

中试改良 A²O 工艺中溶解性有机物的去除特性

李海波^{1,2,3}, 王思宇^{2,3}, 孙 晨^{2,3}, 田智勇^{2,3},
向连城^{2,3}, 刘晓玲^{2,3}, 周北海¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院城市水环境科技创新基地, 北京 100012)

摘 要:为了保证国电沈阳北部污水处理厂的运行效果, 基于三维荧光光谱技术, 结合荧光区域积分及物料平衡计算, 考察了中试改良 A²O 工艺中溶解性有机物的降解规律。结果表明, 改良 A²O 工艺进水中的荧光物质主要以类蛋白质物质为主, 并含有少量的类富里酸物质。经荧光区域积分分析, 改良 A²O 工艺对荧光区域 I, II, IV 标准积分体积的去除率分别为 81.5%, 54.0% 和 63.4%, 而荧光区域 III, V 的标准积分体积去除率相对较小, 分别为 30.2% 和 27.8%。物料平衡计算表明, 预缺氧区和厌氧区主要对荧光区域 I, IV 所代表的物质有去除效果; 缺氧区对荧光区域 I 所代表的物质有去除效果; 而好氧区则对各荧光区域所代表的物质均有去除效果。此外, 荧光区域 IV 的标准积分体积与溶解性化学需氧量(SCOD)具有良好的线性相关性, 其相关性系数为 0.991 1, 荧光区域 IV 的变化最能有效代表改良 A²O 系统中 SCOD 的变化趋势。

关键词:环境保护工程; 市政污水; 三维荧光(EEM); 区域积分(FRI); 物料平衡; 改良 A²O

中图分类号: X506 文献标志码: A

Removal characteristics of dissolved organic matters in modified A²O process of pilot test

LI Haibo^{1,2,3}, WANG Siyu^{2,3}, SUN Chen^{2,3}, TIAN Zhiyong^{2,3},
XIANG Liancheng^{2,3}, LIU Xiaoling^{2,3}, ZHOU Beihai¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In order to guarantee the running effect of Guodian Shenyang North Wastewater Treatment Plant, based on excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy, fluorescence regional integration (FRI) and material balance are used

收稿日期: 2015-12-11; 修回日期: 2016-01-04; 责任编辑: 王海云

基金项目: 国家科技重大水专项课题(2012ZX07202-005, 2013ZX07202-010)

作者简介: 李海波(1985—), 男, 山东广饶人, 博士研究生, 主要从事水污染控制方面的研究。

通讯作者: 田智勇副研究员。E-mail: hktyz2008@163.com

李海波, 王思宇, 孙 晨, 等. 中试改良 A²O 工艺中溶解性有机物的去除特性[J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(3): 294-301.

LI Haibo, WANG Siyu, SUN Chen, et al. Removal characteristics of dissolved organic matters in modified A²O process of pilot test[J].

Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(3): 294-301.

to evaluate the dissolved organic matter removal performance of modified A²O process. The results suggest that the albuminoid matters are the dominant components in modified A²O process influent, and there is small amount of fulvic-like materials. The removal efficiencies of the normalized integral volume of region I, II and IV are 81.5%, 54.0% and 63.4%, respectively, while the removal performance of normalized integral volume of region III and V is low, and the removal efficiencies are 30.2%, 27.8%, respectively. The calculation of material balance shows that pre-anoxic and anaerobic zones are mainly used for the material removal in the region I and IV. Anoxic zone is mainly used for material removal in the region I. Aerobic zone could remove material in all regions. In addition, normalized integral volume of region IV and the soluble chemical oxygen demand have nice linear correlation, and the correlation coefficient R^2 is 0.991 1. The normalized integral volume of region IV can better reflect the variation trend of soluble chemical oxygen demand in modified A²O process.

Keywords: environmental protection engineering; municipal wastewater; excitation-emission matrix fluorescence (EEM); fluorescence regional integration (FRI); material balance; modified A²O

有机物的过量排放是引起水体污染的主要原因之一。水体中的有机物易降低絮凝处理效果、促使消毒副产物的生成、引起膜污染、增大氧化剂用量和引起微生物大量繁殖,因此,有机物的去除是水污染治理的一大挑战^[1-4]。有机物是污水处理厂主要的处理对象且污水处理厂的出水水质将直接影响受纳水体的水质环境^[5-8]。目前,绝大多数污水处理厂以 COD, BOD 和 TOC 作为描述有机物相对含量的指标。这些监测手段只能反映有机物的总量,而很难区分有机物的组成成分,无法有针对性地指导、监控和管理污水处理厂的运行^[9-10]。

三维荧光光谱技术能直接、快速、高效测量溶解性有机物的荧光光谱特征,同时不改变样品的结构。三维荧光光谱不仅能提供大量不容易直接表征的溶解性有机物的信息,而且具有测量速度快、灵敏度高、选择性好等优点^[11-12]。因此,三维荧光光谱技术在水环境领域的应用受到越来越多的关注,被广泛地应用于河流、海洋、地下水等水环境中的溶解性有机物的迁移转化规律的表征^[13-16]。当三维荧光光谱与定量分析方法(如荧光区域积分)结合,可应用于对有机物的定性和定量研究,提供关于溶解性有机物组成和结构的荧光信息。

