

再生水地下回灌过程中溶解性有机物的去除研究

刘 巍, 刘 翔, 辛 佳

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 在实验室通过模拟方法研究了城市再生水地下回灌后的水质变化,重点分析了土壤含水层处理(SAT)对再生水中溶解性有机物(DOM)及消毒副产物的前体物去除效果。结果表明,在系统稳定时期,SAT对溶解性有机碳(DOC)平均去除率为37.2%。利用XAD树脂分离出再生水中占最主要DOM的3个部分:疏水性有机酸(HPOA)、过渡亲水性有机酸(TPIA)和亲水性有机物(HPI)。HPOA、TPIA和HPI在SAT中去除率分别为33.9%、21.5%和44.1%。再生水有较高的消毒副产物生成势(BPDFP),经过SAT后三卤甲烷生成势THMFP和卤乙酸生成势HAAFP分别降低了11.0%和21.5%,但单位质量DOC的BPDFP却升高了,Specific THMFP和Specific HAAFP分别增大了42.4%和25.7%。即经过SAT处理后再生水水中的消毒副产物的前体物浓度会减少,但是剩下的难降解的DOM有更高的氯化活性。

关键词 地下水回灌 再生水 溶解性有机物(DOM) 三卤甲烷生成势(THMFP) 卤乙酸生成势(HAAFP)

中图分类号 X703.1 **文献标志码** A **文章编号** 1672-2043(2009)11-2354-05

Removal of Dissolved Organic Matter During Groundwater Recharge Using Reclaimed Water

LIU Wei, LIU Xiang, XIN Jia

(Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Groundwater recharge with reclaimed water has emerged as an integral part of water and wastewater management in arid regions of the world. The objective of this study was to investigate the removal and transformation of dissolved organic matter (DOM) through laboratory-scale soil aquifer treatment (SAT) soil columns. When the system was stable, the DOM average removal was 37.2%. The main DOM was fractionated into 3 fractions by using XAD resins: hydrophobic acid (HPOA), transphilic acid (TPIA) and hydrophilic fraction (HPI). HPOA, TPIA and HPI reduced by 33.9%, 21.5%, 44.1% in laboratory-scale SAT columns, respectively. The reclaimed water had a high disinfection by-products formation potential (DBPFP) during disinfection. SAT reduced the trihalomethane formation potential (THMFP) and the haloacetic acids formation potential (HAAFP) by 11.0% and 21.5% respectively. However, the specific THMFP and specific HAAFP increased by 42.4% and 25.7% respectively. The results indicated that SAT columns could remove the disinfection by-product precursors, but the remaining DOM had higher chlorine reactivity.

Keywords groundwater recharge; reclaimed water; dissolved organic matter (DOM); trihalomethane formation potential (THMFP); haloacetic acids formation potential (HAAFP)

随着北方缺水现象日益严重,开发利用再生水是缓解水资源短缺的重要途径,对于减轻环境污染和改善生态环境也是非常有益的。在再生水利用的多种途径中,地下回灌是扩大污水回用最有力的一种方式。同时地下回灌可以水力拦截海水入渗,减少或防

止地下水位下降,控制或防止地面沉降及预防地震,扩大地下水资源的储存量。

美国、以色列、德国、荷兰、奥地利、日本等国在再生水回灌方面开展了大量工作,取得了丰富的经验^[1-2]。美国再生水回灌始于半个世纪以前,加利福尼亚州再生水回灌工作开展得较早,比较有代表性,到目前为止,加州共有200多个污水回用厂,每年回用水量约3.3亿m³,其中约27%被回灌到地下,再生水回灌地下将成为污水回用的主要方向之一。以色列在污水再生利用方面,始终处于世界领先地位。1987年其污

收稿日期 2009-05-10

基金项目 国家重点基础研究发展计划(2006CB403407)

作者简介 刘 巍(1983—),男,硕士,研究方向为土壤与地下水环境保护研究。E-mail: wliu06@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者 刘 翔 E-mail: x.liu@tsinghua.edu.cn

