

再生水臭氧氧化处理工艺对水质生物稳定性的影响

林文琪^{1,2} 于彩虹^{1,*} 李国强² 于童² 史晓洁² 胡洪营^{2,*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要 为了保障再生水水质生物稳定性, 控制再生水在储存、输配和利用过程中微生物生长, 对再生水臭氧氧化处理工艺水质生物稳定性进行了研究。研究发现, 臭氧氧化对再生水厂二级出水的溶解性有机碳(DOC)去除效果有限, 对UV₂₅₄和荧光强度有较好的去除效果, 但可导致水样AOC水平升高, 水质生物稳定性降低。分析臭氧氧化后不同有机物组分的变化情况, 发现臭氧氧化对分子量为0.5~20 kDa有机物有较好的去除效果, 而分子量小于0.5 kDa有机物没有明显变化。

关键词 再生水; 臭氧氧化; 生物稳定性; 可同化有机碳

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)11-6093-06 DOI 10.12030/j.cjee.201507002

Effect of ozone oxidation process on biological stability of reclaimed water

LIN Wenqi^{1,2} YU Caihong^{1,*} LI Guoqiang² YU Tong² SHI Xiaojie² HU Hongying^{2,*}

(1. School of Chemical & Environment Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract In order to protect the biological stability of reclaimed water and control the risk of microbial growth during storage, transportation, and utilization of reclaimed water, this paper reported on the biological stability of reclaimed water in the ozone oxidation process. It was found that ozonation had limited effect on the removal of dissolved organic carbon (DOC), but had significantly better effect on the reduction of UV₂₅₄ and fluorescence intensity. However, ozonation increased the level of assimilable organic carbon (AOC), thus decreasing the biological stability of the reclaimed water. The change in the different components of organic matter after ozonation was analyzed. The results indicated that ozonation process efficiently removed organics with molecular weight of 0.5–20 kDa, but no significant change was detected for organics with molecular weight less than 0.5 kDa.

Key words reclaimed water; ozone oxidation; biological stability; assimilable organic carbon (AOC)

再生水回用可有效解决城市缺水问题, 但再生水在储存、输配和利用过程中可能出现微生物生长的现象, 导致再生水水质恶化, 如色度、浊度和臭味升高, 另外, 水中致病菌若与人体接触会产生潜在的健康风险^[1-3]。影响微生物生长的重要因素是有机营养物质, 由此研究者提出了生物稳定性的概念, 即水中有机营养物质支持异养菌生长的潜力, 也就是水中微生物生长的最大可能性^[4]。国内外研究者普遍以生物可同化有机碳(assimilable organic carbon, AOC), 即再生水中容易被异养微生物利用于合

成细胞体、进行繁殖生长的那部分有机物, 作为评价再生水水质生物稳定性的重要指标。

美国和日本等国家的研究者较早开展了再生水水质生物稳定性的研究, 再生水AOC水平的测定方法沿用饮用水中AOC水平测定方法, 即AOC经典测定方法及其改进方法^[5-8]。这种方法的核心是将饮用水中筛选出的 *Pseudomonas fluorescens* P17 和 *Spirillum* sp. NOX 菌种作为AOC水平的测试菌种。饮用水属于贫营养水体, 有机物浓度水平低, 而再生水的有机物浓度水平较高, 有机物组成异常复杂, 所

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51138006)

收稿日期: 2015-07-01; 修订日期: 2015-08-18

作者简介: 林文琪(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 再生水安全与利用。E-mail: fjlwq1@163.com