本研究以国电沈阳北部污水处理厂的中试升级改造工程中改良 A²O 工艺为研究对象,并以垃圾渗滤液作为工艺的补充碳源。采用三维荧光光谱技术结合荧光区域积分的分析方法,对中试规模的改良 A²O 工艺水处理过程中有机物的荧光特性进行分析。同时,配合物料平衡考察了不同种类的有机物在改良 A²O 工艺中的去除规律。以期为国电沈阳北部污水处理厂改良 A²O 工艺的运行、管理提供理论参考和技术支持。

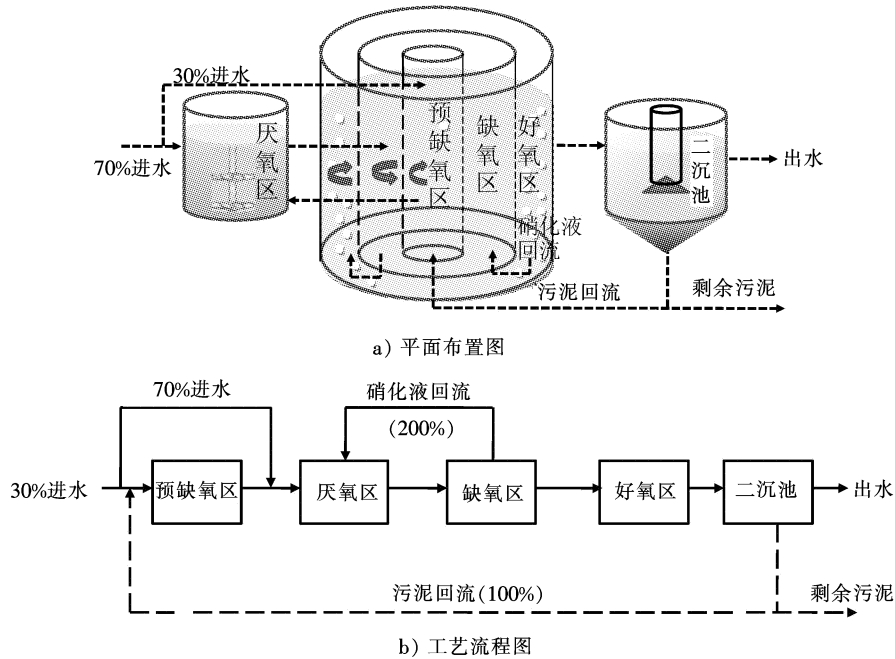
1 材料与方法

1.1 试验系统和样品的采集

中试改良 A²O 系统位于国电沈阳北部污水处理厂内部,处理规模为 0.56 m³/h,该工艺拟用于国电沈阳北部污水处理厂的升级改造。为节约投资成本,改良 A²O 工艺的构筑物基于污水处理厂原工艺的构筑物改造而来。其中,原工艺初沉池和污泥恢复区分别改造为改良 A²O 系统中的厌氧区和预缺氧区;原工艺中的缺氧区 and 好氧区保持不变作为改良 A²O 工艺的缺氧区 and 好氧区,试验装置的平面布置图和工艺流程图如图 1 所示。升级后的改良 A²O 工艺各功能区的有效容积分别为预缺氧区 0.831 m³、厌氧区 1.615 m³、缺氧区 1.164 m³、好氧区 2.769 m³ 和二沉池 1.070 m³;各功能区的水力停留时间分别为 1.49, 2.88, 2.08, 4.95, 1.91 h。预缺氧区和厌氧区的进水比例为 3:7;硝化液回流比和污泥回流比分别设置为 200% 和 100%;系统的污泥质量浓度控制在 2 300~2 700 mg/L;通过排放剩余污泥,系统污泥龄控制在 17~23 天。

由于国电沈阳北部污水处理厂进水具有低基质(COD 质量浓度为 150 mg/L 左右)、低 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{TN})$ 值(比值为 4~6)的特点,沈阳大辛垃圾填埋场的垃圾渗滤液作为补充碳源(COD 质量浓度为 18 500 mg/L 左右)添加至市政污水中,投加比为 0.18%,以保证改良 A²O 系统运行的稳定性。另一方面垃圾渗滤液 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{TN})$ 值为 9~10,少量添加既可调节市政废水的 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{TN})$ 值、改善脱氮性能;垃圾渗滤液又可在市政废水处理系统中得到充分降解,减少其对环境的危害。

试验污水取自国电沈阳北部污水处理厂市政管网进水和沈阳大辛垃圾填埋场,该工况试验起始于 2015-02-26。待系统运行稳定后,污水样品沿进水、预缺氧区、厌氧区、缺氧区、好氧区和二沉池依次采集,采样时间为 2015-04-18。采样时进水温度为 15.2 °C,改良 A²O 系统内运行温度在 18.4~19.9 °C。样品经孔

图1 改良A²O工艺的平面布置图及工艺流程图Fig.1 Layout and schematic diagram of the modified A²O process

径为 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,装入玻璃瓶中,储存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中,并在 48 h 内完成测量。