水再生利用率已达全国污水总量的 70% 以上,其中约 30% 用于回灌地下。因为对再生水安全性持怀疑态度,一般情况下以色列不将再生水作为直接饮用水,而是将再生水回灌地下,通过土壤层的净化再抽至管网系统使用。在欧洲采用地表水、特别是利用污水有计划地进行地下回灌已经有一个多世纪的历史。欧洲一般不直接使用再生水,而是将再生水通过河道、渗渠、渗水池等回灌地下后再抽取回用。日本的再生水回灌主要通过河道补给地下水等进行。近年来又开发出一种地下毛细管渗滤系统,渗漏回灌补充地下水。我国城市污水地下回灌技术研究刚刚起步,在“六五”至“八五”期间,虽然也针对不同目的开展了大量的实验研究,建立了土地处理系统,但也仅限于处理目的,尚未提到回用的高度。2005 年国家已经发布了《城市污水再生利用地下水回灌水质标准》,但是还没有真正的城市再生水回灌工程。目前采用地下回灌技术的主要对象为河水和空调系统冷却水等,其目的是防止地面沉降或空调冷却水降温^[3]。

城市污水经过污水厂处理和深度处理后的再生水仍含有一部分溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)。水中溶解性有机物是在全球碳循环中的重要一环^[4],它能与非饱和带中的有机污染物及重金属相互作用,也是在再生水加氯消毒过程中形成消毒副产物的主要前体物质^[5-8],还可以是再生水中微生物的碳源^[9]。因此,DOM 一直是人工地下水回灌研究的热点和重点^[10-14]。

本试验采用土柱实验模拟再生水地下回灌过程,研究溶解性有机物在包气带中的去除和变化,并利用非离子吸附树脂将 DOM 分级,研究回灌过程中不同有机组分的行为特性,为再生水地下回灌有机污染物风险判断提供一些依据。

1 材料与方法

1.1 模拟 SAT 的土壤柱系统

实验室模拟 SAT 的土壤柱系统由 3 根土壤柱串联而成。每根土壤柱的长度为 55 cm,内径为 10 cm。每根土壤柱内装填 2.0 cm 的砾石和 50 cm 的土壤,装填土采自北京海淀某工地 2~3 m 的沙质壤土,土壤自然风干后均匀混合,其干容重为 $1.714 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,孔隙度为 0.35。土样的装填采用扰动土法,即将土样风干、混合均匀后以干容重分层装填到柱内,每 3 cm 装填一层,并进行夯实直至达到要求的高度。试验温度基本保持在 20℃ 左右。装填土的理化性质见表 1。

表 1 土壤柱装填土的理化参数

Table 1 Parameters of soil physical and chemical properties

参数	数值
pH 值	7.35
有机质含量/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.8
阳离子交换容量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	14.02
级配	砂粒 (2~0.02 mm) /%
	粉粒 (0.02~0.002 mm) /%
	粘粒 (<0.001 mm) /%
	67.5
	20.2
	12.3

土柱系统从 2008 年 4 月下旬开始回灌,采用连续进水的回灌方式,系统的水力负荷为 $0.6 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$,即回灌流量为 $4.71 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。每 2 周从北京市某污水厂取 1 次再生水,回灌前在 4℃ 条件下保存。系统稳定后每 1 周取沿程各段取样口取出水 2 次,取样时出水管浸没在液面下较少空气进入土柱,水样分析之前在 4℃ 条件下保存。

1.2 再生水水质

试验期间再生水水质如表 2 所示。

表 2 再生水水质

Table 2 Quality of reclaimed water

水质指标	含量	水质指标	含量
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	21.5 ± 3.2	pH	7.1 ± 0.1
BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.0 ± 2.1	TDS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	555 ± 35
SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<5	色度	7±1
TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5 ± 0.08	浊度	0.5 ± 0.2
$\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.1 ± 1.2	碱度 (CaO 计, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.67
TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.5 ± 2.5	铁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.06 ± 0.02
石油类/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1 ± 0.02	锰/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.03 ± 0.02

1.3 DOM 分级

本试验综合文献方法并对细节进行改进^[15-16],分级方法如下:

(1) 取经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后的水样 2.0 L,用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 酸化至 pH 2,通过相互串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱,流速约为 $1 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$,XAD-4 流出液中的有机物即为亲水性有机物(hydrophilic fraction, HPI)。

