫. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于复杂体系分析的方法学研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2004. LU X. Methodology of comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for complex sample analysis[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [32] LI C, WANG D, LI N, et al. Identifying unknown by-products in drinking water using comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry and in silico toxicity assessment[J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 535-543.
- [33] LI C M, WANG D H, XU X, et al. Formation of known and unknown disinfection by-products from natural organic matter fractions during chlorination, chloramination, and ozonation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587/588: 177-184.
- [34] LI C, WANG D, XU X, et al. Tracking changes in composition and amount of dissolved organic matter throughout drinking water treatment plants by comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 123-131.
- [35] 王建西, 郑蕊. PTA²O工艺用于养猪废水处理及其Anammox现象分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(8): 56-62. WANG J X, ZHENG R. Application of PTA²O process in swine wastewater treatment and its anammox phenomenon analysis[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(8): 56-62.
- [36] 陈彦霖, 郑蕊, 隋倩雯, 等. 厌氧氨氧化处理猪场厌氧消化液的工程应用研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(3): 7-13. CHEN Y L, ZHENG R, SUI Q W, et al. Engineering application of anammox in treatment of anaerobic digestion liquor in swine farm[J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(3): 7-13.
- [37] CHEN Y L, ZHENG R, SUI Q W, et al. Coupling anammox with denitrification in a full-scale combined biological nitrogen removal process for swine wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124906.
- [38] LI Y, YANG M, ZHANG X, et al. Two-step chlorination: A new approach to disinfection of a primary sewage effluent[J]. *Water Research*, 2017, 108: 339-347.
- [39] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.
- [40] 宋瀚文. 全二维色谱非目标筛查方法研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2013. SONG H W. A non-target analysis method based on comprehensive[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [41] 郝晓地, 周鹏, 曹亚莉. 污水处理中腐殖质的来源及其演变过程[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 1-11. HAO X D, ZHOU P, CAO Y L. Origins and evolution processes of humic substances in wastewater treatment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 1-11.
- [42] 黄艳. 吡啶类药物在氯消毒中的转化机制及毒性研究[D]. 南京: 南京大学, 2019. HUANG Y. Transformation mechanism and toxicity assessment of indole derivatives during chlorine disinfection[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [43] AYELE T T. 吡啶降解菌及其除臭功能研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019. AYELE T T. Isolation and identification of indole-degrading microbe and its deodorization function for manure[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.

(责任编辑: 朱晓昱)