

二级处理出水中 DOM 在粉煤灰改性 SAT 系统中的去除

赵庆良^{1,2}, 谢春媚¹, 魏亮亮¹, 贾 婷¹, 王 琨¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为进一步改善土壤含水层处理(SAT)系统对城市污水处理厂二级处理出水中溶解性有机物(DOM)的去除效果, 在传统 SAT 系统中以不同的混合比例及填充方式加入粉煤灰对其进行改性, 并通过紫外 254 nm 处吸光度(UV_{254})、溶解性有机碳(DOC)、比紫外吸收值(SUVA)及三维荧光光谱(EEM)技术对二级处理出水中三卤甲烷(THMs)前体物在粉煤灰改性 SAT 系统中的去除情况进行探讨. 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水中的 UV_{254} 、DOC、SUVA 及三卤甲烷生成势(THMFP)的去除效果优于传统 SAT 系统. 粉煤灰添加量的增加能大幅度提高 SAT 的处理效果, 但会影响土壤中微生物的活性, 故有效结合粉煤灰的吸附性与土壤层的生物降解作用可提高 SAT 的处理效果. 量化的荧光强度数据表明, 粉煤灰改性 SAT 系统可有效去除二级处理出水中以络氨酸类芳香性蛋白质、腐殖酸及富里酸类物质为主的 THMs 前体物.

关键词: 土壤含水层处理; 溶解性有机物; 粉煤灰; THMs 前体物; FRI 分析法

中图分类号: X3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2012)04-0032-07

Removal of dissolved organic matter (DOM) in secondary effluent by soil aquifer treatment system modified by fly ash

ZHAO Qing-liang^{1,2}, XIE Chen-mei¹, WEI Liang-liang¹, JIA Ting¹, WANG Kun¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To further improve the removal of the dissolved organic matter (DOM) in secondary effluent during the laboratory-scale soil aquifer treatment (SAT), fly-ash (FA) was added to the traditional soil columns as an additive in different proportions and filling patterns. Removal and transformation of the trihalomethanes (THMs) precursors in secondary effluent in the FA-additive SAT system was investigated by the analysis of ultraviolet absorbance at 254 nm (UV_{254}), dissolved organic carbon (DOC), specific ultraviolet light absorbance (SUVA) and excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy. The FA-additive enhanced the reduction of DOC, UV_{254} , SUVA and THMFP efficiently. The increasing of FA dosage would lead to a high removal efficiency of DOM during SAT operation, but the biodegradation of the columns was negatively affected. Experimental results demonstrated that the combination of FA adsorption and biodegradation in soil could achieve a better removal of DOM. Fluorescence intensity showed that the FA-additive could effectively remove aromatic acid proteins, humic-like and fulvic-like materials (THMs precursors) in secondary effluent.

Key words: soil aquifer treatment; dissolved organic matter; fly-ash; trihalomethanes precursors; fluorescence regional integration

城市污水处理厂二级处理出水经土壤含水层

处理(SAT)回灌地下具有投资小、能耗低、处理效率高等优点, 已成为许多干旱地区解决水资源短缺的有效途径^[1-3]. 目前, 国内外研究者针对污染物在 SAT 中的去除开展了大量研究^[4-6]. 二级处理出水中的溶解性有机物(DOM)由于是再生水加氯消

收稿日期: 2011-03-12.

基金项目: 国家创新研究群体科学基金项目(51121062); 水污染控制与治理重大科技专项(2009ZX07317-008).

作者简介: 赵庆良(1962—), 男, 教授, 博士生导师.

通讯作者: 赵庆良, zhql1962@163.com.

毒过程中最主要的消毒副产物前体物质而备受关注^[7-9]. SAT 系统对二级处理出水 DOM 的去除归功于土壤吸附及土壤生物降解作用^[10], 其中较弱的土壤吸附作用限制了 SAT 处理效率的提升^[11-12]. Cha 等^[13]曾通过在 SAT 系统中添加钢渣对 SAT 系统进行改性, 并使 DOM 去除率明显提高. 作为工业废物, 粉煤灰已被广泛用于农业、建筑工程、道路工程以及废水处理, 其作为吸附剂具有产量巨大、廉价易得、比表面积大、吸附能力强等优点, 同时可达到废物资源综合利用的目的^[14-15]. 本实验通过在 SAT 系统中加入比表面积较大的粉煤灰 (FA) 对其进行改性, 通过对土壤与粉煤灰的混合比例、土壤层与粉煤灰层组合方式等的研究, 借