(2) 过滤完成后用 3 床体积的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 冲洗树脂柱,流速为 $0.5 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$,XAD-8 反冲液中的有机物为疏水性有机酸(hydrophobic acid, HPOA),XAD-4 反冲液中的有机物为过渡亲水性有机酸(transphilic acid, TPIA)。

(3) 将反冲液通过阳离子交换树脂进一步脱盐纯化。

试验中所采用的大孔吸附树脂和阳离子吸附树

脂是由 Rohm&Haas 生产的 Amberlite™ XAD-4、Amberlite™ XAD-8 和 Amberlite FPC3500。

1.4 消毒副产物生成势的测定

消毒副产物生成势 (disinfection by-product formation potential, DBPFP) 是指在保证加氯量足够的条件下,与氯反应足够长的时间后,水样中所能产生的消毒副产物的最大量,间接代表了水中消毒副产物前体物的浓度水平。水样氯化方法按照 EPA 标准方法 5710B 进行。反应终止后参考美国环保局 method 551.1 和 method 552.3 用 GC-ECD 分别测定三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs) 的浓度^[17]。

1.5 仪器与方法

所有水样均经过 0.45 μm 的硝酸纤维素滤膜过滤,检测前在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。使用前,每片滤膜用高纯水浸泡至少 30 min 以去除滤膜溶出有机物。DOC 采用 Shimadzu TOC-5000A 型总有机碳分析仪测定;余氯采用 HACH CHLORINNE Pocket Colorimeter™ II 测定。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法测定,气相色谱仪为 Agilent 6890N 型,色谱检测器为电子捕获检测

器 (ECD)。

2 结果与讨论

2.1 DOC 浓度的变化

在回灌的近 1 a 时间里,DOC 浓度的变化在各个不同的时段也是不一样的,进水和各个取样口出水 (0.5、1.0 和 1.5 m) 的 DOC 浓度的变化如图 1 所示。

试验系统启动 50 d 内,最后出水 DOC 浓度虽然比进水低,但是有波动,有时比出水还高,可能的原因有两个:土柱刚开始运行,生物处理作用尚未形成,吸附解析作用占主导;进水的 DOC 本身也有波动,造成出水波动。后来,系统对 DOM 的去除效果比较明显,出水相对稳定。

从月平均数据来看 (图 2),在 4 月试验初期,系统对 DOM 的去除效率最低,去除率仅 6.1%,这时土壤中微生物作用不明显,主要是靠土壤的吸附作用去除 DOM 的。随着回灌的进行,微生物经过一段时间驯化后的活性增强,系统对 DOC 的去除率也随之明显增强。在 7 月,吸附作用达到饱和,在吸附和生物降解的

