

A²O 工艺处理城市污水过程中 DOM 组分变化分析

万鹏亮^{1,2}, 刘玉玲², 朱妮平², 窦川川², 赵鹏鹤², 王行梁²

(1. 中国电建集团市政规划设计研究院有限公司, 广东 珠海 519000; 2. 西安理工大学 水利水电学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 为探究城市污水处理过程中溶解性有机物(DOM)组分的变化, 采用 LC-OCD 检测技术与三维荧光光谱技术对 A²O 工艺处理城市污水过程中 DOM 的组分变化进行分析。结果显示: 城市污水在 A²O 工艺处理过程中, Biopolymers、LMW Acids 与 LMW Neutrals 在厌氧池和缺氧池被大量利用, 其中 Biopolymers 与 LMW Acids 在缺氧池基本消耗完全, LMW Neutrals 削减率达到 85%。大分子量物质与小分子量物质沿程大量削减, 中分子量物质削减率较低。其中 LMW Neutrals、Humic Subst 与 Building Blocks 是出水中 COD 的主要贡献者。三维荧光数据通过 PARAFAC 与 FRI 进行分析, 其中 PARAFAC 法解析出 3 个组分, 包括 1 个类蛋白质组分与 2 个类腐殖酸组分, PARAFAC 确定的 C2 组分与 FRI 划分的区域 I、区域 II 代表的类蛋白质等物质与区域 III 代表的微生物代谢产物在厌氧池与缺氧池被大量利用。好氧池微生物的生长代谢导致 C2 组分与区域 III 代表的微生物代谢产物在好氧池出水中少量增加。此外, 区域 I、区域 II、区域 III 的标准积分体积在二沉池出水中增加, 表明这 3 个区域代表的物质的增加导致了二沉池出水 COD 增加。相关性分析结果表明, PARAFAC 分析出的 C2、C3 组分与 FRI 确定的区域 I、区域 II、区域 IV、区域 V 积分标准体积及总积分标准体积与 COD、DOC 呈显著相关关系。

关键词: 城市污水; LC-OCD; 平行因子分析; 荧光区域积分; 相关性分析

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2021)05-0765-08

Characterization of DOM components in A²O processes for municipal wastewater treatment

WAN Pengliang^{1,2}, LIU Yuling², ZHU Niping², DOU Chuanchuan², ZHAO Penghe², WANG Xingliang²

(1. Power China Municipal Engineering Corporation Limited, Guangdong Zhuhai 519000, China;

2. Institute of Water Resources and Hydro-Electric Engineering, Xi'an Univ. of Tech., Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to investigate the changes of dissolved organic matter (DOM) fractions in municipal wastewater treatment process, LC-OCD detection technique and three-dimensional fluorescence spectroscopy were used to analyze the changes of DOM fractions during the A²O process. Results: Biopolymers, LMW Acids and LMW Neutrals were utilized in anaerobic and anoxic tanks during the treatment of municipal wastewater by the A²O process, among which Biopolymers and LMW Acids were basically consumed in the anoxic tank, and the reduction rate of LMW Neutrals reached 85%. The reduction rate of LMW Neutrals reached 85%. Large molecular weight substances and small molecular weight substances were reduced in large quantities along the process, while the reduction rate of medium molecular weight substances was lower. Among them, LMW Neutrals, Humic Subst and Building Blocks were the main contributors to COD in the effluent. The 3D fluorescence data were analyzed by PARAFAC and FRI, in which three fractions, including one protein-like fraction and two humic acid-like fractions, were resolved by PARAFAC. The growth and metabolism of microorganisms in the aerobic basin resulted in a small increase of microbial metabolites represented by C2 fraction and region III in the effluent of the aerobic basin. In addition, the standard integral volume of zone I, zone II and zone III increased in the effluent of the secondary sedimentation tank, indicating that the increase of the substances represented by these three zones led to the increase of COD in the effluent of the secondary sedimentation tank. The results of correlation analysis showed that

收稿日期: 2020-12-30 修改稿日期: 2021-09-18

基金项目: 陕西省教育厅重点基金资助项目(15JS063); 陕西省水利科技基金资助项目(2015slkj-08); 国家自然科学基金资助项目(51578452); 陕西省重点研发计划基金资助项目(2020SF-354)

第一作者: 万鹏亮(1996-), 男, 硕士, 主要从事污水处理工艺提质增效研究。E-mail: wplxaut@163.com

通讯作者: 刘玉玲(1969-), 女, 教授、博士生导师, 主要从事水处理理论与技术研究。E-mail: 29992359@qq.com

the C2 and C3 components analyzed by PARAFAC were significantly correlated and the integrated standard volume and total integrated standard volume of region I, region II, region IV, region V determined by FRI with COD and DOC.

Key words: municipal wastewater; LC-OCD; PARAFAC; fluorescence area integration; correlation analysis

随着国家环保标准的日益严格和污水排放标准的不断提高,污水厂需要不断进行工艺改造以满足更高的排放标准,为了寻求合理工艺优化方法,就需要对现有的工艺进行精确分析^[1]. 城市污水中的溶解性有机物(DOM)是指污水中可以通过 0.45 μm 滤膜的有机物,主要组分包括腐殖酸、亲水性有机酸、碳水化合物、蛋白质和脂类等有机物^[2-4],是生物处理过程中微生物的直接利用对象. 污水中的有机物经微生物代谢后,会产生腐殖酸与富里酸等物质,这类物质会导致二级出水中有机物种类增加和性质变化^[5]. 因此,对 DOM 的组分表征与降解特性进行分析至关重要. 一般 DOM 主要通过 COD 和 TOC 等指标表征^[6],无法对污水中有机物的种类、分子量的变化特征进行有效分析.