表 1 W 污水处理厂二级处理出水水质参数

水质参数	pH	$\frac{\text{COD}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{TOC}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{DOC}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{UV}_{254}}{\text{m}^{-1}}$	$\frac{\text{硝酸氮}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{氨氮}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{磷}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{氯}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{硫}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$
平均值	7.8±0.1	50±4.6	9.7±1.3	8.3±0.9	16.3±0.7	3.2±1.7	7.3±1.7	3.3±1.2	40.9±10.4	29.9±11.1

SAT 系统所装土样采自松花江干涸的河床, 其干体积质量为 1.45 g/cm³, 孔隙度为 0.30, 有机质质量分数为 4.1%, 土壤颗粒中砂粒、粉粒及粘粒的比例分别为 49.3%、44.5% 和 6.2%. 土样装填采用扰动土法, 即将土样风干、混合均匀后分别以 1.45 g/cm³ 干体积质量分层装填到柱内, 每 3 cm 装填 1 层, 并夯实.

实验粉煤灰取自哈尔滨第三发电厂, X 射线荧光光谱 (XRF) 分析结果表明, 该粉煤灰化学组分为: SiO₂ (55.7%)、Al₂O₃ (25.9%)、CaO (3.7%)、Fe₂O₃ (3.3%)、K₂O (2.4%)、TiO₂ (0.7%)、MgO (0.3%)、Na₂O (0.2%) 和烧失量 (LOI) (5.4%), 属碱性粉煤灰. 其 BET (Brunauer - Emmett - Teller) 面积介于 1.25 ~ 15.61 m²/g, 平均值为 2.24 m²/g. 总密度介于 850 ~ 960 kg/m³. 该粉煤灰主要组成为: 石英 (SiO₂)、磷酸铝钠 (Na₄Al₂Si₂O₉)、莫来石 (Al₆Si₂O₁₃)、氧化铁 (Fe₂O₃)、氧化铝 (Al₂O₃)、磁铁矿 (Fe₃O₄) 等. 扫描电子显微镜 (SEM) 实验结果显示实验所用粉煤灰粒径多为 1 ~ 40 μm.

1.2 实验方法

1.2.1 三卤甲烷生成势的测定方法

三卤甲烷生成势 (THMFP) 的测定采用 EPA 标准方法 5710B^[16]. 氯化前调节待测水样 DOC 质量浓度至 1.0 mg/L, 然后加入磷酸缓冲溶液使其 pH 维持在 7±0.2, 最后加入适量的 NaClO 对水样进行氯化, NaClO 的投加量按公式 [Cl₂] = (3 × [DOC]) + (7.5 × [NH₄⁺])^[17] 计算确定. 将水样放入

助于紫外 254 nm 处的吸光度 (UV₂₅₄)、溶解性有机碳 (DOC)、比紫外吸收值 (SUVA) 及三维荧光光谱 (EEM) 技术对二级处理出水中三卤甲烷 (THMs) 前体物的去除规律进行了探讨, 旨在寻找一条廉价高效的二级处理出水资源化途径.

1 实 验

1.1 实验材料

本实验用水取自哈尔滨市 W 污水处理厂二级生化出水, 污水组分主要以生活污水为主并含有少量的工业废水, 水样取回后用棕色瓶盛装于 4℃ 条件下保存. 试验期间二级处理出水水质参数平均值如表 1 所示.

生化培养箱中避光氯化 120 h ((20.0±0.5)℃), 120 h 后立即加入 Na₂SO₃ 来结束氯化反应, 并马上检测 THMs.

1.2.2 三维荧光光谱测定方法

二级处理出水和粉煤灰改性 SAT 系统出水 EEM 的测定采用 Jasco FP-6500 型荧光分光光度计 (狭缝宽度为 5 nm). 激发波长 (λ_{ex}) 扫描范围为 220 ~ 400 nm, 步长 5 nm, 发射波长 (λ_{em}) 扫描范围为 280 ~ 480 nm, 步长 1 nm. 测定前各水样 DOC 质量浓度均调至 1 mg/L.

1.2.3 其他水质参数测定方法

所有水样在测定前均经过 0.45 μm 的硝酸纤维膜真空过滤, 于 4℃ 冰箱中保存. DOC 采用日本岛津公司 TOC-5000 型总有机碳分析仪测定. UV₂₅₄ 采用 T6 新世纪紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司) 测定. SUVA 以 (UV₂₅₄/ρ (DOC)) × 100 计算.

1.3 实验装置

SAT 系统由 5 根相互独立、并联运行的有机玻璃柱 (长为 55 cm、直径为 10 cm) 构成 (图 1), 以便对比分析. SFA1 中填充有体积比为 3:1 的土壤与粉煤灰混匀物, SFA2 中土壤与粉煤灰混匀且体积比为 1:1, 而 SFA3 和 SFA4 柱上部 25 cm 中均填充单纯的土壤, SFA3 下半部分为体积比为 3:1 的土壤和粉煤灰混匀物, SFA4 柱下半部分填充有体积比为 1:1 的土壤和粉煤灰混合物, SO 柱完全用土壤填充. 为避免藻类生长, 用锡箔纸包裹柱子表面, 实验用粉煤灰未进行任何预处理.