* 通讯联系人 E-mail: caihongyu2013@126.com; hyhu@tsinghua.edu.cn

以, 饮用水中筛选出来的测试菌种可能不适用于评价再生水水质的生物稳定性。因此, ZHAO 等^[9]从再生水中筛选出 *Pseudomonas saponiphila* G3 作为测试菌种测定再生水的 AOC 水平。因为我国再生水水质生物稳定性的研究刚刚起步, 所以需要进一步开展再生水水质生物稳定性的调研工作。当前我国再生水处理过程中, 臭氧氧化工艺一般作为消毒之前的最后环节, 主要是利用臭氧的强氧化能力对再生水脱色、除臭和灭活微生物等, 但对臭氧氧化带来的水质生物稳定性变化的问题关注较少, 因此开展再生水臭氧处理工艺对 AOC 水平及其去除规律的影响研究, 对保障再生水水质生物稳定性具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 水样采集与处理

研究所用的水样于 2014 年 11 月至 2015 年 1 月期间采集自北京市 X 和 B 再生水厂的二级生物处理(分别为 A²O 和 MBR)出水。将现场采集的水样收集在棕色玻璃瓶中, 4 h 之内运回实验室并进行水质测定。采集水样经过 0.2 μm 亲水性尼龙微孔滤膜过滤后保存在 4 °C 冰箱中待用。

1.2 AOC 测定方法

再生水 AOC 水平测试菌种选用清华大学国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室提供的 *Pseudomonas saponiphila* G3。将菌种从 -80 °C 冰箱中取出活化后, 接种于装有 30 mL 乙酸钠溶液(浓度为 2 000 μg 乙酸碳 · L⁻¹)的具塞磨口三角瓶(450 °C 4 h 无碳化处理)中, 并在 25 °C 生化培养箱中静置、暗培养 7 d 至稳定期, 采用平板计数法测定接种液中的微生物浓度后用作再生水 AOC 水平测定的接种液。配制不同浓度的乙酸钠标准溶液(0 ~ 3 000 μg 乙酸碳 · L⁻¹), 分装于 50 mL 具塞磨口三角瓶中, 在 70 °C 烘箱中巴氏灭菌 30 min, 冷却后接种 G3 菌种(接种浓度为 10⁴ CFU · mL⁻¹, 每个水样作 3 个平行样)。接种后水样放置在 25 °C 生化培养箱中静置、暗培养至稳定期。测定对应浓度下测试菌种的最大菌落数, 制作标准曲线, 标准曲线的斜率即为 AOC 的产率系数。本研究中 G3 菌种的产率系数为 (2.16 × 10⁶) CFU · (μg 乙酸碳)⁻¹。将待测水样经 0.2 μm 微孔滤膜过滤, 水样的接种和培养方法与上述实验相同。培养 3 d 后达到稳定期, 进行平板计数。为减少实验误差, 在实验中设

空白对照。水样的 AOC 浓度用待测水样的细菌数减去空白对照的细菌数, 再除以产率系数即可得到, 如式(1)所示:

$$AOC = \frac{\text{水样细菌数} - \text{空白对照细菌数}}{\text{产率系数}} \quad (1)$$

1.3 其他水质指标测定

pH 值测定采用玻璃电极法, 实验仪器为瑞士 Mettler-Toledo 公司出品的 FE20K 型 pH 电极测定仪; 溶解性有机碳(DOC)测定采用非色散红外线吸收法, 分析仪器为日本 Shimadzu 公司出品的 TOC-VCPH 型总有机碳(TOC)分析仪; 水中吸收紫外线的饱和有机物、含氮有机物(UV₂₅₄)的测定采用紫外分光光度法, 仪器为日本 Shimadzu 公司出品的 UV-2401PC 型紫外可见分光光度计; SUVA 为某样品的 UV₂₅₄ 值与 DOC 浓度的比值, 即单位溶解性有机碳所具有的紫外吸收值; 三维荧光为水中不同类型的有机物在不同激发波长和发射波长下表现出不同的荧光强度, 根据三维荧光光谱图上不同区域荧光强度可以分析判断不同类型的有机物, 仪器采用 F-7000 型荧光分光光度计; 分子量分布采用分子排阻色谱(SEC), 仪器为日本 Shimadzu 公司出品的 LC-20 高效液相色谱, 由 1 个 SPD-M20A 紫外灯和 2 根色谱柱(TSK-GEL G3000PWXL 和 TSK-GEL G2500PWXL)组成, 用于分析水样分子量分布。