液相色谱-有机碳测定仪(LC-OCD)兼具尺寸排阻色谱和有机碳测定仪的优势,能够对水中分子量及物化性质不同的有机物进行分离. LC-OCD 凭借优良的分离定量性能及高灵敏度,近年来在国际上被广泛应用于多种水处理工艺的机理研究^[7-8].

三维荧光光谱法具有灵敏度高、分析速度快等特点^[9-10],近年来,已成为分析 DOM 组分特征的重要方法,现已广泛应用于污水处理领域. 城市污水中不同类型的有机物具有特定荧光基团,这些有机物在特定波长的激发光照射下会发出特定波长的发射光^[11]. 通过荧光信息的变化可以分析出 DOM 的种类变化与降解规律^[12]. 结合平行因子法(PARAFAC)与荧光区域积分法(FRI),可准确识别出荧光峰的个数、位置与最大荧光强度,同时可充分利用 DOM 的全部荧光信息^[13].

本研究主要以 LC-OCD 与三维荧光光谱技术,对某污水处理厂 A²O 工艺污水处理过程中 DOM 的组分变化与荧光特征进行解析,通过分析不同有机物含量的沿程变化与三维荧光信息,表征污水处理过程中 DOM 的组成与降解特性,以期对污水处理工艺的提质增效和运营管理提供数据支撑与理论基础.

1 材料和方法

1.1 样品基本性质

以某城市污水处理厂 A²O 工艺为研究对象. 该工艺流程为:进水—格栅—曝气沉砂池—初沉

池—厌氧池—缺氧池—好氧池—二沉池—滤布滤池—消毒池—出水. 根据 HRT 依次采集曝气沉砂池、初沉池、厌氧池、缺氧池、好氧池与二沉池的出水样品,样品编号 S1~S6. 污水样品经 0.45 μm 滤膜过滤,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存. 不同处理单元出水基本性质如表 1 所示.

表 1 不同处理单元出水基本性质

Tab. 1 Basic properties of effluent from different treatment units

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	158.53	137.47	56.03	38.53	31.95	34.58
DOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	80.51	76.38	20.86	13.48	12.38	11.30

1.2 样品测量方法

DOM 组分分布采用 LC-OCD 测定; 3D-EEM 采用赛默飞 Lumina 荧光光谱仪测定,激发波长(E_x)的扫描范围为 200~500 nm,步长 5 nm;发射波长(E_m)的扫描范围为 250~550 nm,步长 1 nm;扫描速度 1 200 nm/min.

1.3 荧光数据分析方法

首先使用 Matlab R2017a 中 DOM Fluor 工具箱对三维荧光光谱数据进行预处理,去除瑞利散射和拉曼散射的干扰. 采用 PARAFAC 与 FRI 对荧光数据处理分析.

通过 PARAFAC 分析,可实现 DOM 重叠荧光峰的解析,准确识别出荧光峰的个数、位置及最大荧光强度. 它将三维数据矩阵 X 分解为 3 个二维载荷矩阵 A 、 B 和 C 的乘积与残差项的和,可用式(1)表示^[14-15]. 当残差和最小时,模型分解过程完成,确定最佳组分数.

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk}, i = 1, \dots, I; \\ j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K \quad (1)$$

式中: i 为样本个数, j 为发射波长, k 为激发波长,全部样本的三维荧光光谱数据构成三维响应矩阵 $X_{I \times J \times K}$, x_{ijk} 为三维响应矩阵 X 中的元素,表示第 i 个样品在激发波长 k 、发射波长 j 时的荧光强度; a_{in} 为相对激发矩阵 $A_{I \times N}$ 中的元素; b_{jn} 为相对发射矩阵 $B_{J \times N}$ 中的元素; c_{kn} 为相对浓度矩阵 $C_{K \times N}$ 中的元素; e_{ijk} 为三维残差矩阵 $E_{I \times J \times K}$ 中的元素; N 为矩阵 $A_{I \times N} B_{J \times N} C_{K \times N}$ 的列数,代表所有的响应组分数.

据文献报道,荧光区域积分法(FRI)一般将三维荧光光谱划分为5个区域^[16-17]:

- (1) $E_x/E_m = (200 \sim 250) \text{ nm} / (250 \sim 330) \text{ nm}$;
- (2) $E_x/E_m = (200 \sim 250) \text{ nm} / (330 \sim 380) \text{ nm}$;
- (3) $E_x/E_m = (200 \sim 250) \text{ nm} / (380 \sim 550) \text{ nm}$;
- (4) $E_x/E_m = (250 \sim 500) \text{ nm} / (250 \sim 380) \text{ nm}$;
- (5) $E_x/E_m = (250 \sim 500) \text{ nm} / (380 \sim 550) \text{ nm}$.