进水由蠕动泵提升至粉煤灰改性 SAT 系统,

系统在 2 cm 水头的重力流条件下运行, SAT 平均滤速为 0.5 mL/min. 采用 16 h 通水及 8 h 不通水的干湿期交替运行方式.

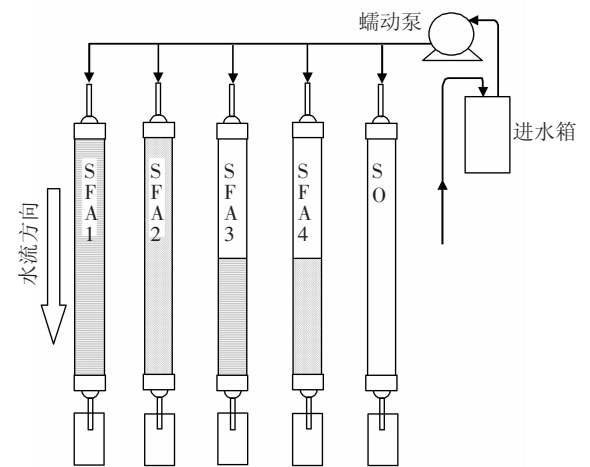


图 1 模拟的粉煤灰改性 SAT 系统示意图

2 结果及讨论

2.1 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水 DOC 的去除

由图 2 可以看出,在运行初期(1~10 d)系统 SFA1-SFA4 出水 DOC 值下降显著,但明显高于 SO 柱出水对应的 DOC 值. 该实验结果表明,SFA1-SFA4 柱填充粉煤灰中有机物的沥出导致了运行初期出水 DOC 值偏高. 因此,在利用粉煤灰前有必要对其进行适当的前处理. 系统稳定运行的 10~60 d 内,SFA1-SFA4 及 SO 系统出水 DOC 平均值分别为 6.8、5.5、7.3、4.8 和 7.7 mg·L⁻¹. 其中去除效果最好的 SFA4 柱对 DOC 的平均去除率可达 62.5% (进水 DOC 平均质量浓度为 12.8 mg/L). 与相关研究结果(详见表 2)比较可见(其中 Cha 等^[13]的研究对象为炉渣改性 SAT 系统),0.5 m 的粉煤灰改性 SAT 系统能大幅提高传统 SAT 系统的 DOC 去除率,工程意义显著. 通过 SFA1 和 SFA2 的对比实验可得出粉煤灰添加量的增加可提高 DOC 的去除率,这与粉煤灰具有良好的吸附性能有关. 在相同粉煤灰添加量下,上层 25 cm 段设置土壤层的 SFA4 柱对 DOC 的去除效果明显优于 SFA1 柱,表明粉煤灰的加入影响了传统 SAT 系统的生物活性,这与 Cha 等^[13]的研究结果相似,以钢渣为添加剂改性传统 SAT 系统时,系统中的微生物活性会受到钢渣的影响. 由于 SAT 系统中生物降解作用占主导地位^[18-19],上层 25 cm 土壤层的设置对粉煤灰改性 SAT 系统 DOC 的高效去除意义重大. 而 SFA3 柱对 DOC 的去除效果优于 SO 柱却低于 SFA1 柱,可能是由于粉煤灰的添加量过少所致. 由此可知,在改性 SAT 过

程中粉煤灰的添加虽能大幅度增强系统对 DOM 的去除作用,但应保证尽量不影响系统中较强的生物降解作用.

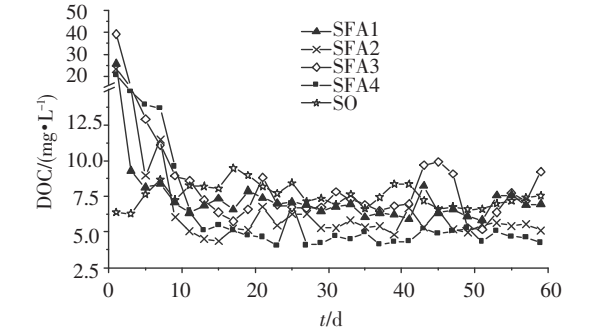


图 2 SFA1-4 及 SO 系统出水 DOC 值随运行时间的变化

表 2 国内外人工地下水回灌相关研究的 DOC 去除效果

作者	$\rho(\text{DOC})_{\text{进水}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	DOC 去除率/%	回灌层高度/m	运行时间/d
Quanrud 等 ^[19]	11.0	54	1.0	147
Quanrud 等 ^[20]	13.0	56	0.8	365 × 5
	13.0	75	1.5	365 × 5
Amy 等 ^[21]	14.1	66	6.0	330
Cha 等 ^[13]	4.6	20	0.5	240
	12.0	47	0.5	130
赵庆良等 ^[22]	12.0	61	1.0	130
	12.0	67	1.5	130

