

再生水地下回灌去除溶解性有机物的三维荧光光谱分析

杨建^{1,2}, 成徐州¹, 常江², 甘一萍², 赵璇¹

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100022)

摘要: 为了识别再生水人工地下回灌过程中所去除溶解性有机物(DOM)的类型和含量,利用“臭氧+砂滤+井灌”的再生水回灌系统,进行DOM三维荧光光谱(three dimensional excitation/emission matrix, 3DEEM)分析。结果表明:臭氧和砂滤使再生水中腐殖质类有机物的荧光光谱峰强度显著降低;再生水进入含水层后,48.71%的DOM被氧化去除;沿含水层继续运移,逐渐转化为还原环境,厌氧微生物为了维持其新陈代谢活性,将大分子DOM厌氧转化为小分子DOM。利用臭氧氧化作用和含水层降解作用,可有效地去除再生水中DOM。

关键词: 再生水; 三维荧光光谱(3DEEM); 地下回灌; 臭氧; 砂滤

中图分类号: X 523

文献标志码: A

文章编号: 1000-0054(2010)09-1421-04

Changes in DOM during groundwater recharging with reclaimed water using 3DEEM

YANG Jian^{1,2}, CHENG Xuzhou¹, CHANG Jiang², GAN Yiping², ZHAO Xuan¹

(1. Institute of Nuclear and New Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Beijing Drainage Group Company Limited, Beijing 100038, China)

Abstract: The types and amounts of removed dissolved organic matter (DOM) during artificial groundwater recharging with reclaimed water were studied using a three dimensional excitation/emission matrix (3DEEM) of the DOM for each process effluent of an ozonation + sand filtration + well irrigation reclaimed water recharging system. The results show that ozonation and sand filtration greatly reduce the fluorescence intensities of the reclaimed water and that the removed DOM was mostly humus. After recharging into the aquifer, 48.71% of the DOM was removed from the reclaimed water. Anaerobic conditions occurred when reclaimed water flows into the aquifer. Anaerobic bacteria produced energy for metabolic processes with large molecule DOM decomposed into small molecule DOM. Thus, ozonation and the aquifer together effectively remove DOM during reclaimed water recharging.

Key words: reclaimed water; three dimensional excitation/emission matrix (3DEEM); groundwater recharging; ozone; sand filtration

城市再生水中溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)与氯或臭氧会反应生成消毒副产物^[1],已成为地下水回灌研究的热点。由于DOM是一系列化学反应产物的混合物,传统的检测手段只能反映DOM的总量,难以反映再生水回灌过程中各类DOM组成和含量的变化,因此选择既简单又有效的表征手段是分析DOM组分的关键。

三维荧光光谱(three dimensional excitation/emission matrix, 3DEEM)是将荧光强度以等高线方式投影在以激发光波长和发射光波长为横纵坐标的平面上获得的谱图,该技术已广泛用于水体有机物研究^[2]。本文通过3DEEM分析再生水在回灌前处理和进入含水层后DOM的变化特征,研究地下回灌对再生水中DOM的去除机制。

1 材料和方法

1.1 再生水人工地下回灌场地

再生水地下回灌系统沿高碑店污水处理厂一侧自北向南布置(图1),3个回灌池是慢速砂滤池;6个监测井中1#井为回灌井,2#井为第2含水层水质监测井,6#井为土壤渗滤出水监测井。回灌过程中,高碑店再生水经过臭氧氧化和砂滤,从1#井回灌至第1含水层,砂滤池底部未做防渗处理,部分再生水从砂滤池底部下渗进入包气带和含水层。

高碑店地区包气带厚度为9.6 m,表层有1 m厚杂填土。包气带主要由粉质粘土和粘质粉土构成,夹薄层细砂,质地均匀,呈褐黄色,表明包气带通气性好,具有良好的氧化环境;包气带土壤中有机质占0.315%、腐植酸总量占0.097%。第1层含水层埋深在-9.6~-17.5 m之间,上半层为中细

收稿日期: 2009-07-21

基金项目: 国家“八六三”高技术项目(2007AA06Z338)

