

不同水源的再生水中溶解性有机物的特性

刘 健, 程丽华, 王明月, 衡 特, 涂 杰, 毕学军
(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033)

摘 要: 以经分质污水处理系统处理后的黑水(黑水源再生水)、处理后的灰水(灰水源再生水)以及传统城市污水处理厂三级出水(综合污水源再生水)作为研究对象,分析 3 种来源的污水经处理后得到的再生水中 UV_{254} 、比紫外吸光度值(SUVA)、溶解性有机物(DOM)分子质量分布以及三维荧光光谱(EEMs)的特征,确定了不同水源再生水的有机物特性。结果表明,3 种来源再生水的 UV_{254} 和 SUVA 值从小到大均依次为灰水源再生水<综合污水源再生水<黑水源再生水,说明灰水源再生水中含有的不饱和有机物、芳香性和小分子有机物的含量最低,黑水源再生水中上述物质含量最高。分子质量分布结果表明,3 种来源的再生水中残余的有机物主要为分子质量<10 ku 的有机物,且以分子质量<1 ku 的有机物为主。EEMs 分析结果表明,3 种再生水均有明显的腐殖酸峰,其中黑水源再生水的荧光强度最大,灰水源再生水的荧光强度最小。荧光指数、腐殖化指数及自生源指标值均显示 3 种再生水的 DOM 主要由微生物的活动产生。

关键词: 再生水; 黑水; 灰水; 综合污水; 溶解性有机物; 分子质量分布

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0092-05

Characteristic of Dissolved Organic Matter of Reclaimed Water from Different Sources

LIU Jian, CHENG Li-hua, WANG Ming-yue, HENG Te, TU Jie, BI Xue-jun
(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: Characteristics of dissolved organic matter (DOM) of three kinds of reclaimed water were determined by analyzing the feature of UV_{254} , specific UV absorbance (SUVA), molecular weight (MW) distribution of DOM and three-dimensional fluorescence spectra (EEMs). The reclaimed water was originated from the effluent of black water treatment (reclaimed black water), the grey water treatment (reclaimed grey water) and the tertiary effluent of traditional domestic wastewater treatment plant (reclaimed synthetic wastewater). UV_{254} and SUVA of the three reclaimed water from small to large was reclaimed grey water, reclaimed synthetic wastewater and reclaimed black water, which indicated that the content of unsaturated organic matter, aromatic and small molecular organic matter in the reclaimed grey water was the lowest and these matters in the reclaimed black water was the highest. The result of MW distribution showed that the residual organic matters in the three reclaimed water were mainly organics with MW less than 10 ku and the organics with MW less than 1 ku accounted for the

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0403404)

通信作者: 程丽华 E-mail: chenglihua666@163.com

largest part. Results of EEMs analysis showed that all three kinds of reclaimed water had obvious humic acid peak. Among them, the fluorescence intensity of reclaimed water from the black water was the highest, and that of reclaimed water from the gray water was the lowest. Fluorescence index, humification index and autogenic index all showed that DOM of the three reclaimed water samples was mainly produced by microbial activities.

Key words: reclaimed water; black water; grey water; synthetic wastewater; DOM; molecular weight distribution

随着水资源短缺、用水紧张的问题日益加剧,通过污水回收和再利用的方式来解决缺水问题被人们所重视。近年来,各个城市的再生水回用量均逐年上升,中国环境规划院提出了到2020年,缺水城市再生水利用率达到20%以上、京津冀区域达到30%以上的计划。但是,目前我国大多数城市污水厂的污水深度处理程度较低,再生水中仍含有一些可能对后续回用产生不利影响的污染物。由于某些溶解性有机物(DOM)具有内分泌干扰性、致癌等效应,因此引起了国内外学者的广泛关注。再生水中的DOM主要包括难降解的DOM以及生物处理过程中产生的溶解性微生物产物(SMP)等^[1-2]。在传统污水处理模式中,生活污水、经过初步处理的工业废水等各类污水经集中收集后统一送至污水处理厂,处理后的水再根据需求进行排放或回用。分质污水处理是将生活污水分为黑水和灰水两部分,黑水主要包括冲刷废水、粪便、尿及厨房用水;灰水主要包括洗浴、盥洗、洗衣机排水等杂排水。黑水和灰水分别收集后采用不同的处理技术进行处理,可得到不同品质的再生水。

