

有机物形态对慢滤池滤膜层结构及硝化性能的影响

王佳函, 任勇翔, 窦江薇, 朱鹏涛, 杨 垒

(西安建筑科技大学 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 原水中不同的有机物形态是影响慢滤池运行效果的重要因素。通过建立以腐殖酸和葡萄糖模拟微污染原水中有机物的两个慢滤系统,探讨了微污染原水中有机物形态对慢滤池滤膜层形态结构与硝化性能的影响。经过三个多月的运行,以腐殖酸为有机底物的慢滤系统形成的滤膜层结构松散,粒径小,系统稳定运行时间较长,系统稳定后氨氮去除率达到90%以上,总有机碳(TOC)平均去除率为22.68%,随着运行时间的推移与温度的升高,TOC去除率最高能达到45.45%;以葡萄糖为有机底物的慢滤系统滤膜层结构紧实,粒径大,系统稳定后氨氮去除率仅有24.43%左右,TOC平均去除率为40.20%,最高能达到55.76%;以腐殖酸为有机底物的系统中胞外聚合物与胞外聚合物中的蛋白质含量均高于以葡萄糖为有机底物的系统。以腐殖酸为有机底物的系统运行稳定性与硝化性能均优于以葡萄糖为有机底物的系统。

关键词: 微污染原水; 腐殖酸; 硝化性能; 滤膜层形态结构; 胞外聚合物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0009-06

Effect of Organic Matter in Micro-polluted Source Water on Morphological Structure of Schmutzdecke and Nitrification Efficiency in Slow Sand Filter

WANG Jia-han, REN Yong-xiang, DOU Jiang-wei, ZHU Peng-tao, YANG Lei

(Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Different organic matter in micro-polluted source water is the important factor that affects the operation of slow sand filter (SSF). By building two SSF systems which used humic acid and glucose to simulate the organic matter in the raw water respectively, the characteristics of schmutzdecke and nitrification efficiency of two SSF systems were studied. After more than three months of operation, compared to the SSF system feeding with glucose (SSFg), the morphological structure of schmutzdecke in the SSF system feeding with humic acid (SSFh) was looser, the particle size was smaller and the stable operation time was longer. At the same time, the removal rate of ammonia nitrogen was above 90% after the system was stable, and the average removal rate of TOC was 22.68%, with the increase of running time and temperature, the removal rate of TOC was up to 45.45% in SSFh. Whereas, in SSFg, the removal rate of ammonia nitrogen was only 24.43%, and the average removal rate of TOC was 40.20%, the maximum could reach to 55.76%. The content of total extracellular polymeric substance (EPS) and protein in EPS in SSFh were higher than SSFg. In a word, the operation stability and nitrification effi-

ciency in SSFh were better than that in SSFg.

Key words: micro-polluted source water; humic acid; nitrification efficiency; morphological structure of schmutzdecke; EPS

现有的常规给水处理工艺(混凝/沉淀/过滤/消毒)不能有效去除微污染水源水中的非胶体态有机物、氨氮等污染物,易造成液氯消毒时与原水中的有机物结合产生消毒副产物,直接威胁饮用者的身体健康^[1]。针对微污染水源水的性质及饮用水水质要求,生物预处理能够有效改善和提高水质,且具有运行稳定可靠等优点。慢滤池作为传统的生物处理方法,因具有处理效果好、造价低廉等优点,被视为最具发展潜力的水处理设施之一^[2],近年来在微污染水源水的净化中应用越来越广泛。

Zheng 等人探讨了慢滤池去除溶解性有机物的作用机制^[3],刘来胜等对慢滤池去除微污染原水中半挥发性有机物的效果进行了研究^[4],发现慢滤池能够有效去除水中的溶解态有机物。然而,微污染原水中的有机物主要以溶解态与大于 450 nm 的颗粒态两种形式赋存^[5],在这些有机污染物中,天然有机物含量最高,其中腐殖质为主要成分^[6],而对慢滤池去除微污染水源水中腐殖质的研究较少。