1.2 样品测量方法

采用 COD 快速消解测定仪(中国联华科技股份有限公司提供)测定 COD。

三维荧光光谱采用日本日立公司生产的 Hitachi F-7000 荧光分光光度计进行测定,设定仪器 PMT 电压为 700 V;激发波长(λ_{ex})为 200~450 nm;发射波长(λ_{em})为 260~500 nm;激发与发射狭缝宽带均为 5 nm;扫描速度为 1 200 nm/min。在 1 cm 石英荧光比色皿中测定,试验空白水为 Milli-Q 超纯水。

1.3 荧光数据分析

在用三维荧光光谱分析之前,需将样品的荧光强度减去空白水样的荧光强度,以修正荧光样品的瑞利散射和拉曼散射所影响的荧光区域,随后再使用荧光区域积分对三维荧光光谱进行定性和定量分析。荧光光谱分为 5 个区域范围:区域 I 为芳香类蛋白质 I 荧光区,所在范围为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (200 \sim 250) \text{ nm} / (260 \sim 320) \text{ nm}$;区域 II 为芳香类蛋白质 II 荧光区,所在范围为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (200 \sim 250) \text{ nm} / (320 \sim 380) \text{ nm}$;区域 III 为富里酸类物质 III 荧光区,所在范围为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (200 \sim 250) \text{ nm} / (380 \sim 550) \text{ nm}$;区域 IV 为溶解性微生物代谢产物 IV 荧光区,所在范围为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (250 \sim 450) \text{ nm} / (260 \sim 380) \text{ nm}$;区域 V 为腐殖酸类物质 V 荧光区,所在范围为 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (250 \sim 450) \text{ nm} / (380 \sim 550) \text{ nm}$ ^[4]。

利用软件 Origin 8.0 计算不同区域荧光强度的积分体积 C_i ,即得到荧光区域 i 的累积荧光强度,然后对区域 i 的积分体积进行标准化,得到区域 i 的积分标准化体积 $C_{i,n}$,从而反映了荧光区域 i 的特定结构有机物的相对含量。相关的计算公式见式(1)和式(2):

$$C_{i,n} = MF_i \cdot C_i = MF_i \iint_{\text{exem}} I(\lambda_{\text{ex}}\lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{ex}} d\lambda_{\text{em}} \quad (1)$$

$$MF_i = \frac{S_T}{S_i} \quad (2)$$

式中: C_i 为荧光区域 i 的积分体积, $\text{au} \cdot \text{nm}^2$; $C_{i,n}$ 为荧光区域 i 的标准积分体积, $\text{au} \cdot \text{nm}^2$; λ_{ex} 为激发波长, nm; λ_{em} 为发射波长, nm; $I(\lambda_{\text{ex}}\lambda_{\text{em}})$ 为激发波长、发射波长对应的荧光强度, au; MF_i 为倍增系数,等于荧光区域 i 的积分面积占总的荧光区域积分面积比例的倒数; S_T 为总的荧光区域积分面积, nm^2 ; S_i 为荧光区域 i 的积分面积, nm^2 。

1.4 有机物去除率的计算

基于物料平衡,计算不同类型有机物在改良 A²O 工艺中各功能区的去除率,相关的计算公式见式(3)—

式(7)。

预缺氧区:

$$S_{\text{预缺氧区}} = \frac{30\%C_{\text{进水},i,n} + RC_{\text{二沉池},i,n} - (30\% + R)C_{\text{预缺氧区},i,n}}{C_{\text{进水},i,n}}; \quad (3)$$

厌氧区:

$$S_{\text{厌氧区}} = \frac{(30\% + R)C_{\text{预缺氧区},i,n} + 70\%C_{\text{进水},i,n} - (1 + R)C_{\text{厌氧区},i,n}}{C_{\text{进水},i,n}}; \quad (4)$$

缺氧区:

$$S_{\text{缺氧区}} = \frac{(1 + R)C_{\text{厌氧区},i,n} + rC_{\text{好氧区},i,n} - (1 + r + R)C_{\text{缺氧区},i,n}}{C_{\text{进水},i,n}}; \quad (5)$$

好氧区:

$$S_{\text{好氧区}} = \frac{(1 + r + R)C_{\text{缺氧区},i,n} - (1 + r + R)C_{\text{好氧区},i,n}}{C_{\text{进水},i,n}}; \quad (6)$$

二沉池:

$$S_{\text{二沉池}} = \frac{(1 + R)C_{\text{好氧区},i,n} - (1 + R)C_{\text{二沉池},i,n}}{C_{\text{进水},i,n}}。 \quad (7)$$