1.4 臭氧实验

实验所用臭氧发生器为 BP 便携式臭氧发生器, 气源为高纯氧, 反应器是容量为 3 L 的玻璃所制圆柱体, 底部置钛板曝气器。实验中产生的臭氧气体体积流量控制在 0.5 L · min⁻¹, 臭氧气体质量浓度为 10 mg · L⁻¹, 通过臭氧浓度监测仪监测进气与尾气的臭氧浓度。曝气结束后静反应 30 min, 采用靛蓝三磺酸盐比色法测定臭氧溶液中的溶解性臭氧浓度, 具体操作方法参照美国《水和废水检测标准方法(第 21 版)》^[10]。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化对基本水质指标的影响

理论上, AOC 是 DOC 的一部分, 而 UV₂₅₄ 和三维荧光均能表征水中的特定有机物, 因此, 臭氧氧化对基本水质指标的去除效果可能影响水样中 AOC 的去除效果。

研究中首先将采集的水样经 0.2 μm 的微滤膜过滤, 之后测定其水质情况, 结果如表 1 所示。

表 1 二级出水水样水质情况			
Table 1 Water quality of samples			
二级出水	pH	DOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$
X 厂	7.3 ~ 8.1	3.1 ~ 4.2	0.049 ~ 0.051
		(3.6)	(0.049)
B 厂	6.8 ~ 7.9	11.1 ~ 27.1	0.210 ~ 0.498
		(18.5)	(0.346)

由表 1 可知,B 厂二级出水 DOC 和 UV_{254} 值均高于 X 厂二级出水,这主要是不同再生水厂的进水水质不同,以及采用的二级生物处理工艺不同造成的差异。

对当前北京市实际运营再生水厂的调查发现,多家再生水厂采用臭氧氧化处理工艺作为深度处理工艺,臭氧的投加量一般为 $3 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,因此本研究中首先研究臭氧投加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时水样基本水质指标的变化情况。

由图 1 和图 2 可知,二级出水水样经 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧氧化处理前后 DOC 值变化不大, UV_{254} 值变化较大。分析发现,水样中 DOC 的去除率在 $2.6\% \sim 25.9\%$ 范围内,其中 90% 水样的 DOC 去除率小于 15%; UV_{254} 去除率在 $20.9\% \sim 78.4\%$ 范围内,其中 80% 水样的 UV_{254} 去除率大于 30%。进一步的分析还发现,水样经臭氧氧化处理后,B 厂二级出水水样中 DOC 的去除率高于 X 厂二级出水水样 DOC 的去除率;X 厂二级出水水样 UV_{254} 去除率明显高于 B 厂二级出水水样 UV_{254} 的去除率;臭氧处理对大多数水