笔者将综合污水源再生水、黑水源再生水以及灰水源再生水作为研究对象,对 UV_{254} 、比紫外吸光度值(SUVA)、分子质量(MW)分布以及三维荧光光谱(EEMs)特性进行分析,对比这3种不同水源的再生水中DOM的差异,旨在为探究再生水合理的回用用途、选择适合的回用水源和深度处理工艺以及再生水输送中水质安全保障问题提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验用水来源及水质

该试验黑水源再生水和灰水源再生水均取自青岛某分质污水处理中心,综合污水源再生水取自青岛市某城市污水处理厂。分质污水处理中心的原水来自于周边居民区与高级宾馆分质排水系统收集的黑水和灰水。黑水的处理量为 $800\text{ m}^3/\text{d}$,处理工艺

采用预处理+AAO+MBR;灰水的处理量为 $700\text{ m}^3/\text{d}$,处理工艺为预处理+AO+MBR工艺;该污水厂的进水全部为生活污水,处理规模为 $16\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,生物处理工艺为具有脱氮除磷功能的MSBR工艺,深度处理采用混凝/连续流砂滤池/氯消毒技术。本试验分别收集分质污水处理中心黑水处理系统和灰水处理系统的MBR膜池出水的瞬时水样,以及城市污水处理厂三级出水的24 h混合水样。采样后立即放入冰箱中保存。本试验中,黑水源再生水、灰水源再生水、综合污水源再生水的COD分别为19.64、16.21、21.32 mg/L, TN分别为17.74、10.48、10.80 mg/L, NH_4^+-N 分别为0.37、0.15、1.31 mg/L, TP分别为0.18、0.62、0.23 mg/L。

1.2 分析项目与方法

UV_{254} 采用紫外可见分光光度计测定。采用总有机碳分析仪测定TOC,并以此表示水样中DOC含量。采用荧光分光光度计测定水样的三维荧光光谱,水样经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行样品的测定,测定样品时仪器的参数如下:激发波长扫描范围为250~550 nm,狭缝宽度为5 mm,步长为5 nm;发射波长扫描范围为250~550 nm,狭缝宽度为5 mm,步长为1 nm。仪器增益为800 V,扫描速度为3 000 nm/min。

分子质量分布的测定方法:选择切割分子质量分别为100、10、3、1 ku的超滤膜,将其浸泡在超纯水中并放入4℃冰箱中保存待用。测定有机物的分子质量分布时,首先将水样通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜,然后在氮气驱动下依次通过不同切割分子质量的超滤膜过滤,每次弃去前100 mL滤液后再收集水样,得到分子质量>100、10~100、3~10、1~3及<1 ku的DOM分级组分。

2 结果与讨论

2.1 DOM的 UV_{254} 和SUVA分析

污水中的某些特征污染物,如藻毒素、持久性有

机物、内分泌干扰物等以溶解性有机物的形态存在,因此分析再生水的 DOC 具有重要意义。表 1 为不同水源再生水的 UV_{254} 、DOC 和 SUVA 值,可以看出 3 种再生水的 DOC 含量由大到小依次为综合污水源再生水 > 黑水源再生水 > 灰水源再生水。灰水源再生水的 DOC 最低,说明其中溶解性有机物的含量最少。在对供水安全有严格要求的再生水回用中,灰水源再生水在 DOC 值上更具优势。

表 1 不同水源再生水的 UV_{254} 、DOC 和 SUVA 值

Tab. 1 UV_{254} , DOC and SUVA of different reclaimed water samples

项 目	黑水源再生水	灰水源再生水	综合污水源再生水
UV_{254}/cm^{-1}	0.194 ± 0.03	0.129 ± 0.03	0.172 ± 0.03
$DOC/(mg \cdot L^{-1})$	11.57 ± 1.98	10.11 ± 2.61	12.88 ± 2.49
$SUVA/(L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1})$	2.06 ± 0.45	1.61 ± 0.85	1.85 ± 0.21

UV_{254} 主要用来表征水中不饱和有机物的含量, UV_{254} 值越高对应的不饱和有机物的含量也越高。另外,有研究认为 UV_{254} 可用作水中抗雌激素活性的替代物^[3],其还与水样的毒性显著相关,可作为评价水样毒性的指标^[4]。试验发现,3 种再生水中灰水源再生水的 UV_{254} 最低,约为 $0.129 cm^{-1}$,黑水源再生水的 UV_{254} 最高,比灰水源再生水高了 50.4%。可见,灰水源再生水是较好的再生水水源。