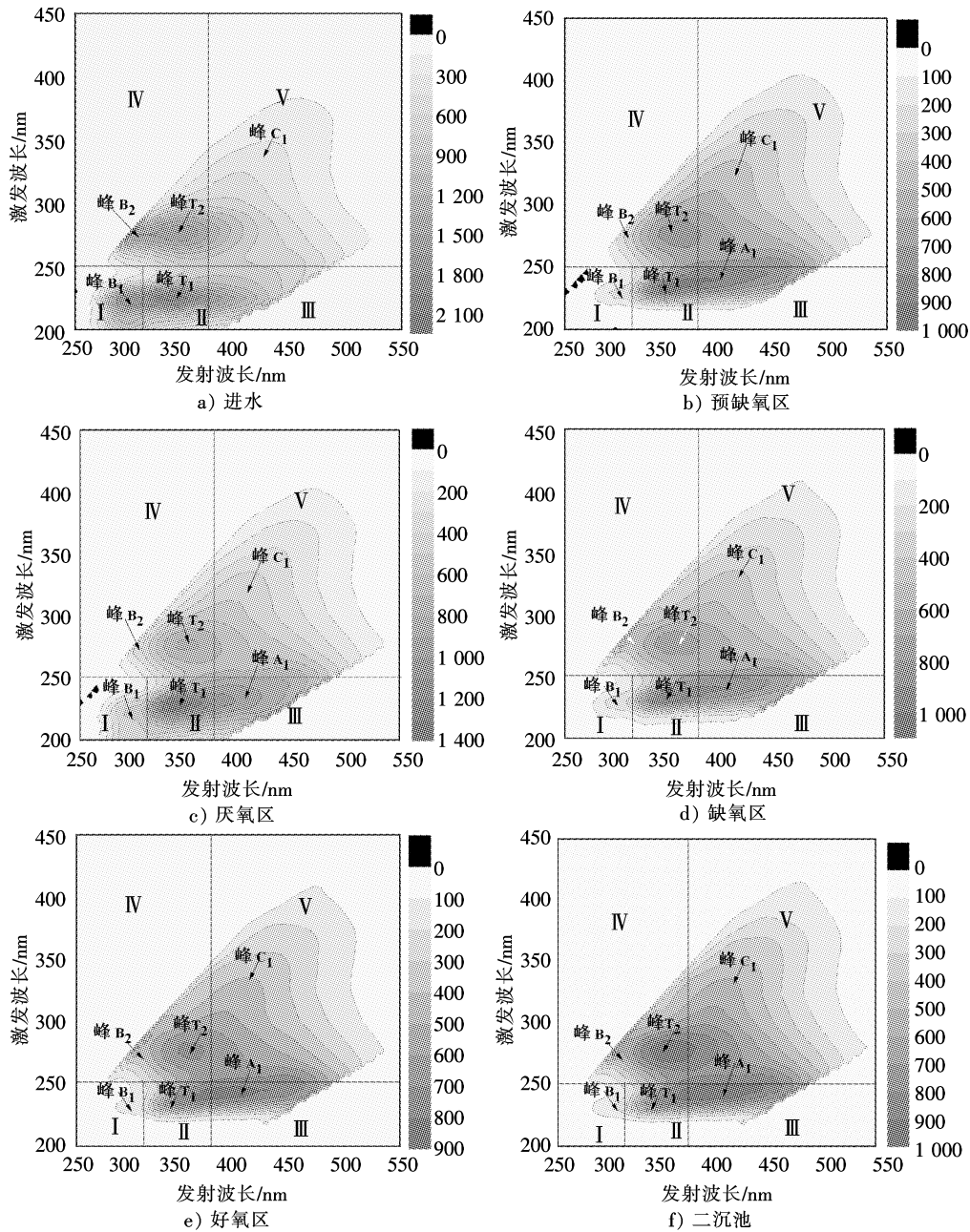
式中: $C_{\text{进水},i,n}$, $C_{\text{预缺氧区},i,n}$, $C_{\text{厌氧区},i,n}$, $C_{\text{缺氧区},i,n}$, $C_{\text{好氧区},i,n}$ 和 $C_{\text{二沉池},i,n}$ 为进水、预缺氧区、厌氧区、缺氧区、好氧区和二沉池中荧光区域 i 的标准积分体积, $\text{au} \cdot \text{nm}^2$; $S_{\text{预缺氧区}}$, $S_{\text{厌氧区}}$, $S_{\text{缺氧区}}$, $S_{\text{好氧区}}$, $S_{\text{二沉池}}$ 为预缺氧区、厌氧区、缺氧区、好氧区和二沉池中荧光区域 i 的标准积分体积的去除率; 30% 和 70% 为进入预缺氧区和厌氧区的进水比率; R 为污泥回流比; r 为硝化液回流比。

2 结果与讨论

2.1 改良 A²O 工艺中三维荧光光谱特性

工艺进水和改良 A²O 工艺各功能区三维荧光光谱图及荧光区域的划分如图 2 所示。进水的三维荧光光谱图中包含 4 个明显的荧光峰 B_1 , B_2 , T_1 , T_2 和一个范围较广, 但峰值不突出的肩峰 C_1 。根据荧光峰的中心位置判断: 峰 B_1 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (220 \sim 230) \text{ nm}/(305 \sim 310) \text{ nm}$) 和峰 B_2 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (275 \sim 280) \text{ nm}/(310 \sim 315) \text{ nm}$) 分别位于荧光图谱的区域 I 和 IV, 均属类酪氨酸荧光峰; 荧光峰 T_1 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (225 \sim 235) \text{ nm}/350 \text{ nm}$) 和荧光峰 T_2 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 280 \text{ nm}/(350 \sim 355) \text{ nm}$) 分别位于荧光区域 II 和区域 IV, 均属于类色氨酸荧光峰; 肩峰 C_1 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (315 \sim 320) \text{ nm}/(405 \sim 410) \text{ nm}$) 位于荧光区域 V, 属于类可见光区富里酸荧光峰; 在改良 A²O 工艺中出现了一个新的荧光峰 A_1 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (245 \sim 250) \text{ nm}/(400 \sim 410) \text{ nm}$), 属类紫外光区富里酸荧光峰^[5,17-18]。