慢滤池从运行到形成稳定生物膜的时间为 14~60 d,且运行周期为几个月到一年,慢滤池的运行稳定性主要与滤膜层的物化性质即结构有关。微污染原水中有机污染底物形态的不同(颗粒态和溶解态)可能会引起滤膜层物化性质的差异,影响系统的稳定运行,并且,底物形态的不同也会影响系统的硝化性能^[7]。因此,有必要对微污染原水中有机物形态对慢滤池脱氮效果与运行稳定性的影响进行研究,从而优化慢滤池的运行条件。

腐殖酸这种大分子有机物需要先水解才能被利用,有研究证明,水解酶并不是直接释放到水中,而是与 EPS 有关^[8],因此,原水中颗粒物以及大分子物质的存在必然会造成 EPS 性质的差异。EPS 是微生物发挥生物作用的介质,其对微生物絮体的结构有重要影响,EPS 可能直接影响着滤膜层微生物对有机物和氨氮的去除。

笔者建立实验室规模的慢滤池,通过人工模拟微污染原水,研究腐殖酸与葡萄糖两种形态有机底物对慢滤池滤膜层形态结构以及硝化性能的影响,并初步探讨两个系统中 EPS 的差异,以期优化慢

滤系统运行提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验系统分两组,均由慢滤池、进水箱及蠕动泵组成。生物慢滤池由圆柱形有机玻璃制成,并做遮光处理。慢滤池直径为 300 mm,承托层、滤床层厚度分别为 150、700 mm,上覆水深度为 600 mm,超高取 150 mm。其中,滤床层填充粒径为 0.25~0.45 mm 的石英砂,承托层填充砾石,粒径(1~10 mm)由上到下逐渐增大。进水流量由蠕动泵调节,出水流量采用阀门控制,水力负荷为 $0.15 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.2 进水水质

采用腐殖酸与葡萄糖模拟原水中不同形态的有机物。其中,腐殖酸系统将 15 g 腐殖酸溶解于 15 L、浓度为 3 mmol/L 的 NaOH 溶液中,用浓盐酸将 pH 值调到 7 左右。两系统进水 TOC、氨氮、硝酸盐氮分别为 (5 ± 1.5) 、 (2 ± 0.25) 、 $(10 \pm 1.5) \text{ mg/L}$,并投加 0.05 mL/L 微量元素液。微量元素液采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、KI 配制,浓度分别为 37.5、3、3.75、3、0.75、250、0.45 mg/L。

1.3 分析项目与方法

1.3.1 水质指标分析

装置于 2017 年 3 月 29 日起在户外运行,运行时间为 99 d。水样经 0.45 μm 滤膜过滤后进行检测,其中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮参照国家标准分析方法测定,TOC 使用 Vario TOC cube 仪测定。

1.3.2 滤膜层形态结构分析

在系统运行稳定、滤膜层成熟以后,刮掉滤层表面的生物膜,进行滤膜层形态结构分析。其中,滤膜层物质的粒径分布采用激光粒度仪进行测定;滤膜层表面结构形态采用尼康 50i 显微镜观察。

1.3.3 EPS 组分与含量分析

系统运行稳定后,采用改良的热提法提取滤膜层微生物絮体中的 EPS^[9]。EPS 中多糖采用蒽酮法测定,标准品为葡萄糖;蛋白质采用修正的 Folin-Lowary 法测定,标准品为牛血清蛋白;DNA 采用二苯胺显色法测定,标准品为小牛胸腺 DNA;EPS 总

量用溶解性总有机碳表示。

EPS 三维荧光光谱(3DEEM)采用日立 F-7000 荧光分光光度计测定,氙弧灯的激发波长 E_x 为 200 ~ 480 nm,发射波长 E_m 为 200 ~ 550 nm,激发与发射的狭缝宽度均为 5 nm,激发与发射波长的扫描间隔均为 5 nm,扫描速度为 12 000 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 有机物形态对滤膜层粒径与形态结构的影响