通过 Origin 2018 计算全光谱总积分体积 $\Phi_{T,n}$ 及各荧光区域的积分体积 Φ_i , 对各荧光区域的积分体积进行标准化, 得到各荧光区域积分标准体积 $\Phi_{i,n}$, 从而反映各区域有机物的相对含量. 计算公式可用式(2)~(3)表示.

$$\Phi_{i,n} = MF_i \iint_{E_x E_m} I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em}) d\lambda_{Ex} d\lambda_{Em} \quad (2)$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n} \quad (3)$$

式中: Φ_i 为荧光区域 i 的积分体积, $\text{a. u} \cdot \text{nm}^2$; $\Phi_{i,n}$ 为荧光区域 i 的积分标准体积, $\text{a. u} \cdot \text{nm}^2$; λ_{Ex} 为激发波长, nm ; λ_{Em} 为发射波长, nm ; $I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em})$ 为激发-发射波长对应的荧光强度, a. u ; $\Phi_{T,n}$ 为总荧光区域积分标准体积, $\text{a. u} \cdot \text{nm}^2$; MF_i 为倍增系数.

2 结果和讨论

2.1 LC-OCD 分析

采用液相色谱-有机碳测定仪(LC-OCD)通过分子量大小表征污水处理过程中的 DOM 分布. 该方法以溶解性有机碳(DOC)指示污水中的 DOM 含量, DOC 分为疏水性有机碳(HOC)和亲水性有机碳(CDOC). 根据分子量与化学性质的不同, CDOC 可指示 $MW > 20\text{KD}$ 的生物聚合物(Biopolymers), 包括多糖、蛋白质; $MW \approx 1\text{KD}$ 的腐殖质(Humic Subst), 包括含羧基和酚基的混合酸; $300\text{D} < MW < 500\text{D}$ 腐殖质前体(Building Blocks), 一般为多酚类或多元酸的分子链; $MW \leq 350\text{D}$ 的小分子中性物质(LMW Neutrals)和小分子有机酸(LMW Acids), 其中 LMW Neutrals 包括低分子量的醇类、醛类、酮类和氨基酸^[18-20].

利用 LC-OCD 检测城市污水处理过程中 DOM 的组分变化. HOC 未检出, CDOC 指示 DOM 组分如图 1 所示, 各组分按分子量大小依次排出, Biopolymers 最先排出, 随后依次排出 Humic Subst、Building Blocks、LMW Neutrals 与 LMW Acids. 曝气沉砂池出水与初沉池出水中的 DOM 组分分布相似, 厌氧池、缺氧池、好氧池与二沉

池出水 DOM 组分分布相似. 城市污水中的 DOM 组分含量沿工艺流程降低, 溶解性有机碳含量沿程减少.

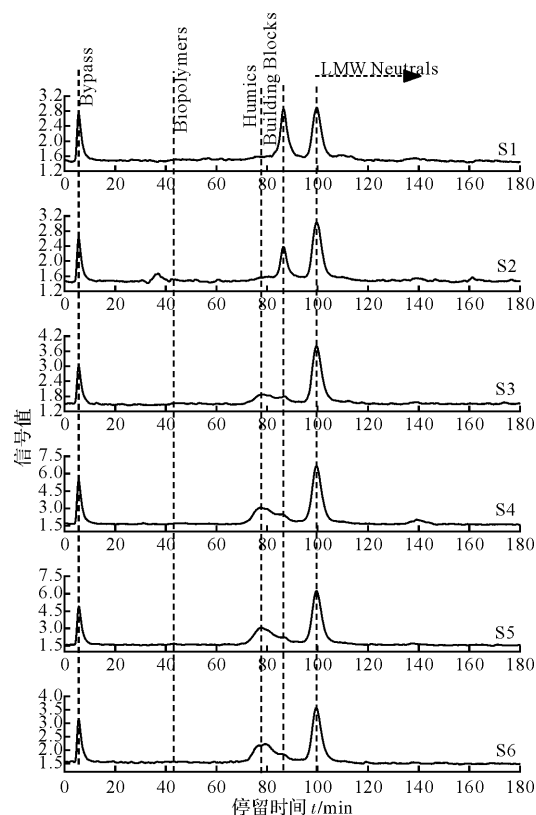


图1 不同处理单元出水 LC-OCD 谱图

Fig. 1 LC-OCD spectra of water from different treatment units

图 2 为城市污水中 CDOC 所指示各组分含量变化图. 由图可知, 曝气沉砂池出水中的 DOM 包括 Biopolymers、Humic Subst、Building Blocks、LMW Neutrals 与 LMW Acids 组分, 比例分别为 9.3%、5.8%、12.0%、55.5% 和 17.2%, 与曝气沉砂池出水相比, 在初沉池出水中 Biopolymers 与 LMW Neutrals 浓度分别增加了 2.7 mg/L 和 1.9 mg/L , Humic Subst、Building Blocks 与 LMW Acids 浓度分别降低了 1.28 mg/L 、2.4 mg/L 和 5.02 mg/L , 笔者认为初沉池中微生物的代谢利用了 Humic Subst、Building Blocks 与 LMW Acids 产生的代谢产物导致 Biopolymers 与 LMW Neutrals 增加. 在厌氧池, 由于外回流污泥的稀释作用与厌氧微生物的降解作用, 各组分含量均显著降低, 相比于初沉池出水, Biopolymers 降低了 83.9%, Humic Subst 降低 38%, Building Blocks 降低了 61.3%, LMW Neutrals 降低了 70.0%, LMW Acids 降低了 97.5%. 表明厌氧池对大分子量有机物和小分子酸利用率较高, 对中小分子量有机物利用率一般. 由于内回流的稀释作用和缺氧

池内微生物的代谢导致缺氧池出水中各组分含量进一步降低, LMW Neutrals 浓度由 14.06 mg/L 降低至 7.59 mg/L, Biopolymers 基本达到全部降解, 这两种物质主要作为反硝化菌的碳源被利用, 其余组分含量均基本不变。在好氧池与二沉池出水中, Biopolymers 有少量增加, 笔者认为这与微生物生长代谢产生的胞外聚合物脱离有关。