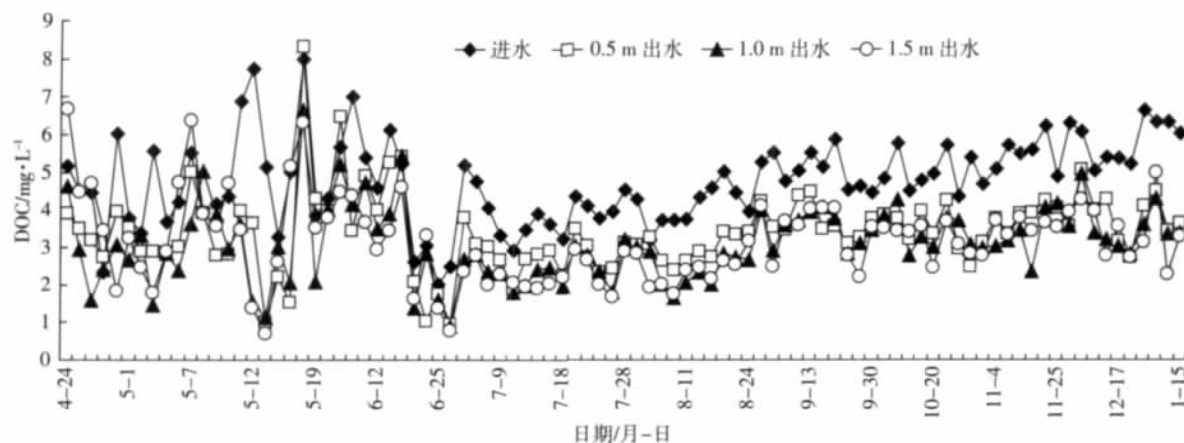


图 1 进出水 DOC 浓度

Figure 1 Influent and effluent dissolved organic carbon (DOC) concentrations

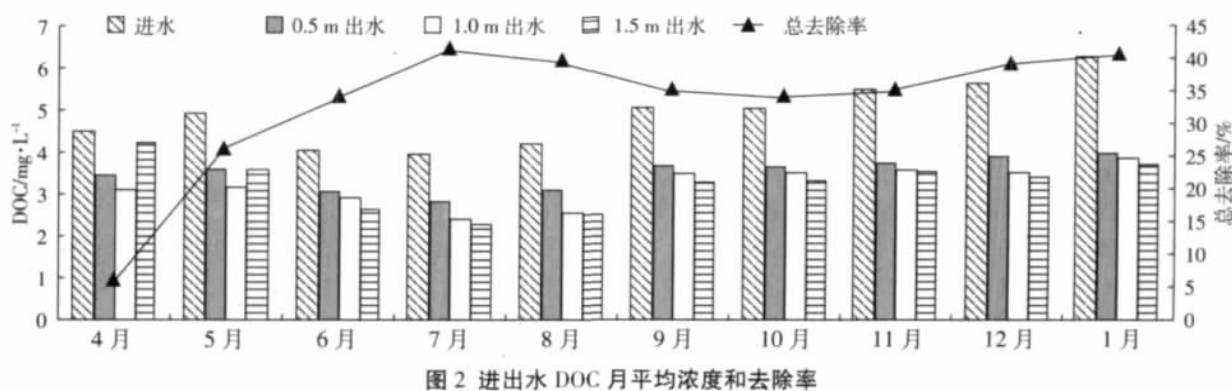


图 2 进出水 DOC 月平均浓度和去除率

Figure 2 Influent and effluent mensal DOC concentrations and mensal DOC removal efficiency

共同作用下,系统对 DOC 的去除率最大达 41.4% 以后系统对 DOC 的去除率略有下降,但基本稳定。

以系统相对稳定的 7 月后的数据分析,考察系统在不同深度对 DOM 的去除规律,如图 3。2008 年 8 月到 2009 年 1 月,系统进水平均 DOC 为 $5.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水为 $3.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 37.2%,其中 0~0.5 m、0.5~1.0 m、1.0~1.5 m 三段的去除率分别为 30.1%、5.0% 和 2.1%。很明显,在最初的 0~0.5 m 内对 DOC 的去除效率最高,占整个去除作用的 81%,这也说明了系统对 DOM 的去除主要是好氧微生物去处理,随着土柱深度的增加,土壤氧化还原电位的减小,生物降解效果越来越弱。David M Quanrud 等研究二级出水地下回灌时在最初 0~1.5 m 内水中的 DOC 会迅速较小,有机物的去除主要是靠微生物降解作用^[18]。XUE Shuang 等研究 SAT 对二级出水中 DOM 的去除发现,去除作用主要发生在 0~0.5 m 的表层土壤中^[19]。

2.2 DOM 组分结构的变化

用树脂分离出进水和出水中 DOC 的 3 种组分如图 4。进水中 DOC 的含量为 $5.580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 HPOA 占 34.1%,TPIA 占 16.7%,HPI 占 45.7%。出水 DOC

的含量为 $3.520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 HPOA 占 34.1%,TPIA 占 16.7%,HPI 占 45.7%。可见土柱系统进出水中亲水性有机物是主要的有机组分,疏水性有机酸次之,而过渡亲水性有机酸的含量最低,且这 3 种组分总和占到了整个有机物的绝大部分,分别占进出水 DOC 的 96.4%和 96.9%。土柱系统对 HPOA、TPIA 和 HPI 的去除率分别为 33.9%、21.5%和 44.1%,SAT 对 DOM 组分的去除率大小为 $\text{HPI} > \text{HPOA} > \text{TPIA}$ 。

