

城镇污水厂尾水人工湿地深度处理过程中 DOM 三维荧光光谱特征

杨长明, 汪盟盟, 马锐, 李建华

同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092

摘要 采用三维荧光光谱(3D-EEM)分析研究了两种基质水平潜流人工湿地在深度处理城镇污水处理厂尾水过程中溶解有机物(DOM)组成特征。结果表明, 两种潜流人工湿地对尾水中 COD_{Cr} 和 DOC 的去除率平均分别达到 61.6% 和 70.1%。相比较而言, 陶粒基质湿地对尾水有机物去除效果略优于沸石基质湿地。三维荧光扫描结果显示, 湿地进水中表征出类溶解性有机物, 即色氨酸类芳香族蛋白质(S)、溶解性微生物代谢产物(T)、可见类富里酸(M)、紫外类富里酸物质(A)。经过人工湿地净化处理后, 出水中 4 个峰相对荧光强度均有不同程度的降低, 其中 M 峰和 T 峰的相对荧光强度降低最为明显, 平均分别降低了 16.4% 和 11.7%; 人工湿地出水中腐殖类物质芳香性较弱, 含有的苯环结构有机物较少, 这说明潜流人工湿地对尾水中化学性质较为稳定、难以分解、不易被生物利用的类腐殖质有较好的去除效果。M 峰和 T 峰的荧光强度在沿程上逐渐减小, S 峰随沿程呈现出先增大后减小的趋势。与沸石湿地相比较, 陶粒基质水平潜流人工湿地系统对尾水中 DOM 的特征峰荧光强度削减更为明显。

关键词 城镇污水厂尾水; 潜流人工湿地; 溶解性有机物; 三维荧光光谱

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0708-06

引言

城镇污水处理厂出水即使稳定达到一级 A 排放标准, 但相对于接纳水体来说, 仍是重要的污染源^[1]。城镇污水处理厂尾水中含有大量溶解性有机质(DOM), 其中含有一些难于被生物吸收降解的有毒有害成分有机物, 当直接排入地表水体以后, 会由于被生物氧化进而大量消耗水中的溶解氧(DO), 造成水体恶臭^[2]。同时, 对水生生物也会造成生态毒性, 并危害人体健康^[3]。因此, 有机物的削减是城镇污水处理厂尾水深度处理的重要考核指标之一^[4]。人工湿地作为一种常用的生态处理技术, 具有效率高、投资及能耗低、维护简单的特点, 可以适应低浓度污染物去除要求^[5], 将人工湿地处理系统作为常规生物处理工艺的补充, 能够最大限度地削减接纳水体的污染物负荷^[6]。近年来, 利用人工湿地对尾水深度处理的相关研究已有一些报道, 对尾水中有机物的去除效果往往只是采用传统的表观有机物指标如 COD 等进行评价^[7], 这些指标很难反映人工湿地处理在尾水处理过程中各类溶解有机物组成和含量的变化特征。

三维荧光光谱(3D-EEM)是近年来广泛用于研究 DOM 荧光性质的一种分析技术, 同时也是一种新型的水质分析方

法^[8], 三维光谱图中荧光峰的位置可定性指示荧光物质的类型和性质, 荧光光谱以水中各类有机物的特征荧光强度之和表示水中荧光类有机物的综合含量, 以特征荧光峰中心最大荧光强度作为表征水中某类溶解性有机物含量的指标^[9], 与传统表征有机物含量的水质参数相比, 不仅能反映有机物的浓度, 同时还可以提供有机物组成成分的信息^[10]。但是, 目前关于人工湿地处理城镇污水厂尾水过程中 DOM 的三维荧光特征研究还鲜有报道。本文通过人工湿地小试装置, 采用三维荧光光谱扫描(3D-EEM)技术, 研究了城镇污水处理厂尾水中有机物在两种不同基质潜流人工湿地中的光谱特征变化, 以评价和探讨潜流人工湿地系统对尾水中有机物的去除效果及其可能的机理。