作者简介: 杨建(1979—),男(汉),江苏,博士后。

通讯作者: 赵璇,研究员, E-mail: zhinet@tsinghua.edu.cn

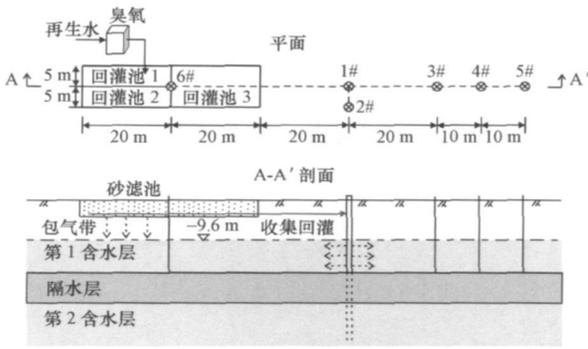


图1 再生水人工地下回灌场地

砂,下半层为圆砾石;该层天然地下水中, $\rho(\text{DOC}) = 2.4 \text{ mg/L}$ 、 UV_{254} 值为 0.0485 cm^{-1} 。隔水层厚度为 7.3 m ,由粉质粘土和砂质粉土组成。第二含水层埋深在 $-24.8 \sim -39.4 \text{ m}$ 之间,由细砂、中细砂、圆砾和卵石组成。

1.2 臭氧氧化

HD-200AV 臭氧发生器(北京恒动环境技术有限公司)产生臭氧,通过气液混合装置进入臭氧反应罐(直径 1 m 、高 2.5 m),日处理水量为 $500 \text{ m}^3/\text{d}$,臭氧投加量 10 mg/L 。

1.3 水质指标测定

溶解性有机碳(DOC)的测定采用 multi N/C 2100 专家型总有机碳/总氮分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司),水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,取滤出液测定总有机碳含量; 254 nm 处紫外吸收值(UV_{254})的测定采用 Evolution 60 紫外分光光度计(德国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.4 三维荧光光谱测定

荧光光谱采用 HITACHI F-7000 型荧光分光光度计测定,仪器光源为 150 W 汞灯,光电倍增管(PMT)电压 400 V ,激发和发射单色器均为衍射光栅,激发和发射狭缝宽度均为 10 nm ,扫描速度 $120 \text{ nm}/\text{min}$ 。激发光波长范围和发射光波长范围分别为 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 和 $260 \sim 500 \text{ nm}$,步长均为 10 nm 。数据采用 Origin 软件处理,以等高线图表征。以超纯水作为空白校正水的 Raman 散射。

2 结果和讨论

2.1 整体 DOM 的去除

再生水地下回灌系统对 DOM 的去除作用较显著。如图2所示,DOC 平均质量浓度从初始的 9.55 mg/L ,经臭氧和砂滤后,在 O_3 出水和 1# 井处分别下降 8.95 mg/L 和 6.91 mg/L ,去除率分别为 6.35%

和 27.63% 。再生水进入含水层后,3#、4#、5# 井的 DOC 去除率分别为 44.24% 、 48.71% 、 41.45% ,距离回灌井 30 m 范围内是去除再生水中 DOC 的主要区域。这与 Lindroos 等^[3]的研究结果一致。另外,再生水地下回灌系统对 UV_{254} 的去除更加显著(图3),臭氧、砂滤、 20 m 含水层(3# 井)出水去除率分别达到 41.20% 、 55.82% 、 76.72% 。回灌过程中,比紫外吸收值(specific ultraviolet absorbance, SUVA)由“再生水”的 $1.33 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$,在含水层中运移 40 m 后(5# 井)下降为 $0.41 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ 。表明再生水中不饱和双键或芳香性有机物的疏水性有机酸含量较低(SUVA 值小于 $3 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ ^[4]),地下回灌优先去除对紫外吸收贡献较大的芳香性 DOC。