从图 2 a) 可以看出, 改良 A²O 工艺进水中的有机污染物主要以类酪氨酸和类色氨酸物质为主, 而类可见光区富里酸的含量则较低。类酪氨酸和类色氨酸这两类蛋白质物质可能来源于排泄物、洗涤废水、餐厨垃圾和垃圾渗滤液等, 而类可见光区富里酸则可能来源于饮用水处理过程中残留的腐殖质类物质^[19-20]。随着污水处理过程的进行, 蛋白类物质荧光峰 B_1 , B_2 , T_1 和 T_2 的荧光强度显著下降, 其中峰 B_2 甚至消失, 这说明改良 A²O 工艺中的微生物降解作用可对蛋白类物质有明显的去除效果。经改良 A²O 工艺处理后, 类可见光区富里酸荧光峰 C_1 的荧光强度变化并不明显, 说明微生物对类可见光区富里酸物质的降解效果较差。另一方面, 在改良 A²O 系统中逐渐出现了一个类紫外光区富里酸物质的荧光峰 A_1 , 试验结果表明, 类色氨酸和类酪氨酸物质的可生化性良好, 可通过改良 A²O 系统中微生物的作用而被有效降解。而类富里酸类物质由于具有相对较大的分子量和较为复杂的分子结构, 而可生化降解性能较差。另一方面, 微生物可产生蛋白质、辅酶、腐殖质等多种类型的分泌物^[4,21]。改良 A²O 工艺中出现的荧光峰 A_1 可能与微生物的代谢活动或微生物代谢产物相关, 由于荧光峰 A_1 属类紫外光区富里酸荧光峰, 与荧光峰 A_1 相关的物质难以在水处理过程中得以降解, 因此造成了该类物质在水处理系统中累积。此外, 二沉池出水中荧光峰 B_1 , T_1 和 A_1 的荧光强度略有增长, 这是由于污泥在沉淀过程中蛋白质类和腐殖质类的微生物代谢产物的释放, 而二沉池中的微生物不具备高效的降解功能, 因此, 造成了二沉池出水中蛋白类和腐殖质类物质荧光峰强度的增加。

图2 改良A²O工艺中各功能区的三维荧光光谱特性Fig.2 Fluorescence spectroscopy characteristic in modified A²O process

2.2 标准荧光区域积分体积在改良A²O工艺中的变化

根据荧光区域积分分析方法,三维荧光光谱图被划分为5个荧光区域并且得到各荧光区域标准积分体积,如图3所示。而荧光区域的标准积分体积则间接表征了其所代表物质的相对含量。通过对图2荧光光谱图的解析可获得污水处理过程中污染物的定性表征,而通过对图3荧光区域标准积分体积的分析则可得到荧光区域所代表污染物的定量表征。图3表明,工艺进水中荧光区域I和区域II的标准积分体积分别为 $1.10 \times 10^6 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$ 和 $1.86 \times 10^6 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$,荧光区域I和区域II的荧光信号分别由荧光峰B₁相关的类酪氨酸物质和荧光峰T₁相关的类色氨酸物质引起,是污水中的主要污染物质。其次,荧光区域IV的标准积分体积为 $8.39 \times 10^5 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$,该区域的荧光信号主要由荧光峰B₂,T₂相关的类酪氨酸和类色氨酸等物质引起,根据文献报道^[4,22],辅酶、小分子有机酸、色素等物质的荧光信号也在上述区域。此外,荧光区域III的标准积分体积为 $3.76 \times 10^5 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$,其荧光信号主要由类紫外光区富里酸、酚类、醌类等物质产生^[18,22]。最后,荧光区域V的标准积分体积为 $4.95 \times 10^4 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$,该区域的荧光信号主要由荧光峰C₁相关的类可见光区富里酸物质产生。另外,胡敏酸、多环芳烃等分子量较大且芳构化程度较高的有机物也可在荧光区域V产

生荧光信号^[22-23]。

图3表明,30%和70%的污水分别经预缺氧区和厌氧区进入改良 A²O 系统后,荧光光谱中区域 I, II, IV 的标准积分体积明显降低,分别降至 2.38×10^5 , 9.92×10^5 , 2.92×10^5 au · nm² (预缺氧区)和 4.51×10^5 , 1.23×10^6 , 3.31×10^5 au · nm² (厌氧区);其次,荧光区域 III 的标准积分体积分别降至预缺氧区的 2.75×10^5 au · nm² 和厌氧区的 3.13×10^5 au · nm²;而荧光区域 V 的标准积分体积降幅较小,该荧光区域的标准积分体积分别为降至预缺氧区的 3.43×10^4 au · nm² 和厌氧区的 4.03×10^4 au · nm²。厌氧区出水中各荧光区域的标准积分体积要高于预缺氧区,这是因为大部分污水(70%的进水)进入厌氧区的缘故。与预缺氧区