2.2 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除

UV₂₅₄ 常用于表征具有 C=C、C=O 双键的酚类、多环芳烃、芳香酮、芳香醛等物质的含量,其值可代表水样中能与氯发生取代反应的有机物含量. 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除情况与 DOC 的去除情况较为相似(图 3),在系统运行的最初 1~10 d 内,SFA1-SFA4 出水 UV₂₅₄ 值均高于二级处理出水,表明粉煤灰沥出物中的芳香性物质严重影响到 SAT 出水水质.

5 组 SAT 系统中 SO 柱对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除达到平衡所需时间最长,约为 20 d,表明土壤微生物生长缓慢,需较长时间的驯化以去除 UV₂₅₄,而粉煤灰较强的吸附作用使得 SFA1-SFA4 系统达到去除平衡的时间大为缩短. 粉煤灰改性 SAT 系统运行约 15 d 后,系统对二级处理出水 UV₂₅₄ 的平均去除率分别为 SFA4 (47.2%) > SFA2 (34.9%) > SFA3 (33.0%) > SFA1 (26.2%) > SO (25.3%),粉煤灰改性 SAT 系统对 UV₂₅₄ 的去除意义显著,表明粉煤灰在一定程度上可以改善土壤对二级处理出水中芳香性物质吸附性能较弱的缺点.

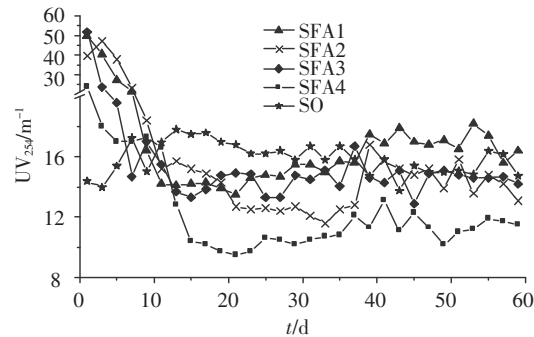


图 3 SFA1-4 及 SO 系统出水 UV₂₅₄ 值随运行时间的变化

单独对比 SFA2 和 SFA1 (或 SFA4 和 SFA3) 系统对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除情况发现,粉煤灰添加量的增加使得 SAT 系统对二级处理出水中芳香性物质的去除大幅增加. 另外,与 DOC 的去除相比较,SFA4 较 SFA1、SFA2 系统对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除明显提升,表明粉煤灰的填充方式对二级处理出水芳香性物质的去除影响较大. 此外,SFA4 柱较单纯填有土壤的 SO 柱对二级处理出水 UV₂₅₄ 的去除率提升了 21.3%,也反映出粉煤灰的添加可促进芳香性物质的去除,这与 Westerhoff 等^[2]的研究结果一致,他们指出生物降解更易去除低相对分子质量、非芳香性的 DOC,而高相对分子质量、芳香性物质更易被矿物吸附去除. SO 柱对二级处理出水中芳香性物质的去除与 SFA1 柱相当,表明生物降解作用对二级处理出水中芳香性物质亦有一定的去除作用. 由于粉煤灰的投量及填充方式对改性 SAT 系统对芳香性物质的去除均有较大影响,故柱子顶层 25 cm 土壤层的设置十分必要.

由图 4 可见,在运行初期,SFA1 - 2 柱出水 SUVA 值波动较大,而其他 3 组柱子出水 SUVA 值较稳定. 由于粉煤灰的填充方式对二级处理出水芳香性物质去除的影响较大,导致 SFA1 - 2 系统在运行初期 1 ~ 10 d 中 DOC 与 UV₂₅₄ 的去除率差异较大,使得出水 SUVA 值较其他系统波动明显. 各 SAT 系统出水 SUVA 值在运行稳定后趋于增长(SO 柱增幅最小),该结果表明粉煤灰改性 SAT 系统在运行初始阶段对 DOM 中芳香性物质的去除以吸附为主;随着 SAT 系统中微生物的逐渐生长,其对 DOM 中芳香性较低的小分子物质的降解作用逐渐加强,导致 SAT 出水总体芳香性升高. 该实验结果与 Westerhoff^[2] 及 Rauch^[11] 等的研究结果相符,他们指出 SAT 处理过程对相对分子质量较高、疏水性较强有机物的优先吸附将有效降低出水 SUVA 值;而相对分子质量较低、极性较强的 DOC 更易被生物降解,其结果可以使组分的 SUVA 值上升.