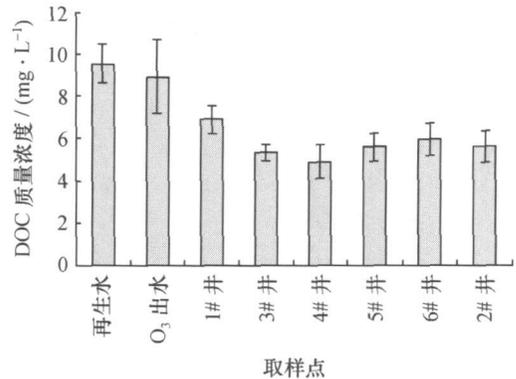
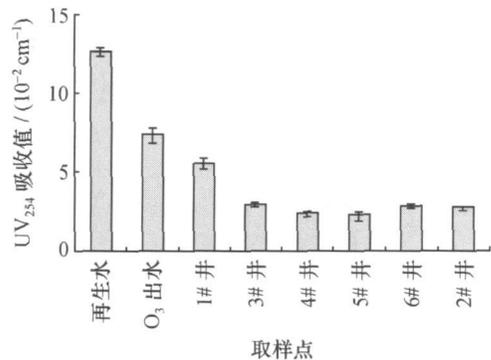


图2 再生水地下回灌系统各段出水的 DOC 质量浓度

图3 再生水地下回灌系统各段出水的 UV_{254} 值

2.2 再生水中 DOM 的三维荧光光谱

北京市高碑店污水处理厂再生水三维荧光光谱等高线如图4所示。主要荧光峰有5个: Region 1 表示色氨酸类(tryptophan like)芳香族蛋白质, Region 2 表示溶解性微生物代谢产物(soluble microbial byproduct-like), Region 3 表示芳香族蛋白质或酚类物质, Region 4 和 Region 5 表示腐殖酸、富里酸等腐殖质(主要为 visible fulvic-like 和 UV fulvic-like)。通过进一步分析三维荧光光谱的数据矩阵,得到各荧光峰的峰值对应的激发波长、发射波

长($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$)以及相应的荧光强度(fluorescence intensity, FI, 任意单位)列于表1。

表1 再生水回灌过程中荧光峰区内峰值位置和强度

水样	Region 1			Region 2			Region 3			Region 4			Region 5		
	λ nm		FI												
	Ex	Em		Ex	Em		Ex	Em		Ex	Em		Ex	Em	
再生水	—	—	—	280	310	—	—	—	—	250	430	424.3	320	410	347.3
臭氧出水	—	—	—	280	310	114.3	280	350	107.6	250	430	145.1	320	410	110.4
1# 井	230	350	37.95	280	310	111.4	280	350	95.66	250	430	133.2	320	410	103.1
3# 井	—	—	—	280	310	98.48	280	360	78.03	250	430	85.64	—	—	—
4# 井	—	—	—	280	310	109.6	280	360	79.9	250	430	76.75	—	—	—
5# 井	—	—	—	280	310	136.4	280	340	122.4	250	430	92.03	320	400	70.79
6# 井	—	—	—	280	310	91.07	—	—	—	250	430	96.09	320	410	66.76
2# 井	—	—	—	280	310	104.5	290	370	96.43	250	430	95.48	—	—	—