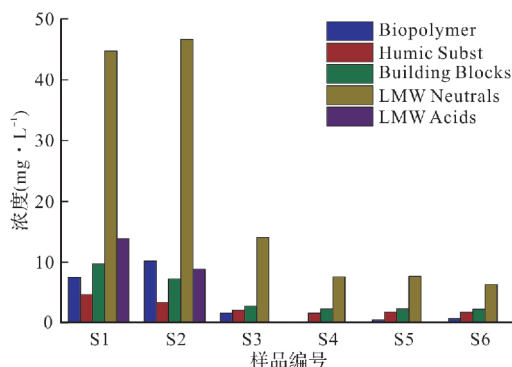
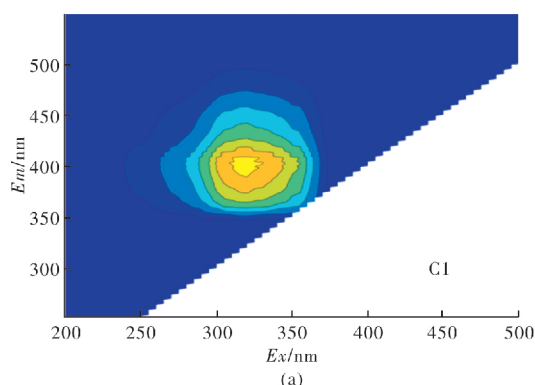


图2 不同处理单元出水 LC-OCD 组分分布

Fig. 2 Distribution of LC-OCD components in effluent from different treatment units

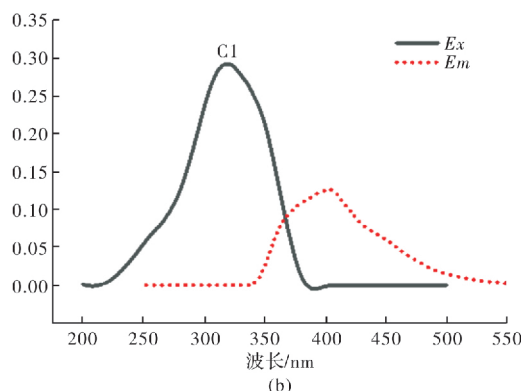
此外, LMW Neutrals 是污水中主要组分, 主要包括低分子量的醇类、醛类、酮类和氨基酸等物质^[20], 此类物质性质较活跃, 属于易生物降解物质, 可被活性污泥吸附利用。有多个试验结果表明, 污水处理工艺出水中的小分子微生物代谢产物(SMP)包含酯类、醇类、烃类、酮类、氨基酸等物质, 这些物质与 LMW Neutrals 基本相同, 同时此类物质可降解^[21-22], 因此可认为 LMW Neutrals 既可以被微生物利用, 也可以由微生物代谢产生。在好氧池与二沉池中, LMW Neutrals 含量基本保持不变, 可能是此类物质在好氧环境下的消耗和产生达到了动态平衡导致。出水中的 LMW Neutrals 仍为 DOM 的主要组成部分, 这与 Shi 等的研究结果一致, Shi 等通过研究中国 14 个不同地区的 A²O 工艺, 发现 $MW \leq 1$ KD 的溶解性有机物为工艺出水中 DOM 的主要组成部分^[23]。



2.2 荧光数据 PARAFAC 分析

基于平行因子模型, 使用 Matlab R2017a 中 DOM fluor 工具箱对 A²O 工艺沿程水样的 3D-EEM 数据进行分析。通过最小残差和, 确定最佳因子数为 3 个。因此, 采用 3 组分模型对 A²O 工艺沿程水样中 DOM 进行模型分析。图 3 为工艺不同处理单元出水荧光数据的分峰结果, 包含 1 个类蛋白质组分, 2 个类腐殖质组分。其中组分 1(C1)的峰(E_x/E_m)位置为(320 nm, 405 nm), 为可见光区富里酸, 属于类腐殖酸类物质; 组分 2(C2)的峰(E_x/E_m)位置为(285 nm, 335 nm), 为高激发波长色氨酸, 属于类蛋白质物质; 组分 3(C3)的峰(E_x/E_m)位置为(280 nm/370 nm, 460 nm), 为土壤类腐殖酸, 属于类腐殖酸类物质^[24-26]。

图 4 为 A²O 工艺不同处理单元 DOM 荧光组分最大荧光强度(F_{max})分布图。由图可知, C2 组分的 F_{max} 随着工艺运行迅速降低, 属于可生物降解物质, 但是好氧池出水 C2 组分的 F_{max} 小幅升高, 是由于好氧池内微生物代谢产生的类蛋白质物质导致; 初沉池出水中 C1 组分的 F_{max} 升高, 由于在该工艺的初沉池前有曝气沉砂处理, 污水中溶解氧(DO)饱和且初沉池具有大量的沉积污泥, 好氧微生物活跃, 导致了沉积污泥中 DOM 的释放, 因此, 出现初沉池出水中 C1 组分 F_{max} 的升高现象。这与孙玉恒等^[27]的研究结果一致。由于工艺内外回流的稀释作用和厌、缺氧池内微生物的降解作用引起厌氧池与缺氧池出水中 C1 组分 F_{max} 的降低, 削减率为 27.4%, 而好氧池与二沉池出水中 C1 组分的 F_{max} 基本不变, 由此说明 C1 组分代表的物质可被聚磷菌和反硝化菌作为碳源少量利用, 但是难以被好氧微生物利用, 属于难降解物质; C3 组分在各处理单元仅有少量降低, 沿程削减率为 31.8%, 利用率较低, 也属于难降解物质。