1 实验部分

选择水力负荷较高的水平潜流湿地系统作为研究平台。湿地装置材料采用厚度为 10 mm 的 PVC 硬质塑料板, 尺寸均为长×宽×深=1.55 m×0.4 m×0.8 m。填料填充高度为 0.7 m, 有效水深 0.6 m, 植物栽种密度为 16 株·m⁻²。进水采用穿孔管布水, 经过粒径 30~50 mm 砾石布水区进入湿地填料床。出水经粒径 30~50 mm 砾石收水区进入底部穿

收稿日期: 2011-06-08, 修订日期: 2011-09-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07316-4)和国家科技支撑计划项目(2009BAC62B003)资助

作者简介: 杨长明, 1973 年生, 同济大学环境科学与工程学院副教授 e-mail: cmyang@tongji.edu.cn

孔管,流出湿地系统,试验装置如图1所示。实验装置共2套,分别为陶粒基质(CW-1)和沸石基质湿地系统(CW-2),湿地植物皆为黄菖蒲(*Iris pseudacorus*)。小试装置构建于



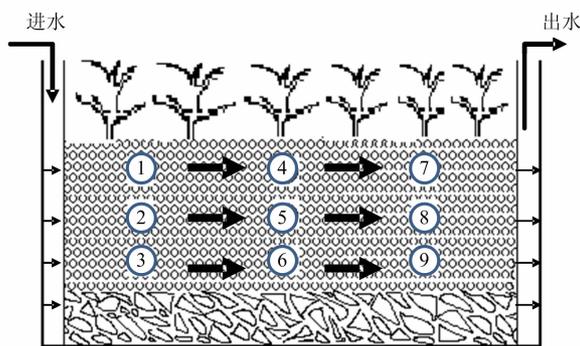
Fig. 1 Subsurface-flow constructed wetland systems and sampling spots location (① indicates sampling location)

实验用水取自上海市崇明县城桥镇污水处理厂的二沉池出水,试验期间(2010年4月—2010年12月)进水主要污染物浓度分别为: COD_{cr} $46.4 \sim 82.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TN $4.51 \sim 11.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TP $0.502 \sim 0.711 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{NH}_3\text{-N}$ $0.716 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其平均C/N比为8.36。由此可以看出,该污水厂尾水除了 COD_{cr} 有超标外,其他各项指标均达到城镇污水厂污水排放一级A标准。

潜流人工湿地系统运行2个月稳定期后,沿程和不同深度各取样点开始采集水样,每月取样1次,并立即带回实验室分析。水样中 COD_{cr} 采用重铬酸钾法测定;水样中溶解性有机碳(DOC)测定:水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤之后,加酸调至 $\text{pH} < 2$,直接上TOC分析仪测定(TOC-VCPN Analyzer,日本岛津);其他常规水质指标测定方法参照《水和废水监测分析方法》^[11]。

DOM三维荧光光谱采用HITACHI F4500型荧光光度计测定,测定之前,用 $0.45 \mu\text{m}$ Whatman GF/F膜过滤进行预处理。考虑到湿地进、出水中DOM较地表水明显要高,水样用去离子水稀释10倍。仪器光源为150 W 氙灯,光电倍增管电压为700 V,激发和发射狭缝宽度均为10 nm。激发波长 λ_{ex} 与发射波长 λ_{em} 扫描范围分别为200~400 nm及

2009年11月,启动初期采用崇明城桥污水处理厂生活污水接种,启动期间间歇运行,日均换水45 L。2010年3月初人工湿地开始正式运行。



250~550 nm,扫描速度为 $12\,000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水平潜流人工湿地对尾水中有机物总体去除效果分析

两种不同类型基质潜流人工湿地系统进出水有机物浓度(以 COD_{cr} 和DOC来表示)以及平均去除率如图2所示。由图2可明显看出,两种基质水平潜流人工湿地对污水厂尾水中有机物均具有较好的深度净化能力,而且随季节变化明显。除试运行阶段(3月份)外,陶粒和沸石基质人工湿地出水 COD 均低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,稳定达到地表IV类水标准,其平均去除率分别为63.0%和60.2%。与 COD_{cr} 类似,陶粒和沸石两种基质潜流人工湿地对尾水中DOC也具有较好的去除效果,其去除率分别达到73.2%和66.9%,人工湿地出水DOC浓度较为稳定,均低于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过比较发现,陶粒基质人工湿地对污水厂尾水中有机物的去除效果总体略高于沸石基质人工湿地,特别是对尾水中DOC的去除作用,陶粒基质人工湿地较沸石基质湿地高出10.6%,这可能与不同基质湿地所蕴含的与有机物降解相关的微生物生物量与群落结构差异有关系^[12]。