SUVA 与芳香环及不饱和双键有机物的相对含量有关, SUVA 越大,芳香性及不饱和双键有机物的相对含量就越高。有研究表明^[5],芳香性可以影响三级处理工艺对 DOC 的去除效果。若 SUVA 的大小不同,则常规混凝工艺对污水中 DOC 的去除效果差异较大。SUVA 与 DOM 的分子质量也有关,当 $SUVA < 3 L/(mg \cdot m)$ 时,水中的 DOM 主要是分子质量较小的有机物; SUVA 为 $4 \sim 6.5 L/(mg \cdot m)$ 时,水中的 DOM 主要是分子质量较大的芳香性有机物。SUVA 还与三卤甲烷生成潜能 (THMFP) 有关, SUVA 越大,在后续氯消毒反应时生成三卤甲烷的可能性就越高,这会给后期再生水回用带来更高的风险。表 1 中 3 种再生水的 SUVA 均小于 $3 L/(mg \cdot m)$,说明 3 种再生水中的 DOM 主要是小分子有机物。但是不同水源再生水之间 SUVA 的大小差别较大,其中黑水源再生水的 SUVA 最高、灰水源的最低,说明黑水源再生水中含芳香环及不饱和双键有机物的相对含量最高,而灰水源的最低。同时,

后续若采用氯消毒,则灰水源再生水的三卤甲烷生成潜力也最低。因而从氯消毒副产物的生成角度考虑,灰水源再生水回用的环境影响最小。

2.2 DOM 的分子质量分布

再生水在输送及储存过程中微生物的再繁殖是阻碍其回收和再利用的重要问题之一。有研究表明,水的生物稳定性与 DOM 的分子质量有关,小分子质量有机物 ($MW < 3 ku$) 的存在会导致生物可降解溶解性有机碳 (BDOC) 和生物可同化有机碳 (AOC) 的含量增加,从而降低生物稳定性^[6-7]。表 2 为不同水源再生水中 DOM 的分子质量分布。

表 2 不同水源再生水中 DOM 的分子质量分布

Tab. 2 MW distribution of DOM in different reclaimed water samples

项 目		分子质量/ku				
		< 1	1 ~ 3	3 ~ 10	10 ~ 100	> 100
黑水源	DOC/($mg \cdot L^{-1}$)	5.68	4.00	1.29	0.29	0.01
	比例/%	50.40	35.49	11.45	2.57	0.09
灰水源	DOC/($mg \cdot L^{-1}$)	7.79	1.63	0.12	0.37	0.20
	比例/%	77.05	16.12	1.19	3.66	1.98
综合污水源	DOC/($mg \cdot L^{-1}$)	9.39	1.85	0.69	0.29	0.66
	比例/%	72.90	14.36	5.36	2.25	5.12

由表 2 可以看出,黑水源、灰水源以及综合污水源再生水中 DOM 的分子质量主要集中在 $< 10 ku$ 的范围内,其中分子质量 $< 1 ku$ 的有机物占主体,分别占总体的 50.40%、77.05% 和 72.90%,而分子质量 $> 10 ku$ 的有机物所占比例很小。可能是由于经过处理后,大分子有机物大部分被去除或被降解为小分子物质,仅有小部分难降解大分子有机物仍存留在水中。小分子有机物一部分被降解去除,但仍有很多残留在水中。

目前,国际上普遍认为大部分 AOC 的 $MW < 1 ku$ 。由此可知,在 3 种不同水源再生水中,若 DOC 含量相同,则灰水源再生水的生物稳定性最差,其次是综合污水源再生水,而黑水源再生水的生物稳定性最好。因而,在灰水源及综合污水源再生水的输送储存过程中,应采取措施保障系统维持适宜的消毒剂浓度,以防止微生物的二次滋生。同时,若要进一步提高再生水的水质,重点应着眼于对 $MW < 10 ku$ 的 DOM 的去除。