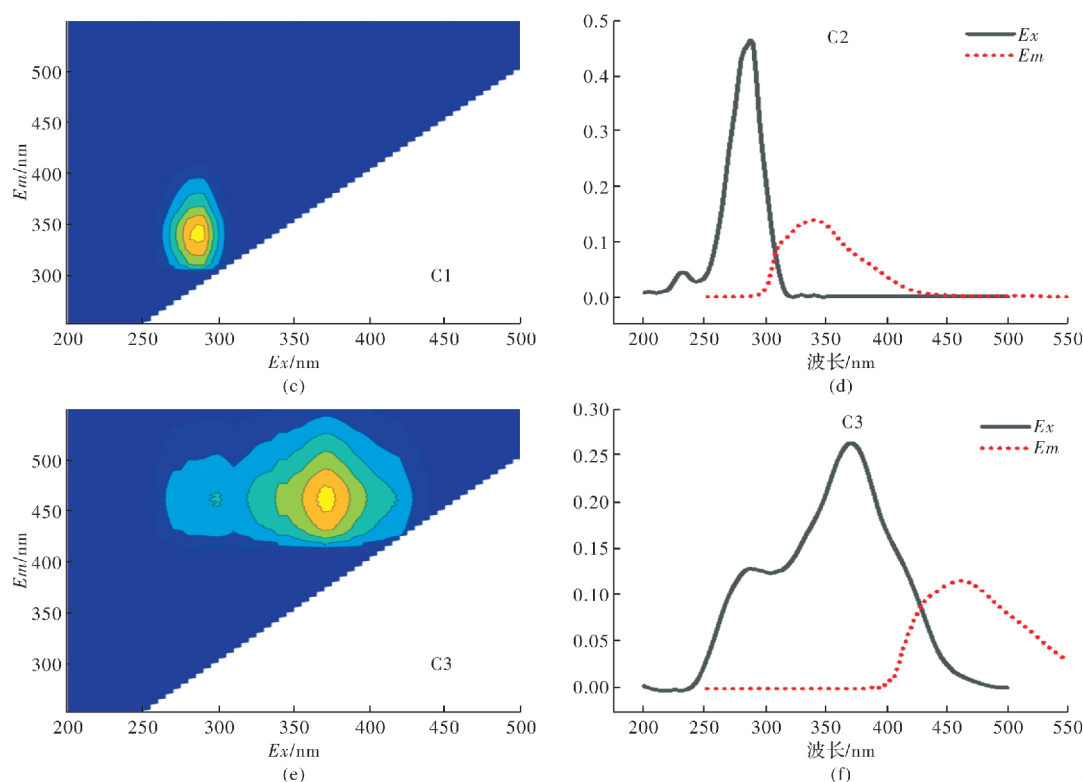


图3 平行因子模型模型确定的荧光组分及位置

Fig. 3 Fluorescence components and locations determined by the Parallel Factor Model model

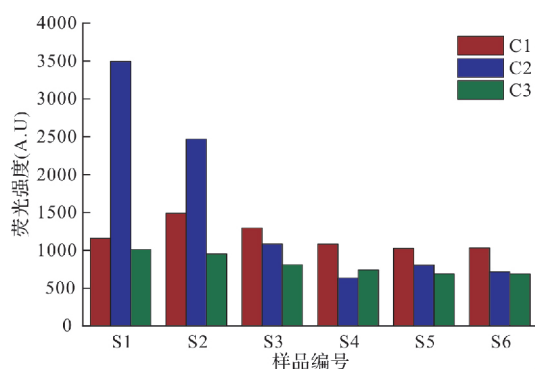


图4 各组分沿程最大荧光强度变化图

Fig. 4 Changes in maximum fluorescence intensity along the route of each component

2.3 FRI 分析

污水厂不同处理单元出水荧光光谱分区图如图5所示。根据FRI计算方法,得到5个区域的积分标准体积,见表2。区域Ⅰ的荧光信号主要与酪氨酸等类蛋白质物质有关,区域Ⅱ与色氨酸等类蛋白质物质有关。区域Ⅲ的荧光信号与紫外区类富里酸、酚类等物质有关,区域Ⅳ的荧光信号主要与微生物代谢产物有关,包含微生物代谢产生的蛋白质、辅酶等物质。区域Ⅴ与可见光区富里酸、胡敏酸、多环芳烃等分子量大、芳构化程度高的腐殖酸类有机物有关^[13]。

由表2可知,各区域的 $\Phi_{i,n}$ 均随工艺流程降

低,区域Ⅰ、区域Ⅱ和区域Ⅲ降幅较大,分别为68.7%、59.9%和67.5%,区域Ⅲ和区域Ⅴ降幅较小,分别为20.6%和28.2%。结果表明,区域Ⅰ、区域Ⅱ代表的类蛋白质等物质与区域Ⅲ代表的微生物代谢产物属于可降解物质,区域Ⅲ代表的紫外区富里酸等物质与区域Ⅴ代表的类腐殖酸类物质属于难降解物质。另外,发现区域Ⅰ的 $\Phi_{i,n}$ 在初沉池的降幅最大,达到38.0%,说明区域Ⅰ代表的类蛋白质等易降解物质易被初沉池截留。区域Ⅳ的 $\Phi_{i,n}$ 在厌氧池降幅最大,达到35.1%,说明厌氧菌对微生物代谢产物具有较好的降解作用,而区域Ⅳ的 $\Phi_{i,n}$ 在好氧池有少量增加,表明好氧菌的活动产生的类蛋白质可导致出水的DOM增加,这与平行因子分析得到的C2组分变化一致。同时发现,区域Ⅰ、区域Ⅱ、区域Ⅲ的 $\Phi_{i,n}$ 在二沉池均有小幅增加,这与二沉池活性污泥解体导致DOM溶出有关。