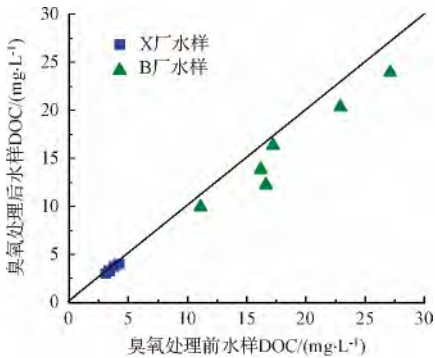


图 1 臭氧前后水样 DOC 变化情况

Fig. 1 Changes of DOC before and after Ozonation

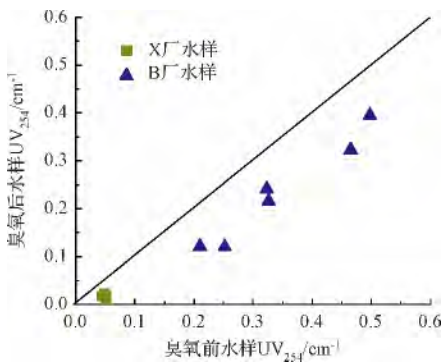


图 2 臭氧前后水样 UV_{254} 变化情况

Fig. 2 Changes of UV_{254} before and after Ozonation

样 UV_{254} 的去除率高于 DOC 的去除率。

对臭氧处理前后水样的三维荧光图(图 3)分析

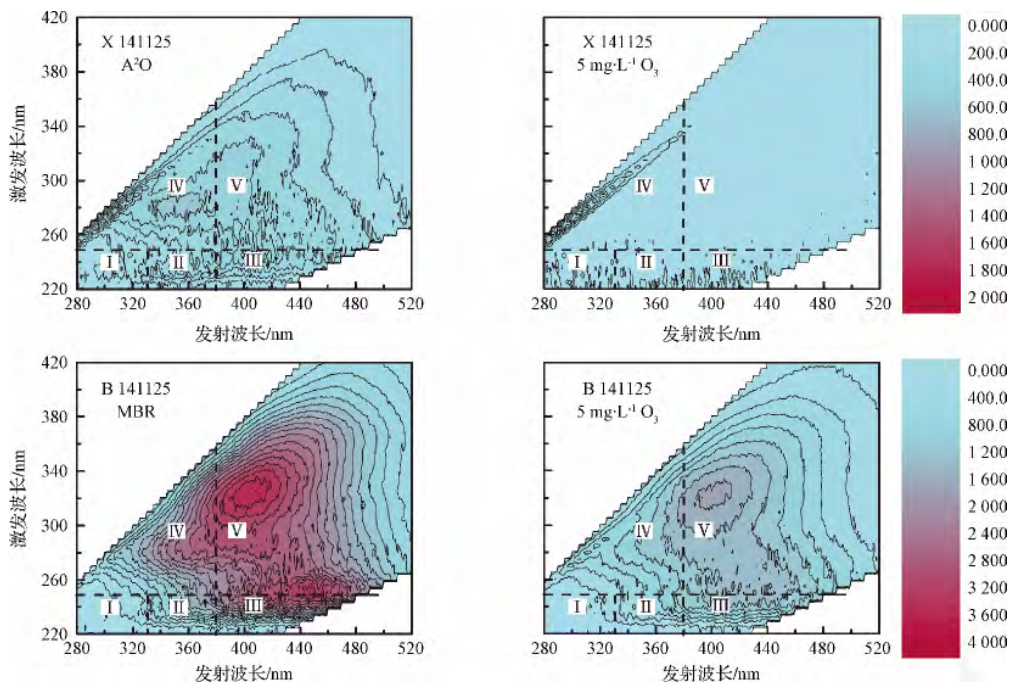


图 3 二级出水臭氧氧化前后三维荧光光谱等值线

Fig. 3 3-D EEM fluorescence plot of second effluent before and after ozonation

发现,不同再生水厂二级出水有机物组成特性的不同导致三维荧光光谱差别较大。X厂二级出水水样在Ⅳ区出现峰,表明水样中含有较多的溶解性微生物代谢产物;B厂二级出水水样在Ⅴ区出现峰,表明水样中含有较多的腐殖质类物质。

以上结果表明,臭氧很难将水中有机物彻底氧化成二氧化碳和水,因此,对水样DOC的去除率不高,但是臭氧较易破坏 UV_{254} 表征的腐殖质类有机物以及含有 $C=C$ 和 $C=O$ 的芳香族化合物,所以对 UV_{254} 具有很好的去除效果,这可能是导致 UV_{254} 去除率高于DOC去除率的主要原因^[11-12]。

为进一步研究臭氧氧化对基本水质指标的影响,本研究继续考察了不同臭氧投加量对二级出水基本水质指标的影响。

从图4不同臭氧投加量下水样水质指标变化情况可知,随着臭氧投加量的增加,水样经臭氧处理后DOC的去除并不明显(见图4)。在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧投加量时,DOC的去除与 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧投加量时基本持平。从图5可以发现,随着臭氧投加量的增加, UV_{254} 有明显降低。