相比,厌氧区的有机污染物未得到充分的氧化。随着污水处理过程的进行,缺氧区和好氧区出水水样中各荧光区域的标准积分体积呈逐渐降低的趋势。改良 A²O 工艺出水中荧光区域 I, II, IV 的标准积分体积减少较为明显,分别降至 2.04×10^5 , 8.56×10^5 , 3.07×10^5 au · nm², 降幅分别达到了 81.5%, 54.0% 和 63.4%; 荧光区域 III, V 的标准积分体积分别降至 2.62×10^5 , 3.57×10^4 au · nm², 荧光区域 III, V 的标准积分体积降幅相对较小,分别为 30.2% 和 27.8%。由 2.1 部分分析可知,荧光区域 I, II, IV 的荧光主要由类酪氨酸和类色氨酸等类蛋白质物质产生,而荧光区域 III, V 的荧光信号分别由紫外光区类富里酸和类可见光区富里酸物质产生。由此可见,改良 A²O 工艺中类蛋白质类物质的去除效果好于类富里酸物质。

2.3 各类荧光物质在改良 A²O 工艺中的去除率

基于物料平衡的计算,各荧光区域的标准积分体积在改良 A²O 工艺中的去除率如图4所示。预缺氧区和厌氧区主要对荧光区域 I, IV 所代表的物质有去除效果,其去除率分别为 20.4%, 29.7% (预缺氧区)和 16.3%, 38.6% (厌氧区);预缺氧区和厌氧区对荧光区域 II, III, V 所代表物质的去除效果则相对较差,其去除率分别为 6.72%, 7.16%, 12.8% (预缺氧区)和 6.92%, -1.54%, -2.94% (厌氧区)。缺氧区主要对荧光区域 I 所代表的物质有去除效果,去除率为 12.5%。好氧区对各荧光区域所代表的物质均有去除效果,荧光区域 I—区域 V 在好氧区的去除率分别为 37.5%, 50.0%, 32.9%, 7.71% 和 22.0%。二沉池出水水样中荧光区域 I, II, III 的标准积分体积略有上升,这是由于活性污泥在沉降过程中可能分泌与荧光区域 I, II, III 相关的代谢产物,而代谢产物又不能在二沉池中有效降解,因此,造成了出水中相应荧光区域标准积分体积的增加。结合 2.1 部分中三维荧光光谱的特点可知,荧光区域 I, II 的标准积分体积分别由类酪氨酸和类色氨酸的荧光信号累积产生;荧光区域 IV 的标准积分体积则由类酪氨酸和类色氨酸 2 种物质的荧光信号累积产生;荧光区域 III, V 的标准积分体积分别由类紫外光区富里酸和类可见光区富里酸物质的荧光信号累积产生。物料平衡分析结果表明,荧光区域 I 所代表的类酪氨酸物质在改良 A²O 工艺各功能区中均有去除,其中以好氧区中去除的比例最大;荧光区域 II, III 所代表的类色氨酸和类紫外光区富里酸物质主要在好氧区被去除,但好氧区中类色氨酸的去除效果要好于类紫外光区富里酸物质;荧光区域 IV 所代表的类蛋白质物质主要在预缺氧区和厌氧区得以降解;荧光区域 V 所代表的类可见光区富里酸物质主要在预缺氧区和好氧区得到降解。改良 A²O 工艺对各类有机物去除率的大小顺序:区域 I (类酪氨酸物质) > 区域 IV (类酪氨酸和类色氨酸物质) > 区域 II (类色氨酸物