2.4 荧光信息与水质指标的关系

污水处理工艺沿程水样的荧光信息与水质指标之间的Pearson相关性分析见表3,结果表明,PARAFAC分析出的C2、C3组分的 F_{\max} 与FRI法确定的区域Ⅰ、区域Ⅱ、区域Ⅳ、区域Ⅴ积分标准体积及 $\Phi_{T,n}$ 与COD、DOC呈现显著相关关系。因此,通过部分荧光组分的 F_{\max} 变化或者部分荧光

区域积分标准体积的增减可以反映水体中有机物

的相对含量与 DOM 的去除情况.

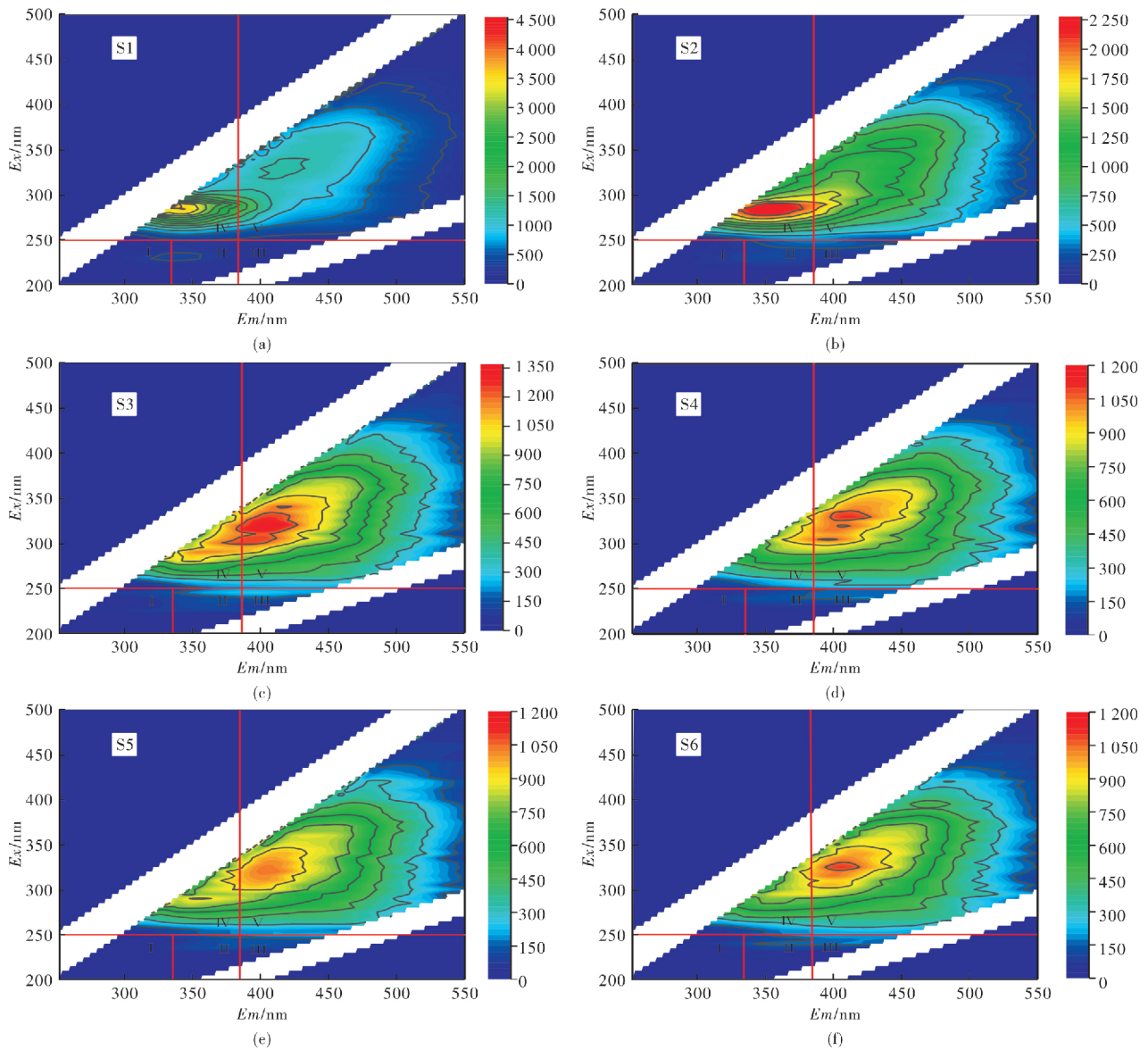


图 5 不同处理单元出水荧光光谱分区图

Fig. 5 Fluorescence spectral partitioning of effluent from different treatment units

表 2 不同处理单元出水荧光区域积分标准体积

Tab. 2 Standard volumes of fluorescence area integration for different treatment units