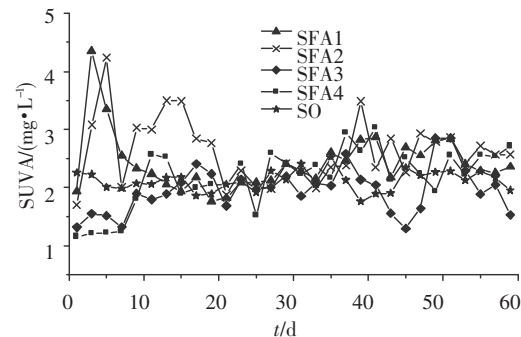


图 4 SFA1-4 及 SO 系统出水 SUVA 值随运行时间的变化

2.3 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水 THMFP 的去除

图 5 所示为粉煤灰改性 SAT 系统出水 THMFP 随运行时间的变化. 当系统运行稳定后(SO 柱从第 17 天起算,SFA1 - SFA4 从第 11 天起算), SFA1 - 4 及 SO 柱出水 THMFP 的平均值分别为 370.4、269.3、435.5、265.2 和 451.4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,与 DOC 的去除趋势较一致. 与 SFA4 柱相比,SFA1 及 SFA2 虽然对二级处理出水 DOC 的去除率较低,但其对 THMs 前体物的去除效果均较好,特别是 SFA2 系统对进水中 THMFP 的去除率达到了 SFA4 柱的水平(SFA2 为 57.4%,SFA4 为 58.0%). 该实验结果表明,粉煤灰的加入对二级处理出水中的 THMs 前体物质的去除意义明显.

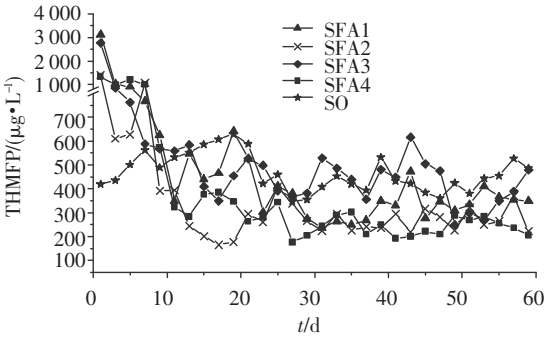


图 5 SFA1-4 及 SO 系统出水 THMFP 值随运行时间的变化

三卤甲烷生成活性 (STHMFP) ($\mu\text{g}/\text{mg}$) 是单位质量有机物(DOC)的 THMFP,代表了有机物与氯反应生成 THMs 的能力^[23-24]. 图 6 所示为粉煤灰改性 SAT 系统出水 STHMFP 值随运行时间变化图. SFA1 - SFA4 及 SO 柱出水 STHMFP 平均值从高到低依次为 SO (61.3) > SFA3 (58.9) > SFA4 (55.1) > SFA1 (53.0) > SFA2 (47.7),其中只有 SFA2 柱出水 STHMFP 低于二级处理出水对应的 STHMFP 值(49.8 $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$). 薛爽^[25]等的研究指出,传统 SAT 系统虽能有效去除二级处理出水中的 THMs 前体物质,但在处理过程中优先降解 DOM 中非芳香性物质,使得出水 STHMFP 升高. 故 SO 柱出水较高的 STHMFP 与

SO 柱中较强的生物降解作用有关,这也是 SFA3 及 SFA4 柱出水 STHMFP 值较高的主要原因.单纯从出水 STHMFP 来看,粉煤灰的添加对降低 SAT 系统出水 STHMFP 具有实际意义.