以上结果进一步表明,臭氧对水样中DOC的去除效果一般,即使臭氧投加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水样中DOC的去除率为 $9.6\%\sim 25.9\%$,仅比臭氧投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时升高 $1.7\%\sim 7.8\%$ 。臭氧对水样中 UV_{254} 的去除效果较好,随着臭氧投加量的增

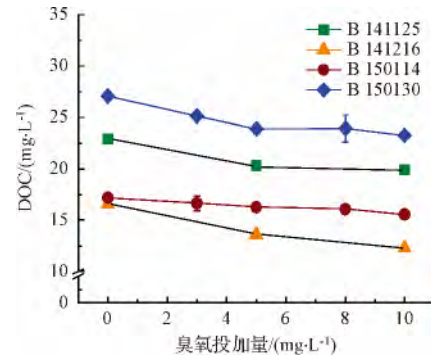


图4 不同臭氧投加量 DOC 下变化情况

Fig. 4 Changes of DOC after ozonation (different dosage ozone)

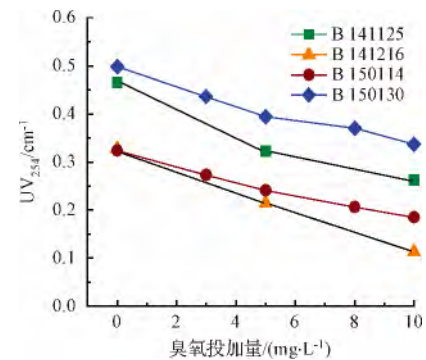


图5 不同臭氧投加量 UV_{254} 下变化情况

Fig. 5 Changes of UV_{254} after ozonation (different dosage ozone)

加, UV_{254} 去除率不断升高,当臭氧投加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 的去除率为 $32.2\%\sim 65.4\%$,比臭氧投