	S1/(a. u · nm ²)	S2/(a. u · nm ²)	S3/(a. u · nm ²)	S4/(a. u · nm ²)	S5/(a. u · nm ²)	S6/(a. u · nm ²)
区域 I	6 082 093.56	3 771 397.18	2 755 210.06	2 181 933.13	15 33 661.86	1 902 577.83
区域 II	13 349 532.98	10 776 261.46	77 64 594.78	4 758 835.24	4 313 105.12	5 352 069.75
区域 III	2 228 094.92	2 761 147.22	2 491 528.46	1 705 735.86	1 591 841.15	1 768 851.80
区域 IV	15 529 023.76	12 474 031.54	7 031 650.67	4 897 625.09	5 327 284.53	5 042 104.16
区域 V	34 727 239.18	36 593 333.78	30 455 054.68	26 413 052.99	24 999 891.91	24 926 632.62
Φ _T	71 915 984.40	66 376 171.18	504 98 038.64	39 957 182.31	37 765 784.56	38 992 236.15

表 3 荧光信息与基本水质指标 Pearson 相关性分析

Tab. 3 Pearson correlation analysis of fluorescence information and basic water quality indicators

	C1	C2	C3	区域 I	区域 II	区域 III	区域 IV	区域 V	Φ _T
COD	0.61	0.98**	0.98**	0.94**	0.98**	0.70	0.99**	0.94**	0.99**
DOC	0.64	0.97**	0.97**	0.90*	0.95**	0.70	0.98**	0.94**	0.98**

* *. 在 0.01 级别(双尾), 相关性显著, *. 在 0.05 级别(双尾), 相关性显著.

3 结论

(1) 由 LC-OCD 可分析出城市污水中的 Biopolymers、Humic Subst、Building Blocks、LMWNeutrals 与 LMW Acids 组分, 其中 LMW Neutrals 占比最大, 达到 55.5%。在 A²O 工艺处理过程中, Biopolymers、LMW Acids 与 LMW Neutrals 在厌氧池和缺氧池被大量利用, 其中 Biopolymers 与 LMW Acids 在缺氧池基本消耗完全, LMW Neutrals 削减率达到 85%。Humic Subst 与 Building Blocks 削减比例为 64.9% 与 76.1%。结果表明, 大分子量物质与小分子量物质沿程大量削减, 中分子量物质削减率较低。其中 LMW Neutrals、Humic Subst 与 Building Blocks 是出水中 DOM 的主要贡献者;

(2) 通过荧光数据分析发现, PARAFAC 确定的 C2 组分与 FRI 划分的区域 I、区域 II 代表的类蛋白质等物质与区域 III 代表的微生物代谢产物在厌氧池与缺氧池被大量利用, 证明 A²O 工艺中的厌氧段与缺氧段对此类有机物具有较好的降解作用。同时, 区域 I、区域 II、区域 III 的标准积分体积在二沉池出水中增加, 表明这 3 个区域代表的物质的增加是导致二沉池出水 COD 增加的原因;

(3) Pearson 相关性分析结果显示, 平行因子法分析出的 C2、C3 组分与荧光区域积分法确定的区域 I、区域 II、区域 IV、区域 V 积分标准体积及总积分标准体积与 COD、DOC 呈显著相关关系, 表明三维荧光光谱技术结合平行因子分析与荧光区域积分可有效反映水体中 DOM 的去除情况。

参考文献 References

- [1] BAI Ying, ZHOU Yanlei, CHE Xiaowei, et al. Indirect photo degradation of sulfadiazine in the presence of DOM: Effects of DOM components and main seawater constituents [J]. Environmental Pollution, 2021, 268(B): 115689.
- [2] 姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 411-416.
YAO Lulu, TU Xiang, YU Huibin, et al. Evaluation of dissolved organic matter removal in municipal wastewater based on fluorescence regional integration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 411-416.
- [3] 周明罗, 陈海焱, 谌书, 等. 移动床生物膜技术处理校园污水过程中 DOM 的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2160-2165.
ZHOU Mingluo, CHEN Haiyan, CHEN Shu, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in moving bed bio-film reactor process for treating campus sewage [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(7): 2160-2165.
- [4] 杨金强, 赵南京, 殷高方, 等. 城市生活污水处理过程三维荧光光谱在线监测分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 1993-1997.
YANG Jinqiang, ZHAO Nanjing, YIN Gaofang, et al. On-Line monitoring and analysis method of three-dimensional fluorescence spectrum in urban domestic sewage treatment process [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 1993-1997.
- [5] 韩芸, 周学瑾, 彭党聪, 等. 污水厂出水 DOM 各组分的荧光特性及其 THMFP [J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 19-22.
HAN Yun, ZHOU Xuejin, PENG Dangcong, et al. Fluorescence Characteristic and THMFP of DOM Fractions in Secondary Effluent [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21): 19-22.
- [6] 薛爽, 金乌吉斯古楞, 陈忠林, 等. 冬季不同污水处理工艺对溶解性有机物的去除[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 410-419.
XUE Shuang, JIN Wujisiguleng, CHEN Zhonglin, et al. Removals of dissolved organic matter fractions by different wastewater treatment processes in winter [J]. China Environmental Science, 2015, 35(2): 410-419.
- [7] 韩玉麟. 渭河西安段表层水体溶解性有机质的组成、来源及分布[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
HAN Yulin. Composition, source and distribution of dissolved organic matter in surface waters of Xi'an section of Weihe river [D]. Xi'an: Xi'an Univ. of Tech., 2020.
- [8] 胡德秀, 张艳, 朱玲, 等. 污泥厌氧过程中磷释放与 SMP 特性研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8): 2974-2980.
HU Dexiu, ZHANG Yan, ZHU Ling, et al. Characteristics of phosphorus released and soluble microbial products in anaerobic conditions of sludge [J]. China Environmental Science, 2018, 38(8): 2974-2980.
- [9] YU Huibin, SONG Yonghui, DU Erdeng, et al. Comparison of PARAFAC components of fluorescent dissolved and particular organic matter from two urbanized rivers [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(11): 1-12.
- [10] 李晓洁, 高红杰, 郭冀峰, 等. 三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM [J]. 中国环境科学, 2018, 38(1): 311-319.
LI Xiaojie, GAO Hongjie, GUO Jifeng, et al. Analyzing DOM in black and odorous water bodies using excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC [J]. China Environmental Science, 2018, 38(1): 311-319.
- [11] 樊蓉. 电芬顿预处理焦化废水有机物工艺优化与去除特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
FAN Rong. Study on process optimization and removal characteristics of organics from coking wastewater pretreated by electro-fenton process [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [12] García P E, García R D, C. Cárdenas Soto, et al.