Joerg E Drewes 等^[13-14]认为 SAT 对 DOM 的去除机制主要是生物降解,而土壤颗粒的吸附也对疏水性有机物的去除起到重要的作用^[10,12]。此外,薛爽等对污水厂二级出水中分离出来的 3 种组分的可生化做了相关研究,表明可生化性大小顺序是 $\text{HPI} > \text{TPIA} > \text{HPOA}$ ^[22]。结合本试验的结果,在这 3 种 DOM 组分中,SAT 对 HPI 的去除率最高是因为 HPI 的可生化性最高;而生化性最差的 HPOA 比 TPIA 的去除效率更好,应该归功于 HPOA 生物降解的同时,还有土壤对疏水性有机物的物理化学吸附。

2.3 DOM 氯化活性的变化

进水三卤甲烷生成势 THMFP 为 $258.76 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,出水为 $230.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,THMFP 降低了 11.0% 进水卤乙酸生成势 HAAFP 为 $840.42 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,出水为 $660.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,HAAFP 降低了 21.5%。因为 BPDPF 依赖于 DOC 浓度,DOM 的氯化活性又以 Specific BPDPF 来评价,Specific BPDPF 即为单位质量有机物的 BPDPF ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)。进水的 Specific THMFP 为 $42.77 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$,出水为 $60.90 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$,在 SAT 中增大了 42.4% 进水 Specific HAAFP 为 $138.91 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$,出水为 $174.70 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$,增大了 25.7%。即经过 SAT 处理后再生水种的 BPDPF 会有所降低,而 Specific BPDPF 却升高。

3 结论

(1) SAT 系统对 DOM 的去除作用在各时间内不一样,最初是以土壤的吸附为主,稳定后主要是靠微生物降解去除 DOM。试验系统稳定时,进水平均 DOC 为 $5.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水为 $3.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 37.2%,81% 的去除作用是在 0~0.5 m 内完成的。所以表层土壤是 SAT 中最重要的部分,土壤物化性质也是影响 DOC 去除的关键因素。

(2) DOM 分级的结果表明,在 SAT 系统进出水中,亲水性有机物是主要的有机组分,疏水性有机酸次之,而过渡亲水性有机酸的含量最低,三者在水中含量分别为 45.7%、34.1%、16.7%,在出水中含量分

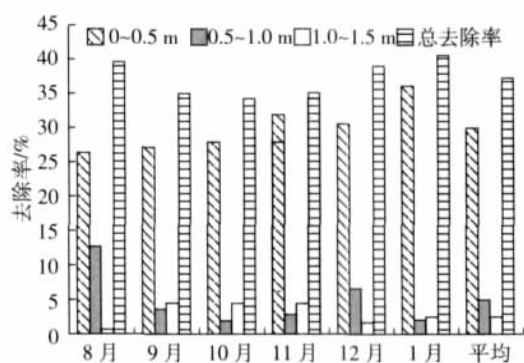


图3 DOC在不同深度的去除率

Figure 3 DOC removal efficiency in depth

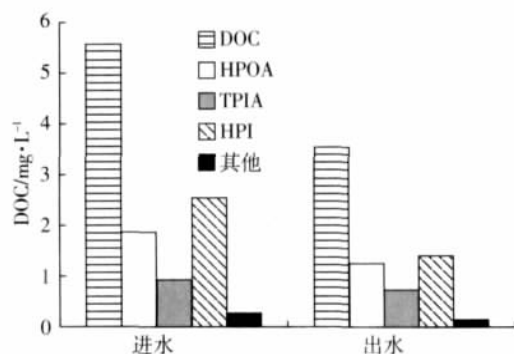


图4 进出水各组分的 DOC 浓度

Figure 4 DOC concentrations of the DOM fractions in influent and effluent

别为 40.5%、35.7%、20.7%。SAT 系统对 3 种有机组分的去除率分别为 33.9%、21.5%和 44.1%。

(3) 经 SAT 系统处理后,出水中 DOM 的三卤甲烷生成势和卤乙酸生成势分别降低了 11.0%和 21.5%,即 SAT 降低了再生水地下回灌对地下水污染风险 然而出水中 DOM 的 Specific THMFP 和 Specific HAAFP 分别增大了 42.4%和 25.7%,说明未被 SAT 去除的 DOM 有更高的氯反应活性。