运行结束时腐殖酸系统的滤膜层为深褐色,厚度约为 1.5 cm;葡萄糖系统的滤膜层为浅褐色,厚度约为 0.5 cm。肉眼观察,腐殖酸系统中滤膜层似有粘性,呈糊状,葡萄糖系统则为块状。

系统运行前 60 d 内,腐殖酸系统进出水流量基本相当,在运行后期,出水流量减少为初始运行的 80%,系统出现轻微的堵塞现象;而葡萄糖系统在运行 22 d 以后,便出现轻微堵塞现象,在运行结束时出水流量仅为初始运行的一半,说明葡萄糖系统出现了较为严重的堵塞问题。

分析显示,有机物的形态直接影响着滤膜层絮体粒径的分布。腐殖酸系统滤膜层物质的平均粒径为 13.98 μm ,最大粒径仅有 161.2 μm ,80% 的粒径分布范围为 3.46 ~ 49.5 μm ;葡萄糖系统滤膜层物质的平均粒径为 84.84 μm ,最大粒径达到了 1 521 μm ,而 80% 的絮体粒径分布在 23.2 ~ 273 μm 之间,葡萄糖系统中滤膜层物质的平均粒径约为腐殖酸系统的 6 倍,即滤膜层中生成了较大块的微生物絮体(见图 1)。

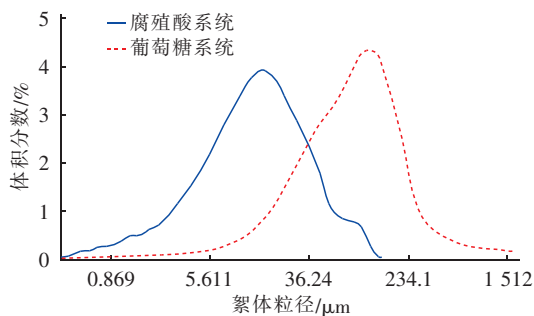


图 1 不同有机物形态的系统滤膜层絮体粒径

Fig. 1 Particle size of material of schmutzdecke in different SSF systems

图 2 是不同形态有机物所形成的滤膜层表面结构形态。葡萄糖系统中的微生物絮体外部有大量的丝状菌,其盘绕在微生物絮体边缘大量生长,而在腐殖酸系统中则没有发现,这主要是因为葡萄糖系

统中形成了易于丝状菌生长的底物浓度梯度^[10]。

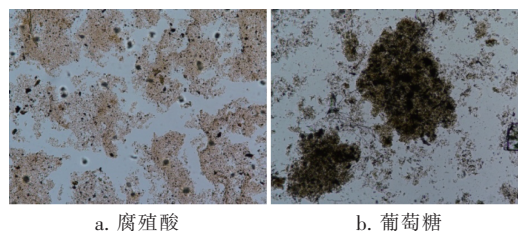


图 2 不同有机物形态的系统滤膜层结构形态($\times 100$)

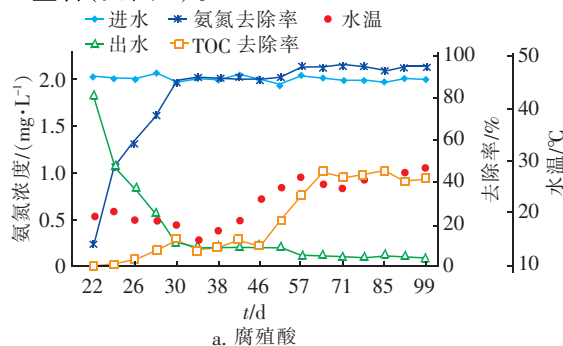
Fig. 2 Structure of schmutzdecke in different SSF systems ($\times 100$)

从图 2(a)可以看出,在腐殖酸系统中腐殖酸颗粒均匀分布在絮体内部,说明腐殖酸中的颗粒物先被截留在滤料表面,微生物絮体包裹在腐殖酸颗粒上生长。另外,腐殖酸系统中滤膜层结构较为松散,而葡萄糖系统中滤膜层结构较为紧实,这主要是因为腐殖酸通过微生物分泌的水解酶被代谢,并没有形成宏观的底物浓度梯度,菌胶团生长优势不明显,进而形成滤膜层中较为松散的微生物絮体;在葡萄糖系统中微生物利用溶解态有机物时,会在主体水相中形成底物浓度梯度,这有利于菌胶团的生长,从而形成了更紧实的滤膜层,但这种较大且紧实的微生物絮体也加重了慢滤池的堵塞。