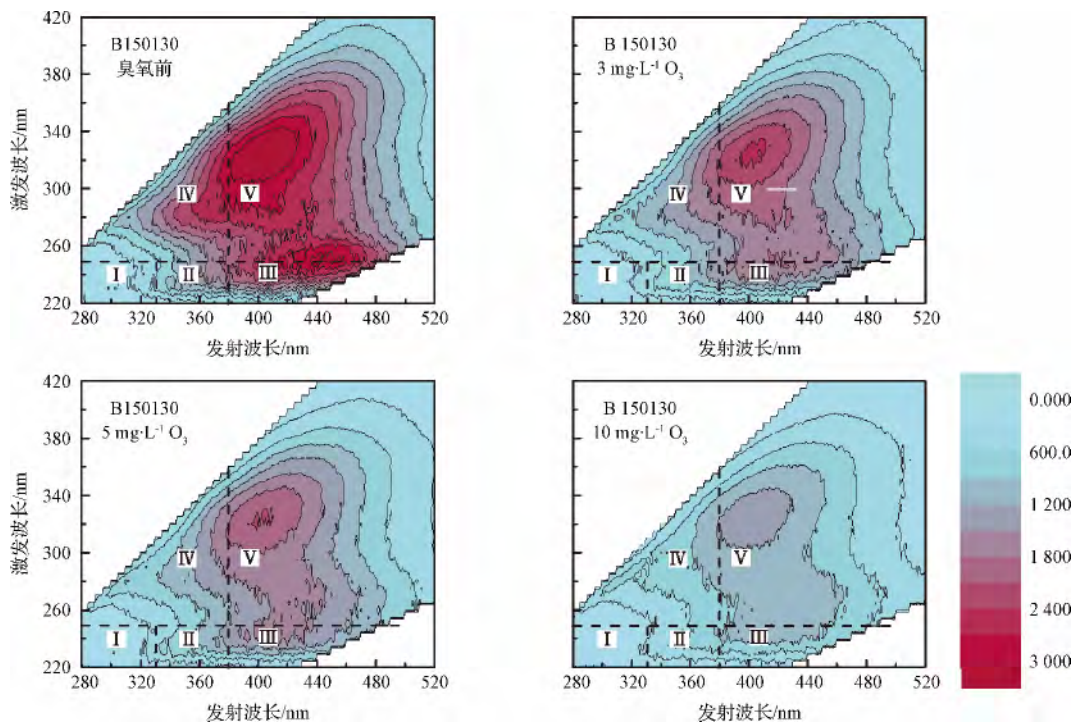


图6 不同臭氧投加量下水样三维荧光图谱

Fig. 6 3-D EEM fluorescence plot before and after ozonation

加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时升高 11.4% ~ 31.2%。

结合图 6 中 B150130 水样的臭氧氧化前后的三维荧光光谱等值线图可以发现, 该水样在区域 III 和区域 V 有明显的荧光峰, 即水样中有较多富里酸腐殖质和腐殖酸类腐殖质。随着臭氧投加量的提高, 水样的荧光强度不断降低, 即使是在低浓度 ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 臭氧投加条件下, 各区域的荧光强度也出现明显减弱。

2.2 臭氧氧化对水质生物稳定性的影响

本研究同时考察上述水样在臭氧氧化处理前后 AOC 水平的变化情况 (见图 7), 发现臭氧后水样 AOC 水平升高, 即水样生物稳定性降低。

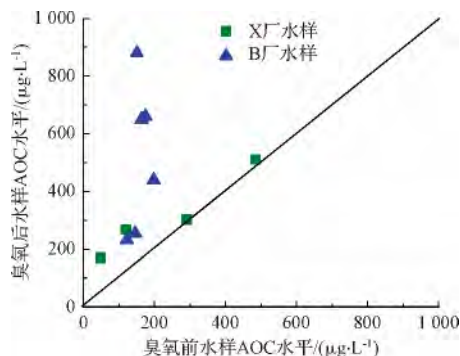


图 7 臭氧前后水样 AOC 水平变化情况

Fig. 7 Changes of AOC level after ozonation

研究表明, 臭氧处理前水样的 AOC 水平在 $48 \sim 485 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 投加 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧后, 臭氧氧化出水 AOC 水平在 $171 \sim 880 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 升高率为 4% ~ 487% 之间。研究中统计了臭氧处理前后水样 AOC 占 DOC 的比例情况 (见图 8): X 厂二级出水中 AOC 占 DOC 的比例为 1.5% ~ 11.5%, 经臭氧氧化处理后水样中 AOC 占 DOC 的比例为 5.7% ~ 12.8%; B 厂二级出水中 AOC 占 DOC 的比例为 0.6% ~ 1.3%, 经臭氧氧化处理后水样中 AOC 占 DOC 的比例为 1.4% ~ 6.4%; B 厂二级出水水样