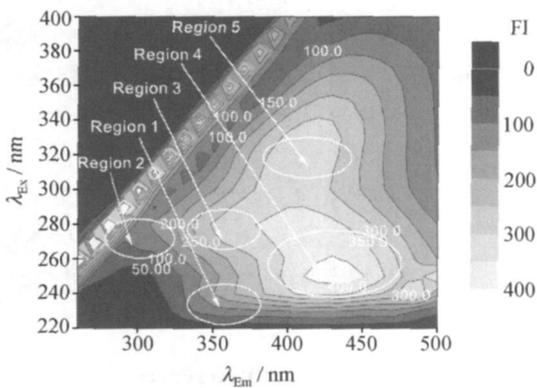


图4 再生水中DOM的三维荧光光谱等高线

2.3 臭氧和砂滤对DOM的去除

经臭氧氧化和砂滤,再生水中DOM的EEM等高线如表1。臭氧主要去除再生水中腐殖质,其中Region 4的FI下降65.8%; Region 5的FI下降68.2%。另外,荧光指数(fluorescence index, f450/f500)可表征DOM中腐殖质的来源^[5]。f450/f500是指激发光波长 λ_{Ex} 为370 nm时,荧光发射光谱在450 nm与500 nm处强度比值。McKnight等^[6]提出,陆源DOM和生物来源DOM这2个端源f450/f500值分别为1.4和1.9。本研究中再生水的f450/500值为2.1,说明腐殖质主要为生物源。另外,荧光指数f450/500与富里酸芳香性成负相关^[6],较高的f450/500值揭示了腐殖类物质芳香性较弱。砂滤对腐殖质和芳香族蛋白质的去除也较显著,腐殖质(Region 4和Region 5)的FI分别减少8.2%和6.6%,芳香族蛋白质或酚类物质的FI则减少11.1%,溶解性微生物代谢产物的FI变化不大,而原先被遮蔽的色氨酸类芳香族蛋白质的光谱峰显现出来。

2.4 含水层对DOM的去除

砂滤出水进入含水层后,各监测井中不同类型DOM的三维荧光光谱峰值变化如图5。再生水在潜水含水层迁移过程中,DOM主要包括溶解性微生物代谢产物、芳香族蛋白质和腐殖质等有机物,其中腐殖质在0~20 m和20~40 m范围内先减少后稳定,溶解性微生物代谢产物和芳香族蛋白质则是先减少后增加。结合图5和图2,DOM在前30 m逐渐减少,在30 m之后有所增加。原因主要是距离1#回灌井较近的范围内(0~30 m),含水层处于氧化环境,DOM流量较高, O₂和NO₃氧化DOM,提供了微生物新陈代谢和细胞结构所需要的能量,土壤介质也吸附一些大分子量有机物。沿含水层继续流动, O₂和NO₃耗尽后,氧化环境逐渐转化为还原环境。Wassenaar等^[7]发现,由于厌氧微生物为了维持其新陈代谢活性,将大分子DOM厌氧转化为小分子DOM。5#井中溶解性微生物代谢产物增加和腐殖酸类大分子量物质减少,证明这种转化的发生。

比较与回灌井距离相同的5#井和6#井水样的三维荧光光谱峰发现(图5),6#井中的地下水主要来自砂滤出水的下渗,在流经土壤包气带过程中,再生水中DOM在好氧条件下被去除,使6#井水样光谱峰与3#井水样光谱峰相似,溶解性微生物代谢产物的FI分别为91.07和98.48, Region 4腐殖质的FI分别为96.09和85.64。分析2#井水样的三维荧光光谱峰发现(图5),相对于砂滤出水(1#井),溶解性微生物代谢产物(Region 2)和腐殖质(Region 4)的FI分别低6.19%和28.32%,芳香族蛋白质或酚类物质(Region 3)的FI相当,腐殖质(Region 5)未出现谱峰。2#井水样荧光光谱峰值