2.3 DOM 的 EEMs 分析

3 种水源再生水中溶解性有机物的三维荧光光

谱如图 1 所示。

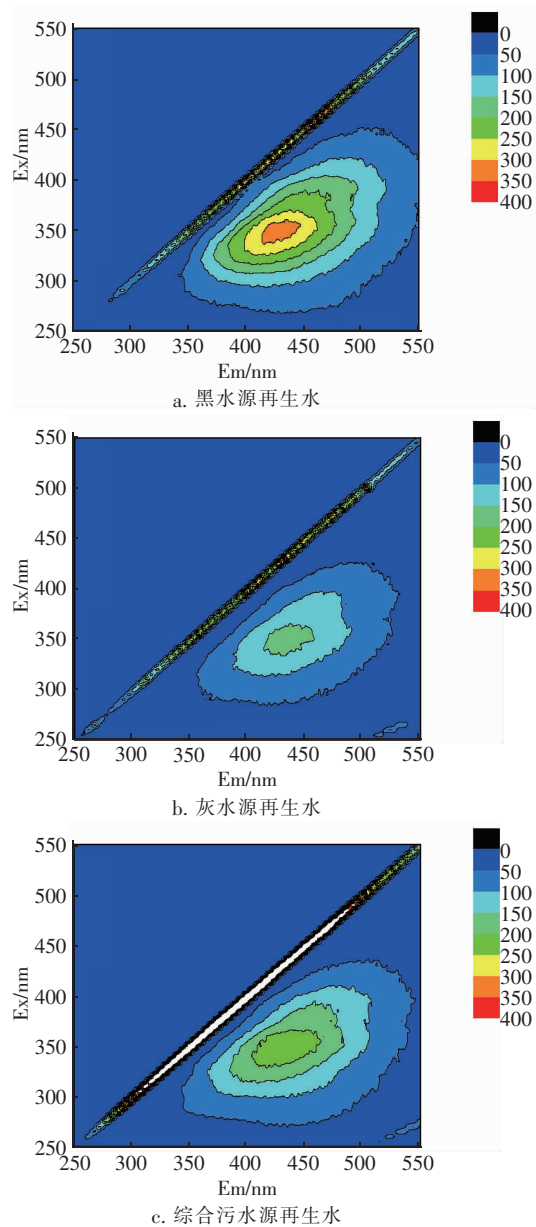


图 1 不同水源再生水溶解性有机物三维荧光光谱
Fig. 1 EEMs spectra of DOM in different reclaimed water samples

从图 1 可以看出,3 种水样分别在 Ex/Em 为 345/430、350/440、345/430 nm 处均有一个明显的荧光峰,根据 Chen 等^[8]对水中 DOM 的 EEMs 图谱划分的 5 个区域,可以判断这个荧光峰为腐殖酸峰。3 种来源再生水的腐殖酸峰的荧光强度顺序为:黑水源再生水>综合污水源再生水>灰水源再生水。说明经过处理后,3 种来源的再生水中溶解性有机物的主要组成物质为腐殖酸类物质。腐殖酸被认定为消毒副产物重要的前体物质。3 种来源再生水的

腐殖酸峰荧光强度结果也说明,在氯消毒过程中黑水源再生水生成三卤甲烷等消毒副产物的潜力最大,灰水源再生水生成消毒副产物的潜力最小,这与前述关于 SUVA 的研究结果一致。

荧光指数(FI)指激发波长为 370 nm 时,发射波长在 470 nm 和 520 nm 处荧光强度的比值,用来表征水中 DOM 类腐殖质的来源。当 FI<1.4 时,DOM 主要为外源输入;当 FI>1.9 时,DOM 主要来源于微生物源。表 3 为不同水源再生水中 DOM 的荧光峰值及荧光参数(其中 HIX 为腐殖化指数,BIX 为自生源指标),可以看出 3 种不同水源再生水的 FI 均大于 1.9,且综合污水源再生水的 FI 最大。表明 3 种不同水源再生水中含有的 DOM 主要来源于微生物的活动,而且综合污水源再生水中由微生物活动产生的腐殖质含量最高。

表 3 不同水源再生水中 DOM 的荧光峰值及荧光参数
Tab. 3 Fluorescence peak and fluorescence spectra parameters of DOM in different reclaimed water samples

项 目	荧光峰强度	FI	HIX	BIX
黑水源再生水	370.21	2.11	2.04	0.85
灰水源再生水	174.01	1.95	1.95	0.99
综合污水源再生水	235.35	2.23	2.85	0.95