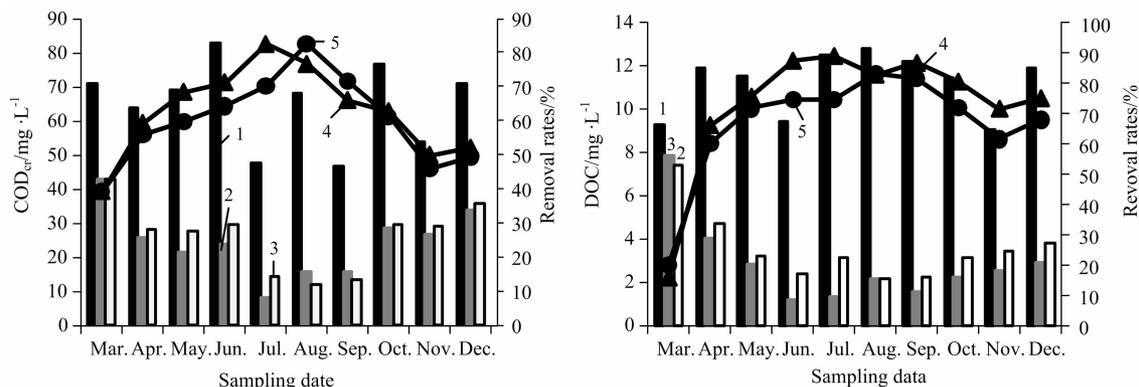


Fig. 2 COD_{cr} and DOC concentrations in influent and effluent of constructed wetland and average removal rates

1: Inflow; 2: Outflow for CW-1; 3: Outflow for CW-2; 4: Removal rates for CW-1; 5: Removal rates for CW-2

2.2 水平潜流人工湿地沿程 DOM 三维荧光图谱特征

水平潜流人工湿地采样点水样中溶解性有机物的 EEMs

图谱见图3所示。在进水中可以分辨出有四个荧光峰出现,分别是可见类富里酸M、紫外类富里酸A、类色氨酸S和类

色氨酸 T。分析 EEMs 数据中四个特征峰的出峰位置及荧光强度变化(表 1)可看出,出水中 M 峰的相对荧光强度分别降低了 19.15% 和 13.58%, S 峰降低了 3.51% 和 2.17%, T 峰降低了 10.67% 和 12.64%, 而 A 峰几乎没有发生变化。M 峰和 T 峰的荧光强度在沿程上逐渐减小, M 峰和 T 峰基本

上全都是在人工湿地的前 1/2 段被削减, S 峰呈现出先增大后减小的趋势。S 峰和 T 峰属于类蛋白质物质, 其中 S 峰为色氨酸类芳香族蛋白质, T 峰为溶解性微生物代谢产物; M 峰和 A 峰属于类腐殖质物质。