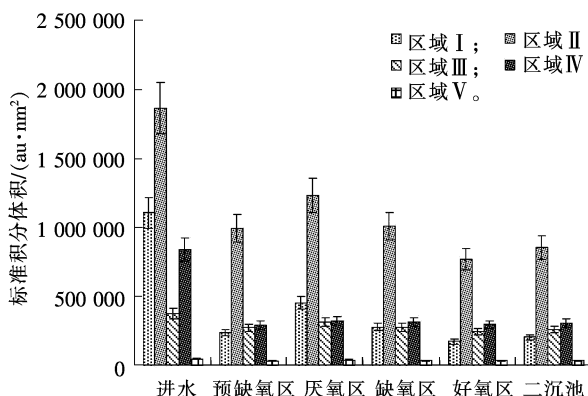


图3 改良 A²O 工艺中各功能区的标准荧光区域积分体积

Fig. 3 Normalized integral volume in modified A²O process

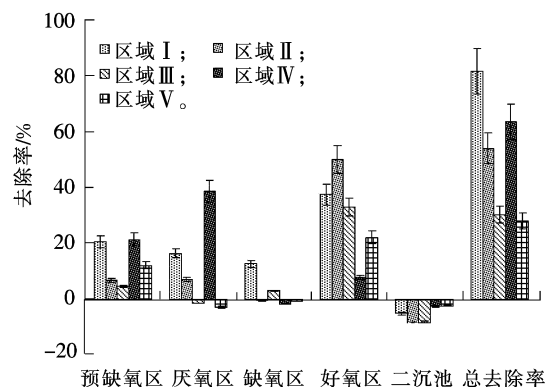


图4 各荧光区域的标准积分体积在改良 A²O 工艺中的去除率

Fig. 4 Removal efficiency of normalized integral volume in modified A²O process

质) > 区域 III (类色氨酸和类紫外光区富里酸物质) > 区域 II (类色氨酸物质) > 区域 V (类可见光区富里酸物质) > 区域 IV (类酪氨酸和类色氨酸物质) > 区域 III (类色氨酸和类紫外光区富里酸物质) > 区域 II (类色氨酸物质) > 区域 I (类酪氨酸物质) > 区域 IV (类酪氨酸和类色氨酸物质) > 区域 II (类色氨酸物

质) > 区域Ⅲ(类紫外光区富里酸物质) > 区域Ⅴ(类可见光区富里酸物质)。

2.4 溶解性 COD 与荧光区域标准积分体积之间的关系

将各荧光区域的标准积分体积与溶解性化学需氧量(SCOD)利用线性回归方程进行拟合,其结果见表1。SCOD表征了样品中溶解性有机物的总体含量,而各荧光区域的标准积分体积表征了该荧光区域所代表物质的相对含量,两者的变化趋势存在一定的相关性。从表1可见,荧光区域Ⅰ,Ⅱ,Ⅳ的标准积分体积与SCOD相关性系数较高,分别为0.972 1,0.915 4和0.991 1。而荧光区域Ⅲ,Ⅴ的标准积分体积与SCOD的相关性系数则相对较低,分别为0.861 3和0.905 0。各荧光区域的标准积分体积与SCOD的相关度从大到小的顺序为 $C_{Ⅳ,n} > C_{Ⅰ,n} > C_{Ⅱ,n} > C_{Ⅴ,n} > C_{Ⅲ,n}$ 。分析结果表明,类蛋白质比类富里酸物质更能有效反映沈阳北部污水处理厂中试A²O工艺中SCOD的变化趋势;其中荧光区域Ⅳ相关的类蛋白质与溶解性COD具有最高的相关性,可最有效地代表改良A²O系统中SCOD的变化趋势。

表1 改良A²O工艺中溶解性COD与荧光区域标准积分体积的相关性分析

Tab.1 Correlation between soluble chemical oxygen demand and normalized integral volume in modified A²O process

项目	进水	预缺氧区	厌氧区	缺氧区	好氧区	二沉池	相关性系数(R ²)
$\rho(\text{SCOD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	105.6	29.3	35.7	27.7	24.9	26.7	1
$C_{Ⅰ,n} \times 10^{-5}/(\text{au} \cdot \text{nm}^2)$	11.04	2.38	4.51	2.79	1.75	2.04	0.972 1
$C_{Ⅱ,n} \times 10^{-5}/(\text{au} \cdot \text{nm}^2)$	18.61	9.92	12.32	10.04	7.72	8.56	0.915 4
$C_{Ⅲ,n} \times 10^{-5}/(\text{au} \cdot \text{nm}^2)$	3.76	2.75	3.13	2.77	2.46	2.62	0.861 3
$C_{Ⅳ,n} \times 10^{-5}/(\text{au} \cdot \text{nm}^2)$	8.39	2.92	3.21	3.12	2.96	3.07	0.991 1
$C_{Ⅴ,n} \times 10^{-4}/(\text{au} \cdot \text{nm}^2)$	4.95	3.43	4.03	3.78	3.51	3.57	0.905 0

3 结 论

本研究以国电沈阳北部污水处理厂的中试改良A²O为研究对象,通过三维荧光结合区域积分的方法考察了污水处理过程中不同类型有机物的降解特性和去除状况,得出以下结论。

1) 沈阳国电北部污水处理厂进水中有机物的构成以类酪氨酸、类色氨酸蛋白有机物为主,类可见光区富里酸和类紫外光区富里酸物质含量相对较低。

2) 改良A²O工艺对类蛋白物质的去除效果要优于富里酸类物质,荧光区域Ⅰ,Ⅱ,Ⅳ标准积分体积的去除率分别为81.5%,54.0%和63.4%,而荧光区域Ⅲ,Ⅴ的标准积分体积去除率相对较小,分别为30.2%和27.8%。改良A²O工艺对不同类型有机物去除率的大小顺序:区域Ⅰ(类酪氨酸物质) > 区域Ⅳ(类酪氨酸和类色氨酸物质) > 区域Ⅱ(类色氨酸物质) > 区域Ⅲ(类紫外光区富里酸物质) > 区域Ⅴ(类可见光区富里酸物质)。

3) 与类富里酸物质相比,类蛋白物质的去除状况更能反映改良A²O工艺中溶解性有机物的变化趋势,其中荧光区域Ⅳ标准积分体积与溶解性COD的相关性最高,为0.991 1。

参考文献/References:

- [1] ISHII S K L, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2006-2017.
- [2] SHON H K, VIGNESWARAN S, SNYDER S A. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: Constituents, effects, and treatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2006, 36(4): 327-374.
- [3] WANG Zhiwei, WU Zhichao, TANG Shujuan. Characterization of dissolved organic matter in a submerged membrane bioreactor by using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Water Research, 2009, 43(6): 1533-1540.
- [4] 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的去除[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.