2.2 有机物形态对硝化性能的影响

2.2.1 对氨氮与 TOC 的去除效果

生物作用主要发生在滤床表面的滤膜层中。运行前期是滤膜层成熟的阶段,氨氮去除率呈上升的趋势。其中,腐殖酸系统在运行 22 d 时对氨氮的去除率达到了 10.78%,在运行 30 d 以后去除率达到了 87.69%,并长期稳定在 90% 左右,出水浓度满足地表 II 类水标准;而葡萄糖系统在运行 24 d 后氨氮去除率仅有 4.12%,出水氨氮为 1.97 mg/L,在运行 38 d 后氨氮去除率也仅有 23.40%,之后稳定在 24% 左右(见图 3)。



a. 腐殖酸

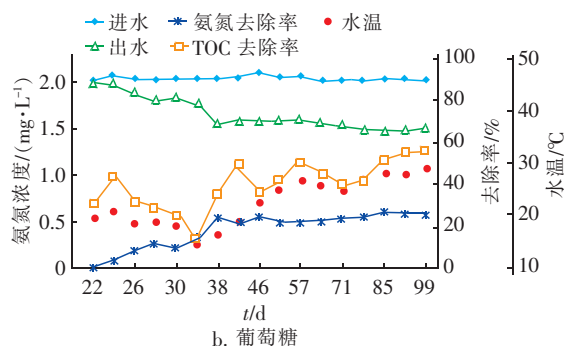


图3 不同有机物形态的系统对氨氮与TOC的去除效果

Fig.3 Removal of ammonia nitrogen and TOC in different SSF systems

从图3还可以看出,在滤膜层稳定后,温度的升高对氨氮去除效果无明显促进作用,但TOC去除率整体呈增加趋势。其中,腐殖酸系统在运行初期对TOC的去除率较低,运行46 d后,随着温度的升高,TOC去除率逐渐升高,这主要是由于腐殖酸属于大分子有机物,在运行初期尚未被分解,故去除率较低,随着运行时间的延长和温度的升高,大分子物质的水解速度加快,微生物对TOC的利用率逐渐提高,一直保持在40%左右,波动相对较小;葡萄糖系统运行34 d后,温度的降低使得TOC去除率也降低,之后,随着温度的上升,TOC去除率逐渐升高。这说明以葡萄糖为底物的异养菌更易受环境温度变化的影响,而以腐殖酸为底物的异养菌和两个系统中的硝化菌更耐受环境温度的变化。

从整体来看,自始至终腐殖酸系统对氨氮的去除效果明显优于葡萄糖系统,而葡萄糖系统对TOC的去除效果优于腐殖酸系统。分析其原因,一是因为腐殖酸系统中的硝化细菌能附着在腐殖酸颗粒上生长^[11],从而使得硝化效果较好。二是在腐殖酸系统中颗粒态有机物需要经过水解才能被微生物利用,这就一定程度地限制了异养菌生长,从而为自养菌的生长提供了有利条件;而在以葡萄糖为底物的系统中,葡萄糖属于易被利用的溶解态有机物,有利于异养菌的增殖,从而限制了自养菌的生长,即葡萄糖系统中的异养菌活性好于腐殖酸系统,过高的异养菌活性限制了硝化细菌对氨氮的硝化。

2.2.2 氮平衡分析

两个系统进出水总氮仅有少量变化,但是在腐殖酸系统运行前期 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累较为严重(见图4)。分析原因主要有以下几点:①在滤池表层的生