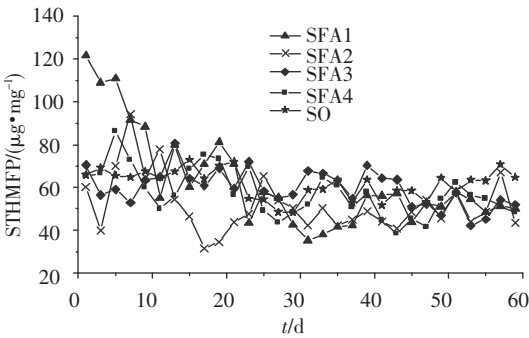


图 6 SFA1-4 及 SO 系统出水 STHMFP 值随时间变化

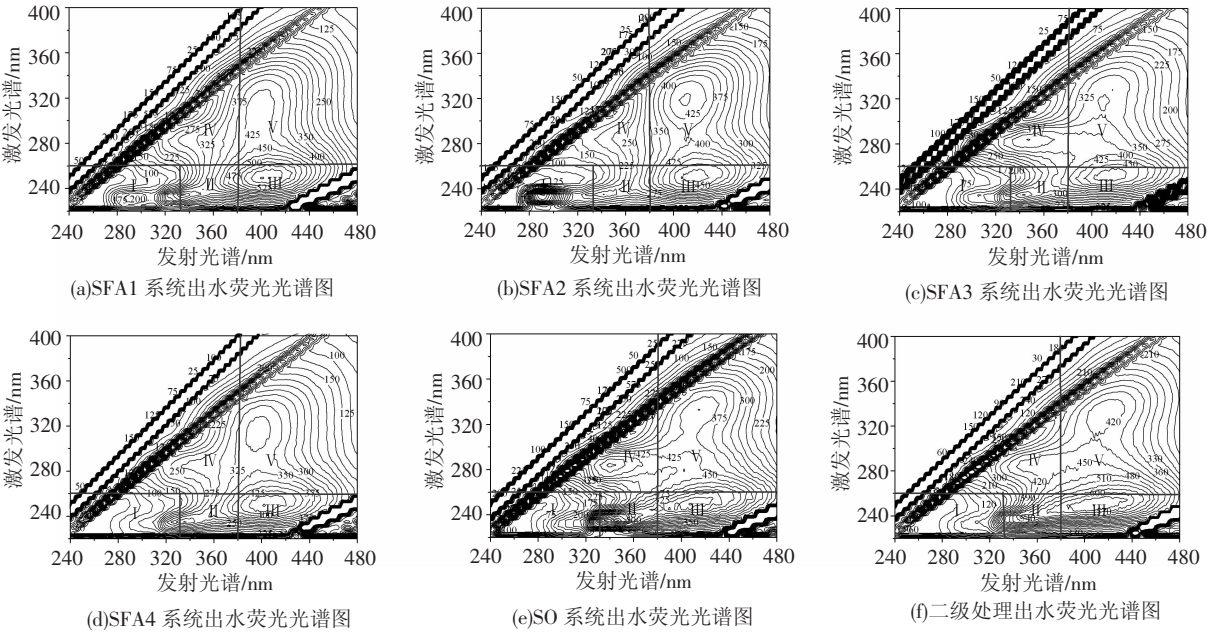


图 7 SFA1-4 及 SO 系统出水及二级处理出水荧光光谱图

根据 Chen 等^[26]的研究,利用 EEM 光谱得到的数据可以进行定量计算,得到某一特定结构的相对含量,即荧光区域积分法(FRI 分析法).FRI 分析法是利用 EEM 光谱的所有荧光强度数据,根据标准化化合物的荧光光谱将 EEM 光谱图划分为 5 个区域(如上所列),通过计算特定区域标准体积($\Phi_{i,n}$)量化 EEM 光谱, $\Phi_{i,n}$ 表示具有相似性质的 DOM 的累计荧光强度,可反映出对应这一区域特定结构物质的相对含量, $\Phi_{T,n}$ 表示整体积分区域的累计荧光强度. $\Phi_{i,n}$ 、 $\Phi_{T,n}$ 由以下公式进行计算:

$$\Phi_{i,n} = MF_i \int I(\lambda_{ex} \lambda_{em}) d\lambda_{ex} d\lambda_{em}, \quad (1)$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n}. \quad (2)$$

$I(\lambda_{ex} \lambda_{em})$ 为每一激发 - 发射波长对应的荧

2.4 粉煤灰改性 SAT 系统对二级处理出水三维荧光光谱的影响

EEM 光谱被广泛应用于自然水体及土壤中 DOM 化学组成分析.根据 Chen^[26]等的研究,可将 EEM 光谱图划分为 5 个区域,其中区域 I ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = \lambda_{220 \sim 250}/\lambda_{280 \sim 330}$) 为色氨酸类芳香性蛋白质,区域 II ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = \lambda_{220 \sim 250}/\lambda_{330 \sim 380}$) 为酪氨酸类芳香性蛋白质,区域 III 为富里酸类物质 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = \lambda_{220 \sim 250}/\lambda_{380 \sim 480}$),区域 IV 为微生物沥出物 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = \lambda_{250 \sim 280}/\lambda_{290 \sim 380}$),腐殖酸类物质为区域 V ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = \lambda_{>250}/\lambda_{380 \sim 480}$).图 7 所示为 SFA1-4、SO 柱出水及二级处理出水对应的 EEM 光谱图,根据低浓度时荧光强度与物质浓度成线性关系可对 SAT 系统出水中 DOM 的去除情况进行研究.