参考文献:

- [1] 郭 谨,王淑莹. 国内外再生水补给水源的实际应用与进展[J]. 中国给水排水, 2007, 26 (6) :10-14.
GUO Jin, WANG Shu-ying. Practical application and development of surface and underground water sources recharged with reclaimed water[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 26 (6) :10-14.
- [2] 韩中华. 国外实施地下回灌的启示[J]. 北京水务, 2006, 5 :4-7.
HUAN Zhong-hua. Groundwater recharge abroad inspiration[J]. *Beijing Water*, 2006, 5 :4-7.
- [3] 何星海,马世豪. 再生水补充地下水水质标准和控制技术[J]. 环境科学, 2004, 25 (5) :61-64.
HE Xing-hai, MA Shi-hao. Study on the guideline for groundwater recharge with reclaimed water[J]. *Environment Science*, 2004, 25 (5) :61-64.
- [4] Elizabeth Minor A, Brandon Stephens. Dissolved organic matter characteristics within the lake superior watershed [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39 (10) :1489-1501.
- [5] Boksoon Kwon, Sangyoun Lee Jaewon Cho, et al. Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of natural organic matter: Characterization and controllability[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (3) :732-739.
- [6] Chao Chen, Xiao-jian Zhang, Ling-xia Zhu, et al. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 397 (1-3) :140-147.
- [7] ZHANG Hua, QU Jiuhui, LIU Huijuan, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions and its relationship with the disinfection by-product formation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 164 (2-3) :1433-1438.
- [8] Wontae Lee, Paul Westerhoff, Jean-Philippe Crou. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (15) :5485-5490.
- [9] Christopher W K Chow, Rolando Fabris, John Van Leeuwen, et al. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (18) :2334-2342.
- [10] Antti-Jussi Lindroos, Veikko Kitunen, John Derome, et al. Changes in dissolved organic carbon during artificial recharge of groundwater in a forested esker in Southern Finland[J]. *Wat Res*, 1998, 32 (10) :3125-3133.
- [11] Westerhoff P, Pinney M. Dissolved organic carbon transformations during laboratory-scale groundwater recharge using lagoon-treated wastewater[J]. *Waste Management*, 2000, 20 (1) :75-83.
- [12] Joerg E Drewes, Martin Jekel. Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge[J]. *Wat Res*, 1998, 32 (10) :3125-3133.
- [13] Jorg E Drewes, Peter F. Fate of nature organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 40 (9) :241-249.
- [14] Fox P, Narayanaswamy K, Genz A, et al. Water quality transformations during soil aquifer treatment at the Mesa Northwest Water Reclamation Plant, USA[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, 43 (10) :343-350.
- [15] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15 (5) :578-587.
- [16] Martin-Mousset B, Croue J P, Deguin A, et al. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters[J]. *Water Research*, 2007, 31 (3) :541-553.
- [17] Apha, Awwa, Wef. Standard methods for the examination of water and wastewater (19th edition) [M]. Washington, DC. American Public Health Association. 1995.
- [18] David M Quanrud, Jennifer Haferb, Martin M Karpiscak, et al. Fate of organics during soil-aquifer treatment: sustainability of removals in the field[J]. *Water Research*, 2003, 37 (14) :3401-3411.
- [19] XUE Shuang, ZHAO QingLiang, WEI LiangLiang, et al. Fate of secondary effluent dissolved organic matter during soil-aquifer treatment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52 (18) :2496-2505.
- [20] Fujita Y, Ding W-H, Reinhard M. Identification of wastewater DOC characteristics in reclaimed wastewater and recharged groundwater[J]. *Wat Env Res*, 1996, 68 (5) :867-876.
- [21] McCarthy JF, Williams TM, Liang L, et al. Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27 (4) :667-676.
- [22] 薛 爽,赵庆良,魏亮亮,等. 土壤含水层处理对溶解性有机物及三卤甲烷前体物的去除[J]. 科学通报, 2007, 52 (14) :1635-1643.
XUE Shuang, ZHAO Qing-liang, WEI Liang-liang, et al. The removal of dissolved organic matter and the THMs precursors during soil-aquifer treatment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52 (14) :1635-1643.