物膜中,氨氧化细菌(AOB)的适应能力比亚硝酸盐氧化细菌(NO_B)强,使得AOB优先在载体上生长繁殖,而NO_B在生物膜上的增殖是在AOB之后,所以当水中的氨氮被氧化后,生成的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 由于缺乏NO_B而不能被进一步氧化,从而造成了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。②在运行前期,滤料表面聚集了大量的腐殖酸颗粒,其水解产物富里酸抑制了NO_B的活性^[12], $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 不能被氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,这就造成了其积累,随着时间推移,水解产物逐渐减少,NO_B活性逐渐恢复, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 逐渐转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。③系统中反硝化过程能利用的碳源是未被异养菌利用的可生化有机物,由于该部分有机物浓度低,同时水力停留时间较短,引起反硝化进程不完全,造成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。

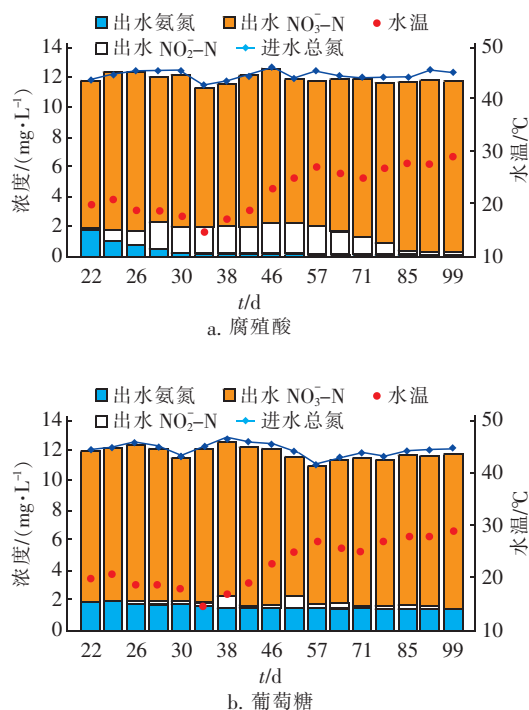


图4 不同有机物形态的系统对TN的去除效果

Fig.4 Removal of TN in different SSF systems

由图4(b)可见,葡萄糖系统中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的含量较少,这主要是因为该系统中不良的硝化效果与不完全的反硝化进程同时减少了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的含量。在该试验条件下,两个系统的反硝化效果都较差,原因可能有两点:一是碳源不充足,可以考虑采用慢滤池-固相碳源反硝化两级生物滤床组合系统提高反硝化效果;二是水力负荷较高,可采取减小水力负荷的方法以强化慢滤池的反硝化作用^[13]。

2.3 不同形态有机物对EPS 性质的影响

EPS 由细胞自身分泌物、细胞溶解物以及水中的微小颗粒组成,可分为结合性 EPS(B-EPS)与溶解性 EPS(S-EPS),其中 B-EPS 又可分为松散结合性 EPS(LB-EPS)与紧密结合性 EPS(TB-EPS)。对两系统 EPS 各组分的测定结果见图 5。