光强度; MF_i 为一区域修正系数,其值等于某一区域积分面积占总积分面积比例的倒数.二级处理出水及 SAT 系统出水 EEM 光谱图对应的 FRI 分析结果如表 3 所示.

表 3 SFA1-4 及 SO 系统出水及二级处理出水 EEM 光谱 $\Phi_{i,n}$ 值分布 $10^{-6} \text{ AU} \cdot \text{nm}^2 \cdot (\text{mg/L})^{-1}$

编号	$\Phi_{i,n}$ 的分布					$\Phi_{T,n}$
	$\Phi_{I,n}$	$\Phi_{II,n}$	$\Phi_{III,n}$	$\Phi_{IV,n}$	$\Phi_{V,n}$	
SFA1	3.37	7.98	11.62	6.67	7.49	37.04
SFA2	5.07	5.39	9.94	5.1	7.15	32.65
SFA3	3.05	7.09	9.26	7.96	6.38	33.74
SFA4	2.17	6.27	9.05	5.64	6.02	29.15
SO	4.21	11.37	13.54	9.63	7.88	46.63
SE	2.98	10.59	12.11	8.58	8.31	42.57

由 $\Phi_{T,n}$ 值可见, SO 柱出水总荧光强度较二级处理出水上升了 9.5%, SFA1 - SFA4 出水总荧光强度较二级处理出水均有所下降, 去除率介于 12.9% ~ 31.5%, 其中 SFA4 柱出水总荧光强度最低. 因此总体上看, 粉煤灰吸附作用与土壤层生物作用的结合能提高 SAT 系统对二级处理出水中 DOM 的去除效果.

由 $\Phi_{i,n}$ 值分布可见, 各系统出水中络氨酸类芳香性蛋白质、富里酸类物质、微生物沥出物及腐殖酸类物质含量均较高, 其中富里酸类物质对出水荧光强度的贡献最大. SFA1 - SFA4 对二级处理出水中富里酸和腐殖酸类物质去除情况较一致, 从高到低依次为 SFA4 > SFA3 > SFA2 > SFA1, SO 柱对富里酸类物质不能有效去除, 对腐殖酸类物质的去除率也仅为 5.2%, 由此可见, 粉煤灰的添加可有效改善传统土壤柱对腐殖酸及富里酸类物质去除效果不佳的缺陷. 对比 SFA2 及 SFA1 系统对腐殖酸和富里酸类物质的去除情况, 可发现增加粉煤灰的添加量可提高系统对腐殖酸及富里酸类物质的去除效果. SFA4 (SFA3) 与 SFA2 (SFA1) 的对比表明, 保留上层 25 cm 的土壤层能有效提高系统对这两种物质的去除. 有研究指出^[27], 区域Ⅲ富里酸类物质和区域Ⅴ腐殖酸类物质荧光强度的降低表明芳香性结构物质的去除及芳香性化合物中吸电子基团的增加, 因此, 粉煤灰改性 SAT 系统对这两类物质的有效去除对 SAT 出水 THMFP 的控制意义显著.

有研究指出, 区域Ⅱ的荧光性物质中含有大量芳香性较高的多酚类物质^[28], 因此对出水的 THMFP 有较大影响. 由 $\Phi_{i,n}$ 值可见, SO 柱出水区域Ⅱ的荧光强度较二级处理出水有所增大, SFA1 - SFA4 系统对区域Ⅱ荧光强度的去除率分别为 25.5%、49.1%、33%、40.8%, 可见粉煤灰的添加对区域Ⅱ对应荧光物质的去除效果十分显著, 且在相同的填充方式下, 增大粉煤灰添加量可大幅提高去除效果.

SFA3 及 SO 柱出水 EEM 光谱图中含有独立的微生物沥出物荧光特征峰, 且强度较高, 这与区域Ⅳ的 $\Phi_{i,n}$ 值计算结果相符. SFA2 及 SFA4 柱微生物沥出物的荧光强度相对较低, 尤其是粉煤灰添加量最大的 SFA2 柱, 这证明粉煤灰的添加影响了微生物在土壤中的活动, SFA3 柱因保留了上层 25 cm 的土壤层且下层粉煤灰的添加量很少而对微生物影响较小.

3 结 论

1) 粉煤灰中含有的有机物在改性 SAT 系统

运行初期的沥出致使出水 DOC 值升高, 因此认为在利用粉煤灰进行 SAT 系统的改性前有必要对其进行预处理.

2) 粉煤灰改性 SAT 系统对二级生化出水中 DOC、UV₂₅₄、THMFP 的去除效果整体优于传统 SAT 系统. 增加粉煤灰的添加量对提高处理效果具有积极作用, 但对土壤中微生物的活性会产生不利影响. 实验中发现, 将土壤的生物降解作用与粉煤灰较强吸附性能有效结合可提升 SAT 系统处理效果.