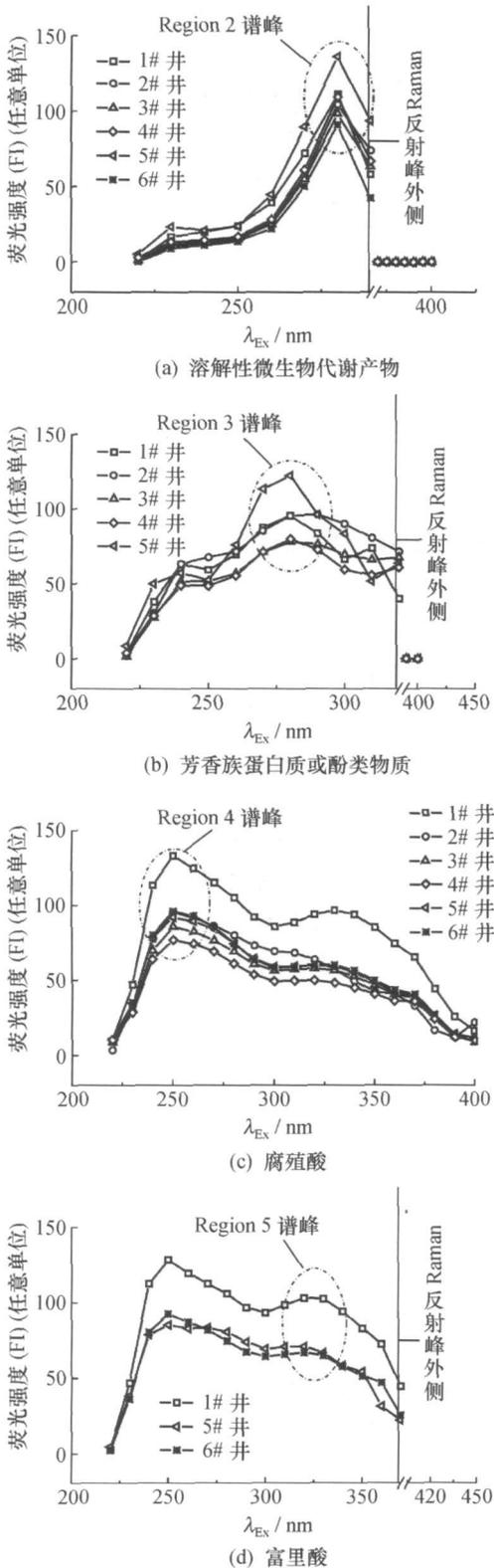


图5 监测井水中有机物在不同光谱区内峰值

与4#井水样荧光光谱峰值相似,由此可以推测,第一含水层与第二含水层之间一定的水力联系,但粉质粘土和砂质粉土隔水层的渗透性较差,其垂直渗透率只有第一含水层纵向渗透率的1/4~1/5;

由于距离1#井较近,回灌水携带大量的DOM和 O_2 ,在隔水层中的反应属于好氧反应或缺氧反应。

3 结论

1) 再生水中DOC经臭氧和砂滤后,平均质量浓度分别下降6.35%和27.63%,进入含水层后,距离回灌井30m范围去除率可达到48.71%。UV-254的去除更加显著,臭氧、砂滤和20m含水层出水去除率分别为41.20%、55.82%和76.72%。

2) 再生水中不饱和双键或芳香性有机物的疏水性有机酸含量较低(SUVA值小于 $3L/(m \cdot mg)$),且其中的腐殖质主要为生物源,芳香性较弱;整个再生水地下回灌系统优先去除对紫外吸收贡献较大的芳香性DOC(SUVA单调下降)。

3) 再生水经臭氧氧化和砂滤后,水样的光谱峰强度显著降低;臭氧出水经过砂滤,对腐殖质和芳香族蛋白质的去除较显著。

4) 砂滤出水进入含水层后, O_2 和 NO_3 氧化DOM,土壤介质亦吸附一些大分子量有机物;沿含水层流动,氧化环境逐渐转化为还原环境,厌氧微生物将大分子DOM厌氧转化为小分子DOM。

参考文献 (References)

- [1] Swietlik J, Dabrowska A, Raczynski Stanislawiak U, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 547-558.
- [2] Coble P G, Green S A, Blough N V, et al. Characterization of dissolved organic matter in the Black sea by fluorescence spectroscopy [J]. *Nature*, 1990, **348**(6300): 432-435.
- [3] Lindroos A J, Kitunen V, Derome J, et al. Changes in dissolved organic carbon during artificial recharge of groundwater in a forested esker in Southern Finland [J]. *Water Research*, 2002, **36**(20): 4951-4958.
- [4] Zhao Y. Modeling of membrane solute mass transfer in NF/RO membrane systems [D]. Orlando, USA: University of Central Florida, 2004: 33-34.
- [5] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, et al. Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(15): 3217-3223.
- [6] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [7] Wassenaar L I, Aravena R, Fritz P, et al. Controls on the transport and carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in a shallow groundwater system, Central Ontario, Canada. *Chemical Geology*, 1991, **87**(1): 39-57.