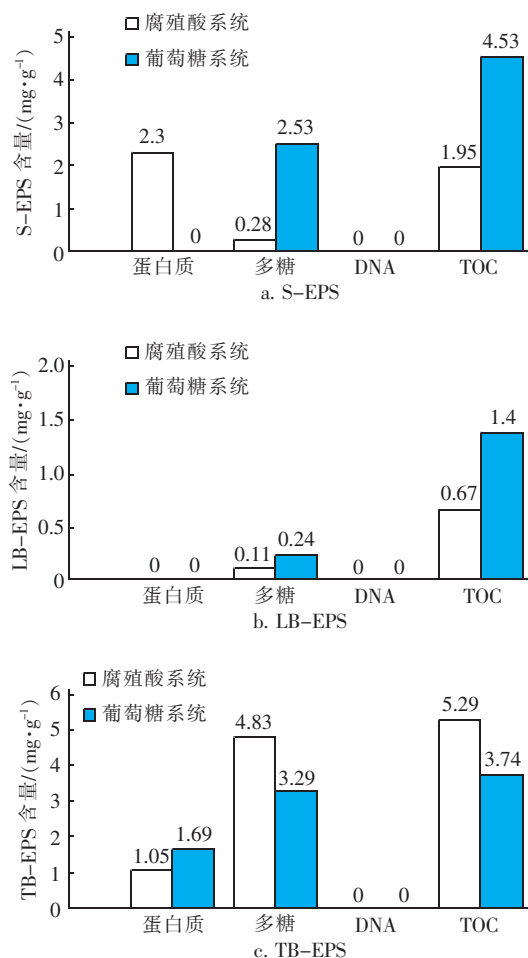


图 5 不同有机物形态的系统滤膜层中 EPS 组分与含量

Fig. 5 Component and content of EPS of schmutzdecke in different systems

由图 5 可知,蛋白质与多糖是滤膜层 EPS 的主要组分,DNA 所占比例极小,这表明提取 EPS 过程中并未破坏胞内物质。从图 5 还可以看出,两套系统的滤膜层中的 EPS 存在一定的差异,腐殖酸系统中 EPS 总量与蛋白质含量均高于葡萄糖系统,且两套系统中的 TB-EPS 的含量均最高。对于两套系统中的蛋白质而言,腐殖酸系统主要存在于 S-EPS 与 TB-EPS 中,S-EPS 中的蛋白质含量最高;葡萄糖系统中蛋白质全部存在于 TB-EPS 中。此外,EPS 中多糖含量较高,腐殖酸系统中的多糖主要存

在于 TB-EPS 中,而葡萄糖系统的多糖则主要存在于 S-EPS 与 TB-EPS 中。

在定量检测中,腐殖酸系统中 S-EPS 与葡萄糖系统中 TB-EPS 均检测出较高的蛋白质含量,所以进一步用三维荧光图谱进行验证,结果见图 6。可见,虽然腐殖酸系统中 S-EPS 与葡萄糖系统中 TB-EPS 均存在 A 峰与 B 峰,主要在 I 区和 II 区,即酪氨酸/色氨酸区与酪氨酸/色氨酸蛋白区,但腐殖酸系统的 S-EPS 中蛋白质的荧光强度明显大于葡萄糖系统,这与定量分析的结果一致。

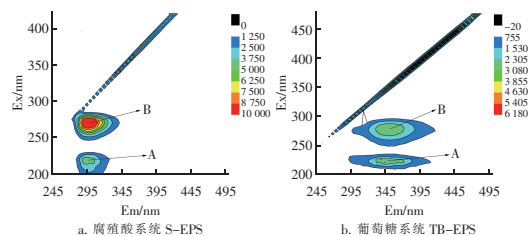


图 6 不同有机物形态的系统滤膜层中 EPS 三维荧光光谱

Fig. 6 3DEEM of S-EPS and TB-EPS of schmutzdecke in different systems

分析其原因可能是:在腐殖酸系统中,腐殖酸只有被水解酶水解成较小的分子才能进入 EPS 和细胞内被微生物利用^[14],而葡萄糖属于小分子有机物,可以较容易地通过 EPS 和细胞膜,导致了腐殖酸系统的 EPS 总量高于葡萄糖系统。

另外,腐殖酸系统中 S-EPS 的蛋白质含量明显大于葡萄糖系统,这可能是由于腐殖酸较难分解,随着温度升高,TOC 去除率升高,大分子物质水解速度加快,微生物在利用腐殖酸时分泌了较多的水解酶,这些水解酶将 B-EPS 转化为 S-EPS,增加了 S-EPS 中蛋白质的含量。

3 结论

① 以腐殖酸为有机底物的慢滤系统中,滤膜层微生物包裹在腐殖酸颗粒上生长,形成了粒径较小、结构较为松散的滤膜层,保证了慢滤池的运行稳定性;在以葡萄糖为有机底物的慢滤系统的滤膜层中有大量被丝状菌缠绕的微生物絮体,其粒径大,结构紧实,易导致慢滤池的堵塞。

② 以腐殖酸为有机底物的慢滤系统中腐殖酸的水解限制了异养菌的生长,增加了 S-EPS 中蛋白质的含量,可能为自养菌提供了更有利的生存条件,使得该系统的硝化性能较好,氨氮去除率达到 90% 以上;而以葡萄糖为有机底物的系统中异养菌