3) 粉煤灰改性 SAT 系统可有效去除二级处理出水中的络氨酸类芳香性蛋白质、腐殖酸类及富里酸类物质, 对降低系统出水 THMFP 值意义显著.

参考文献:

- [1] CONROY O, QUANRUD D M, ELA W P, *et al.* Fate of wastewater effluent hER-Agonists and hER - Antagonists during soil aquifer treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2287 - 2293.
- [2] 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.
- [3] 林春野, 何孟常. 污土壤含水层处理系统原理、管理、效率和应用 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(2): 1 - 8.
- [4] MAENG S K, SHARMA S K, LEKKERKERKER-TEUNISSEN K, *et al.* Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: a review [J]. *Wat Res*, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.02.017.
- [5] ARYE G, DROR I, BERKOWITZ B. Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 244 - 252.
- [6] PAVELIC P, DILLON P J, MUCHA M, *et al.* Laboratory assessment of factors affecting soil clogging of soil aquifer treatment systems [J]. *Wat Res*, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.027.
- [7] 皮运正, 吴天宝, 陈维芳. 土壤含水层处理去除可吸附有机卤化物的试验研究 [J]. *重庆环境科学*, 2000, 22(1): 31 - 33.
- [8] 单连斌, 赵离堪, 张聪璐, 等. 地下回灌——污水回用的重要战略 [J]. *环境保护科学*, 2003, 29(116): 9 - 12.
- [9] 刘巍, 刘翔, 辛佳. 再生水地下回灌过程中溶解性有机物的去除研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(11): 2354 - 2358.

- [10] KOPCHYNSKI T, FOX P, ALSMALDI B, *et al.* Effects of soil type and effluent pre-treatment on soil aquifer treatment [J]. *Wat Sci Tech*, 1996, 34(11): 235 – 242.
- [11] RAUCH-WILLIAMS T, DREWES J E. Using soil biomass as an indicator for the biological removal of effluent-derived organic carbon during soil infiltration [J]. *Wat Res*, 2006, 40: 961 – 968.
- [12] FOX P, ABOSHANP W, ALSAMADI B. Analysis of soils to demonstrate sustained organic carbon removal during soil aquifer treatment [J]. *Environ Qual*, 2005, 34(1): 156 – 163.
- [13] CHA W, KIM J, CHOI H. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment [J]. *Wat Res*, 2006, 40: 1034 – 1042.
- [14] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36: 327 – 363.
- [15] PANDEY V C, SINGH N. Impact of fly ash incorporation in soil systems [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2010, 136: 16 – 27.
- [16] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 17th ed. Washington D C: Am Public Health Assoc, 1987.
- [17] KWON B, LEE S, CHO J, *et al.* Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of nature organic matter: characterization and controllability [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(3): 732 – 739.
- [18] 魏亮亮. 二级水中溶解性有机物在土壤含水处理中的迁移转化 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2006.
- [19] QUANRUD D M, ARNOLD R G, WILSON L G, *et al.* Fate of organics during column studies of soil aquifer treatment [J]. *Environ Eng*, 1996, 133(4): 314 – 321.
- [20] QUANRUD D M, HAFFER J, KARPISCAK M M, *et al.* Fate of organics during soil-aquifer treatment: sustainability of removals in the field [J]. *Wat Res*, 2003, 37: 3401 – 3411.
- [21] AMY G, DREWES J E. Soil aquifer treatment (SAT) as a natural and sustainable wastewater reclamation/re-use technology: fate of wastewater effluent organic matter (EFOM) and trace organic compounds [J]. *Environ Monit Assess*, 2007, 129(1/2/3): 19 – 26.
- [22] 赵庆良, 薛爽, 王丽娜. 人工地下水回灌过程中溶解性有机物的去除及变化 [J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1726 – 1731.
- [23] ROSTAD C E, MARTIN B S, BARBER L B, *et al.* Effect of constructed wetland on disinfection byproducts: removal process and production of precursors [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13): 2703 – 2710.
- [24] PANYAPINYOPOL B, MARHABA T F, KANOKKANTAPONG V, *et al.* Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water [J]. *J Hazard Mater*, 2005, 120(1/2/3): 229 – 236.
- [25] 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.
- [26] 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: 5701 – 5710.
- [27] UYGUNER C S, BEKBOLET M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV – vis and fluorescence spectroscopy [J]. *Catal Today*, 2005, 101: 267 – 274.
- [28] MAIE N, SCULLY N M, PISANI O, *et al.* Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems [J]. *Wat Res*, 2007, 41: 563 – 570.

(编辑 刘 彤)