HIX 表示激发波长为 254 nm 时,发射波长在 435~480 nm 与 300~345 nm 区域之间的荧光强度积分的比值,用来衡量 DOM 的腐殖化程度或成熟度,HIX 越大,腐殖化程度越高。当 HIX<4 时,DOM 的腐殖化程度较低,且 DOM 主要由微生物活动产生^[9]。从表 3 可以看出,3 种出水的 HIX 均小于 4,进一步验证了再生水中的 DOM 主要是由微生物活动产生的。

BIX 表示激发波长为 310 nm 时,发射波长在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度的比值,是用来衡量 DOM 生物源与外源相对贡献大小的指标。当 BIX 为 0.6~0.8 时,表示水中由微生物自身活动产生的 DOM 较少,主要为外源输入;当 BIX 为 0.8~1.0 时,表示 DOM 主要由微生物近期自身活动产生^[9]。由表 3 可知,3 种水源的 BIX 都在 0.8~1.0 之间,表明 3 种再生水源的 DOM 主要来源为生物处理工艺中微生物的近期自身活动,灰水源再生水的 BIX 最高意味着灰水源再生水中由生物源贡献产生的 DOM 最多。

3 结论

① 3种来源再生水的 UV_{254} 和SUVA由大到小均依次为:黑水源再生水>综合污水源再生水>灰水源再生水,说明灰水源再生水中不饱和有机物以及芳香性有机物的含量较小,氯消毒生成三卤甲烷的潜力也最低,因而是比较适宜的再生水来源。

② 3种来源的再生水中所含的有机物主要是 $MW < 10\text{ ku}$ 的有机物,其DOC所占比例可达总DOC的92%以上。且灰水源再生水中 $MW < 1\text{ ku}$ 的小分子有机物所占比例最高,其次是综合污水源再生水,黑水源再生水中 $MW < 1\text{ ku}$ 的有机物所占比例最低,说明灰水源再生水在后续输送及储存过程中更易滋生微生物。

③ 3种来源再生水中的DOM主要为腐殖质类物质,且由荧光参数(FI、HIX、BIX)分析可知,其来源主要是生物处理过程中生物转化产生的,其含量的顺序依次为:灰水源再生水<综合污水源再生水<黑水源再生水。

④ 在出水DOC含量相差不大的情况下,灰水源再生水采用氯消毒生成三卤甲烷的潜力最小,但其输送及储存过程中的生物稳定性相对较差;黑水源再生水采用氯消毒生成三卤甲烷的潜力最大,但其生物稳定性较好;而综合污水源再生水采用氯消毒生成三卤甲烷的潜能与生物稳定性的结果均介于上述两种再生水源之间。因而,对于灰水源再生水可以采用氯消毒的方式,并保持相对较高的余氯量,以保障其在输配过程中的生物稳定性。对于黑水源再生水而言,消毒方式可以紫外消毒为主,并辅助投加少量的氯以保持一定的持续消毒能力。对于综合污水源再生水可以继续沿用氯消毒的方式,来保证消毒能力。

参考文献:

- [1] Michael-Kordatou I, Michael C, Duan X, *et al.* Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications[J]. *Water Res*, 2015, 77: 213–248.
- [2] Hu H Y, Du Y, Wu Q Y, *et al.* Differences in dissolved organic matter between reclaimed water source and drinking water source[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 551/552: 133–142.
- [3] Tang X, Wu Q Y, Zhao X, *et al.* Transformation of anti-estrogenic-activity related dissolved organic matter in secondary effluents during ozonation[J]. *Water Res*, 2014, 48: 605–612.
- [4] Zhang X, Zhao X, Zhang M, *et al.* Safety evaluation of an artificial groundwater recharge system for reclaimed water reuse based on bioassays[J]. *Desalination*, 2011, 281: 185–189.
- [5] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010, 159(2): 189–197.
- [6] Wang X W, Li D S, Xi B D, *et al.* Molecular weight distributions of effluent organic matters and the biodegradability assessment of a typical advanced drinking water treatment plant in South China[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(7): 1855–1861.
- [7] Zhao X, Hu H Y, Yu T, *et al.* Effect of different molecular weight organic components on the increase of microbial growth potential of secondary effluent by ozonation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(11): 2190–2197.
- [8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation – emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24): 5701–5710.
- [9] 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.



作者简介:刘健(1994–),女,河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为污水处理与资源化利用。

E-mail: 463648527@qq.com

收稿日期: 2019-03-19