活性较强,使得氨氮去除率仅为24%左右。

③ 在慢滤系统中温度是影响微生物利用有机碳的重要因素,升高温度有利于微生物利用腐殖酸类有机物;在滤膜层已稳定的慢滤系统中,升高温度对硝化效果无明显影响。

参考文献:

- [1] 叶少帆,王志伟,吴志超. 微污染水源水处理技术研究进展和对策分析[J]. 水处理技术,2010,36(6):22-28,46.
Ye Shaofan, Wang Zhiwei, Wu Zhichao. Progress of slightly pollution water resource treatment technology and evaluation on treatment measures [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6): 22-28, 46 (in Chinese).
- [2] Jenkins M W, Tiwari S K, Darby J. Bacterial, viral and turbidity removal by intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling [J]. Water Res, 2011, 45(18):6227-6239.
- [3] Zheng X, Ernst M, Jekel M. Pilot-scale investigation on the removal of organic foulants in secondary effluent by slow sand filtration prior to ultrafiltration [J]. Water Res, 2010, 44(10):3203-3213.
- [4] 刘来胜,吴雷祥,刘玲花,等. 生物慢滤降解微污染水中半挥发性有机物的实验研究[J]. 环境科学与技术,2013,36(6):1-4.
Liu Laisheng, Wu Leixiang, Liu Linghua, et al. Study on treatment of semi volatile organic compounds (SVOC) in micro-polluted raw water by slow sand filtration[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(6): 1-4 (in Chinese).
- [5] 宋亚丽,王奇梁,董秉直,等. 微污染水源水中有机物的分布特征及微滤膜对其的影响作用[J]. 环境科学学报,2016,36(10):3623-3628.
Song Yali, Wang Qiliang, Dong Bingzhi, et al. Distribution characteristics of organic matters in micro-polluted water and variation after microfiltration[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3623-3628 (in Chinese).
- [6] 郭迎庆,姚长吉,雷春生,等. 电气浮-光催化氧化对微污染原水中腐殖酸的去除研究[J]. 环境工程, 2011, 29(5):32-34.
Guo Yingqing, Yao Changji, Lei Chunsheng, et al. Study on the removal of humic acid in micro-polluted raw water by electro-flotation-photocatalytic oxidation[J]. Environmental Engineering, 2011, 29(5): 32-34 (in Chinese).
- [7] Campos J L, Garrido J M, Méndez R, et al. The effect of kaolin particles on the behavior of nitrifying activated sludge units[J]. Bioresour Technol, 2002, 81(3):225-231.
- [8] Guellil A, Boualam M, Quiquampoix H, et al. Hydrolysis of wastewater colloidal organic matter by extracellular enzymes extracted from activated sludge flocs[J]. Water Sci Technol, 2001, 43(6):33-40.
- [9] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. Water Res, 2007, 41(5):1022-1030.
- [10] Puigagut J, Salvadó H, Tarrats X, et al. Effects of particulate and soluble substrates on microfauna populations and treatment efficiency in activated sludge systems[J]. Water Res, 2007, 41(14):3168-3176.
- [11] Chudoba P, Pannier M. Use of powdered clay to upgrade activated sludge process[J]. Environmental Technology Letters, 2008, 15(9):863-870.
- [12] Zhang S Y, Wang J S, Jiang Z C, et al. Nitrite accumulation in an attapulgas clay biofilm reactor by fulvic acids [J]. Bioresour Technol, 2000, 73(1):91-93.
- [13] Aslan S, Cakici H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter[J]. J Hazard Mater, 2007, 148(1/2):253-258.
- [14] Romani A M, Fund K, Artigas J, et al. Relevance of polymeric matrix enzymes during biofilm formation[J]. Microbial Ecol, 2008, 56(3):427-436.



作者简介:王佳函(1994-),女,河北邢台人,硕士研究生,从事微污染水源水处理技术研究。

E-mail: wangjiahuan99@163.com

收稿日期:2018-03-19