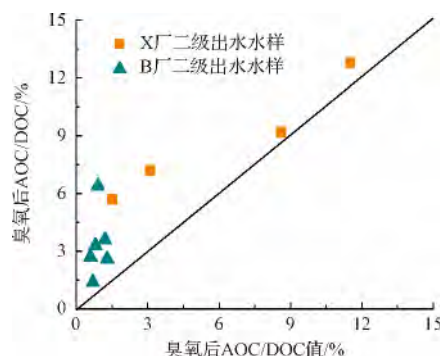


图 8 臭氧氧化前后 AOC/DOC 值的变化

Fig. 8 Variation of AOC/DOC ratio before and after ozonation

经臭氧处理前后水样中 AOC 占 DOC 的比例低于 X 厂二级出水水样 AOC 占 DOC 的比例, 并且臭氧氧化后水样中 AOC/DOC 的比例均有所升高。

研究中同时考察了不同臭氧投加量下水样 AOC 水平的变化情况, 如图 9 所示。结果表明, 随着臭氧投加量增加, 臭氧处理后水样的 AOC 水平不断升高, 水质生物稳定性不断降低。研究进一步表明, 臭氧投加量的增加对水样中 DOC 的去除效果虽然不明显, 但是随着臭氧投加量的增加, 水样中 AOC 水平不断升高: 当臭氧投加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水样经臭氧处理后 AOC 水平从 $122 \sim 198 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $231 \sim 660 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 升高率为 89% ~ 296%; 当臭氧投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水样经臭氧处理后 AOC 水平升高到 $494 \sim 1239 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 升高率为 149% ~ 614%。

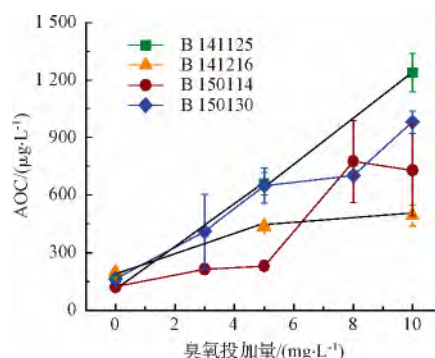


图 9 不同臭氧投加量对水样 AOC 水平的影响

Fig. 9 Changes of AOC level after ozonation

研究中对臭氧处理前后水样有机物分子量的变化进行测定, 如图 10 所示。从图 10 可知, B 150130 水样经投加不同浓度臭氧氧化处理后, 分子量为 $0.5 \sim 20 \text{ kDa}$ 的有机物被有效去除, 但是分子量在 0.5 kDa 以下的有机物几乎没有去除, 由此导致臭氧后水样中分子量小于 0.5 kDa 的有机物的比例升高。

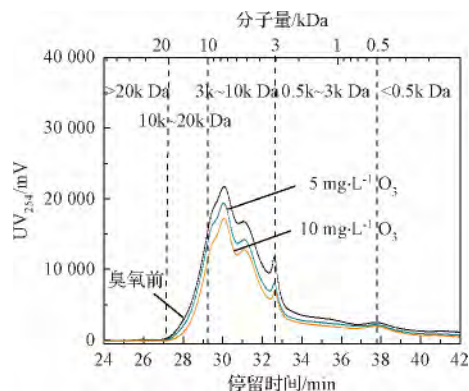


图 10 不同臭氧投加量对水样分子量的去除情况

Fig. 10 Changes of different molecule weights after ozonation

上述结果表明,臭氧氧化处理后水样的 AOC 水平升高,水质生物稳定性降低,这与饮用水中相关研究结果一致^[13-14]。ZHAO 等^[15]的研究表明,再生水经臭氧氧化后 AOC 水平升高 70%~770%,AOC 水平升高的主要原因是臭氧去除了水中大分子量有机物,消除了水中大分子量有机组分对微生物生长的抑制作用。同时,臭氧氧化作用引起大分子量有机物空间结构和化学基团发生变化,使其生物可利用性得到提高,从而促进微生物的生长,导致再生水 AOC 水平升高。本研究中发现臭氧氧化对分子量为 1~20 kDa 的物质有较好的去除效果,这可能也是本研究中臭氧氧化后 AOC 水平升高的主要原因。

3 结 论

二级出水经臭氧氧化处理后 DOC 去除效果不明显,但对 UV₂₅₄和荧光强度的去除效果良好,并且随着臭氧投加量的增加,水样中的 UV₂₅₄和荧光强度出现明显下降。

二级出水经臭氧氧化处理后 AOC 水平升高,导致水质生物稳定性降低。但是,由于不同水厂进水水质不同,以及采用的二级处理工艺不同,使得二级处理出水水样中的有机物组成异常复杂,因此臭氧处理后水样的 AOC 水平变化程度差异较大。