- Fluorescence components of natural dissolved organic matter (DOM) from aquatic systems of an Andean Patagonian catchment; Applying different data restriction criteria for PARAFAC modelling[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 229: 117957.
- [13] 黄俊霖, 苏婧, 孙源媛, 等. 白水江表层沉积物溶解性有机质荧光特性研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(6): 775-779, 787.
- HUANG Junlin, SU Jing, SUN Yuanyuan, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in surface sediments of Baishui River[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(6): 775-779, 787.
- [14] ORTIZ M C, SANLLORENTE S, HERRERO A, et al. Three-way PARAFAC decomposition of chromatographic data for the unequivocal identification and quantification of compounds in a regulatory framework[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2020, 200: 104003.
- [15] 王勇, 张亚平, 崔梦. 组合工艺处理养猪废水 DOM 组成特征分析[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(4): 139-144.
- WANG Yong, ZHANG Yaping, CUI Meng. Analysis of DOM composition characteristics of swine wastewater treated by combination process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(4): 139-144.
- [16] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [17] 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果[J]. *给水排水*, 2012, 48(10): 51-56.
- GAO Lianjin, DU Erdeng, DENG Xufeng, et al. 3D Fluorescence combined with fluorescence area integration to evaluate the removal of organic matter in water purification plants[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2012, 48(10): 51-56.
- [18] Helen Rutledge, Martin S Andersen, Andy Baker, et al. Organic characterisation of cave drip water by LC-OCD and fluorescence analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 166: 15-28.
- [19] 仝坤, 蔺爱国, 宋启辉, 等. LC-OCD 分析活性焦吸附-生物降解去除稠油废水中 DOC 的历程[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5432-5438.
- TONG Kun, LIN Aiguo, SONG Qihui, et al. Analyses of DOC removal process in heavy oil wastewater treated by LAC adsorption couple with biodegradation by LC-OCD[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11): 5432-5438.
- [20] 赵鹏鹤, 刘玉玲, 窦川川, 等. 低温热水解对剩余污泥 DOM 的溶出特征分析[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 4841-4847.
- ZHAO Penghe, LIU Yuling, DOU Chuanchuan, et al. Low temperature thermal hydrolysis on DOM dissolution characteristics of excess sludge analysis[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(11): 4841-4847.
- [21] 郝晓地, 叶嘉洲, 刘然彬, 等. 污水厂出水中溶解性微生物代谢产物的产生及影响[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(12): 37-44.
- HAO Xiaodi, YE Jiazhou, LIU Ranbin, et al. Production and effect of soluble microbial product (SMP) in effluent of wastewater treatment plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(12): 37-44.
- [22] 王金翠, 孙宝盛. 污水生物处理中微生物次级代谢产物的研究进展[J]. *给水排水*, 2007(S1): 165-169.
- WANG Jincui, SUN Baosheng. Progress of studies on microbial secondary metabolites in biological wastewater treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2007(S1): 165-169.
- [23] SHI Yufei, LI Shengnan, WANG Liye, et al. Characteristics of DOM in 14 AAO processes of municipal wastewater treatment plants[J]. *Science of The Total Environment*, 2020(742): 140654.
- [24] 黄健, 凌玲, 张华, 等. ASBR 处理食品废水中 DOM 转化过程的荧光光谱[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1746-1751.
- HUANG Jian, LING Ling, ZHANG Hua, et al. Fluorescence spectra of dissolved organic matter in food wastewater treatment by ASBR process[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(6): 1746-1751.
- [25] 汪玲玲. 三维荧光光谱技术在溶解性有机物研究中的应用[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(1): 153-155.
- WANG Lingling. Application of three dimensional excitation-emission fluorescence technique in dissolved organic matter analysis[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(1): 153-155.
- [26] 申钊颖, 弓晓峰, 江良, 等. 利用荧光区域积分法解析鄱阳湖 DOM 组成及来源[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 196-203.
- SHEN Zhaoying, GONG Xiaofeng, JIANG Liang, et al. Analysis of the composition and source of DOM in Poyang Lake by using regional integration method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(5): 196-203.
- [27] 孙玉恒, 弓晓峰, 李远航, 等. 不同溶解氧水平下沉积物 DOM 的释放及光谱特性[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(3): 110-119.
- SUN Yuheng, GONG Xiaofeng, LI Yuanhang, et al. Release and spectral characteristics of DOM in sediments under different dissolved oxygen concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(3): 110-119.

(编辑 沈 波)