- [5] 郝瑞霞,曹可心,邓亦文. 城市污水处理过程中有机污染物三维荧光特性的变化规律[J]. 分析测试学报, 2007, 26(6): 789-792.
HAO Ruixia, CAO Kexin, DENG Yiwen. The variation trend of three dimensional characteristic fluorescence of dissolved organic matter in the wastewater treatment process[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(6): 789-792.
- [6] HENZE M, VAN LOOSDRECHT M C M, EKAMA G A, et al. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design [M]. London: IWA Publishing, 2008.
- [7] 路娜,李涛,李伟,等. 改良 A²O 工艺在城市污水中的应用[J]. 河北工业科技, 2012, 29(3): 176-179.
LU Na, LI Tao, LI Wei, et al. Application of improved A²/O process in treatment of municipal sewage[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2012, 29(3): 176-179.
- [8] 高康宁,曹会勇,王进,等. 华北地区某污水处理厂升级改造实例[J]. 河北工业科技, 2013, 30(4): 286-290.
GAO Kangning, CAO Huiyong, WANG Jin, et al. Example of an upgrading project of sewage treatment plants in North China[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2013, 30(4): 286-290.
- [9] 杨琳,黄显怀,薛莉娉,等. 城市污水处理过程中有机污染物的荧光光谱表征[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5): 10-13.
YANG Lin, HUANG Xianhuai, XUE Liping, et al. Characterizing organic pollutants in urban sewage treatment process with fluorescence spectra[J]. Industrial Water & Wastewater, 2013, 44(5): 10-13.
- [10] 施俊,王志刚,封克. 水体溶解有机物三维荧光光谱表征技术及其在环境分析中的应用[J]. 大气与环境光学分析, 2011, 6(4): 243-251.
SHI Jun, WANG Zhigang, FENG Ke. Characterization techniques of dissolved organic pollutants in wastewater by three-dimensional fluorescent spectroscopy and its application in environmental analysis[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2011, 6(4): 243-251.
- [11] YANG L, SANG S H, JIN H. Estimating the concentration and biodegradability of organic matter in 22 wastewater treatment plants using fluorescence excitation emission matrices and parallel factor analysis[J]. Sensors, 2014, 14(1): 1771-1786.
- [12] 吴静,陈庆俊,陈茂福,等. 城市污水的三维荧光指纹特征比较[J]. 光学学报, 2008, 28(10): 2022-2025.
WU Jing, CHEN Qingjun, CHEN Maofu, et al. Comparison of three dimensional fluorescence fingerprint characteristics of municipal wastewater[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(10): 2022-2025.
- [13] PEIRIS R H, BUDMAN H, MORESOLI C, et al. Identification of humic acid-like and fulvic acid-like natural organic matter in river water using fluorescence spectroscopy[J]. Water Science & Technology, 2011, 63(10): 2427-2433.
- [14] 甘淑钗,吴莹,鲍红艳,等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1045-1052.
GAN Shuchai, WU Ying, BAO Hongyan, et al. Characterization of DOM (dissolved organic matter) in Yangtze River using 3-D fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. China Environmental Science, 2013, 33(6): 1045-1052.
- [15] STEDMON C A, SEREDYŃSKA-SOBECKA B, BOE-HANSEN R, et al. A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events[J]. Water Research, 2011, 45(18): 6030-6038.
- [16] GUO Liang, LU Mingmin, LI Qianqian, et al. Three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectroscopy with regional integration analysis for assessing waste sludge hydrolysis treated with multi-enzyme and thermophilic bacteria[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 22-28.
- [17] YU Huibin, SONG Yonghui, TU Xiang, et al. Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence[J]. Bioresource Technology, 2013, 144(5): 595-601.
- [18] 任磊. 城市污水处理过程中的有机污染物三维荧光光谱表征[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2013, 21(6): 66-70.
REN Lei. Characterizing the organic pollutants using three-dimensional fluorescence spectra during the swage treatment process[J]. Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry(Natural Science), 2013, 21(6): 66-70.
- [19] 陈茂福,吴静,律严励,等. 城市污水的三维荧光指纹特征[J]. 光学学报, 2008, 28(3): 578-582.
CHEN Maofu, WU Jing, LYU Yanli, et al. Fluorescence properties of municipal wastewater[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(3): 578-582.
- [20] BAGHOTHS A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC[J]. Water Research, 2011, 45(2): 797-809.
- [21] BARKER D J, STUCKEY D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment system[J]. Water Research, 1999, 33(14): 3063-3082.
- [22] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [23] WEI Jian, SONG Yonghui, TU Xiang, et al. Pretreatment of dry-spun acrylic fiber manufacturing wastewater by Fenton process: Optimization, kinetics and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 319-326.