二级出水经臭氧氧化后,对模式菌种有抑制作用的有机物的分子量主要为 0.5~20 kDa 的物质,这部分物质的减少可能消除了对模式菌种的抑制作用,从而导致 AOC 水平升高。

参 考 文 献

- [1] 胡洪营,王丽莎,魏东斌. 污水消毒面临的技术挑战及其对策. 世界科技研究与发展, 2005, 27(6): 36-41
HU Hongying, WANG Lisha, WEI Dongbin. Technical challenge and resolution for wastewater disinfection. World Sci-Tech R & D, 2005, 27(6): 36-41 (in Chinese)
- [2] 胡洪营,吴乾元,黄晶晶,等. 再生水水质安全评价与保障原理. 北京: 科学出版社, 2011
- [3] THAYANUKUL P., KURISU F., KASUGA I., et al. Evaluation of microbial regrowth potential by assimilable organic carbon in various reclaimed water and distribution systems. Water Research, 2013, 47(1): 225-232
- [4] 王占生,刘文君. 微污染源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- [5] WEINRICH L. A., JEMBA P. K., GIRALDO E., et al. Implications of organic carbon in the deterioration of water quality in reclaimed water distribution systems. Water Research, 2010, 44(18): 5367-5375
- [6] VANDER KOOIJ D., VISSER A., HIJNEN W. A. M. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. Journal (American Water Works Association), 1982, 74(10): 540-545
- [7] KAPLAN L. A., BOTT T. L., REASONER D. J. Evaluation and simplification of the assimilable organic carbon nutrient bioassay for bacterial growth in drinking water. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(5): 1532-1539
- [8] LECHEVALLIER M. W., SHAW N. E., KAPLAN L. A., et al. Development of a rapid assimilable organic carbon method for water. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(5): 1526-1531
- [9] ZHAO Xin, HU Hongying, LIU Shuming, et al. Improvement of the assimilable organic carbon (AOC) analytical method for reclaimed water. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2013, 7(4): 483-491
- [10] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21st ed). Washington DC, USA: American Public Health Association, 2005
- [11] 赵欣,蒋丰,李明堂,等. 超滤/臭氧氧化工艺对再生水中 AOC 的去除效果. 中国给水排水, 2012, 28(23): 18-21
ZHAO Xin, JIANG Feng, LI Mingtang, et al. Removal of assimilable organic carbon in reclaimed water by ultrafiltration/ozonation process. China Water & Wastewater, 2012, 28(23): 18-21 (in Chinese)
- [12] 吴红伟,刘文君,王占生. 臭氧组合工艺去除饮用水源中有机物的效果. 环境科学, 2000, 21(4): 29-33
WU Hongwei, LIU Wenjun, WANG Zhansheng. Removal of organic matters from drinking water source by ozone-combined process. Environmental Science, 2000, 21(4): 29-33 (in Chinese)
- [13] 陈志真,李伟光,乔铁军,等. 臭氧-生物活性炭工艺去除饮用水中 AOC 的研究. 中国给水排水, 2008, 24(3): 72-74
CHEN Zhizhen, LI Weiguang, QIAO Tiejun, et al. Study on AOC removal from drinking water by ozone/biological activated carbon process. China Water & Wastewater, 2008, 24(3): 72-74 (in Chinese)
- [14] 梁涛,马军,王胜军,等. O₃/TiO₂ 催化氧化工艺对饮用水中 AOC 的影响. 环境科学, 2007, 28(9): 2004-2008
LIANG Tao, MA Jun, WANG Shengjun, et al. Impacts of AOC by O₃/TiO₂ catalytic oxidation in drinking water. Environmental Science, 2007, 28(9): 2004-2008 (in Chinese)
- [15] ZHAO Xin, HU Hongying, YU Tong, et al. Effect of different molecular weight organic components on the increase of microbial growth potential of secondary effluent by ozonation. Journal of Environmental Science, 2014, 26(11): 2190-2197