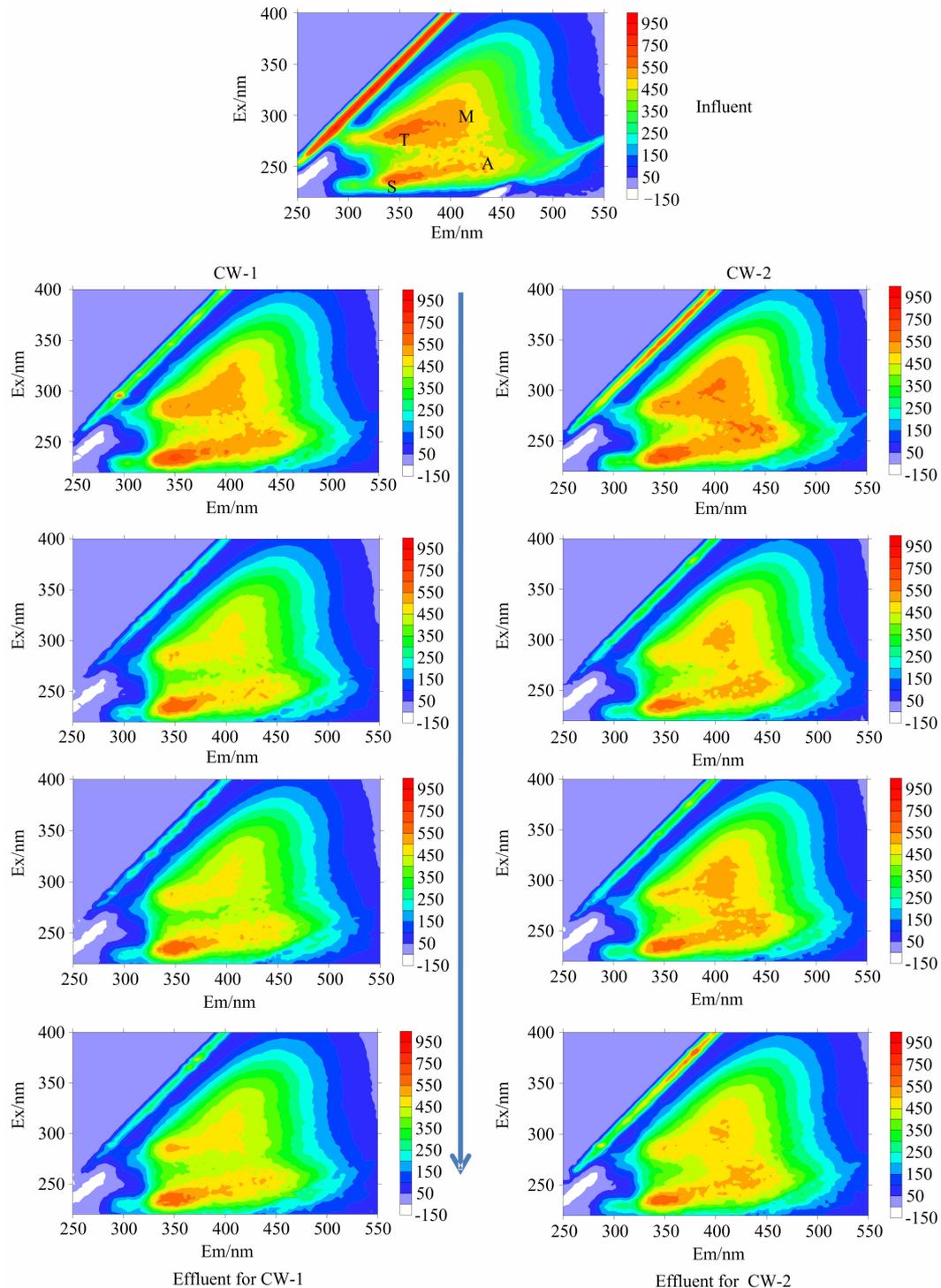


Fig. 3 3D-EEM spectral characteristics of DOM along distance in the subsurface constructed wetland

有研究表明,类蛋白峰能很好的表征水环境的污染状况,一般生活污水或微生物活动强烈的水体都可以表现出极

强的类蛋白荧光^[13],因此可以把 S 和 T 峰的削减视为有机污染物在湿地系统中的分解去除作用。同时可以发现,虽然

T 峰是溶解性的微生物代谢产物,但是还是能够被湿地中的植物、微生物所分解利用, S 峰的荧光强度并没有明显的减小,这可能是因为色氨酸类芳香族蛋白质不能够为湿地中微生物所降解利用。M 峰为可见类富里酸, A 峰为紫外类富里酸物质,都属于类腐殖质物质, M 峰荧光强度的明显降低说

明了潜流人工湿地系统只对类腐殖质中的可见类富里酸具有削减作用。一般来说,类腐殖质物质化学性质较为稳定、难于分解,较难被生物利用^[14],而本研究中人工湿地系统对其却有较好去除作用。

Table 1 EEMs fluorescence peak in influent and effluent of the constructed wetland

湿地类型	沿程样点	类富里酸				类蛋白			
		可见类富里酸 M		紫外类富里酸 A		类色氨酸 S		类色氨酸 T	
		Ex/Em	I	Ex/Em	I	Ex/Em	I	Ex/Em	I
CW-1	进水	301/400	594.8	259/434	528.2	238/350	672.2	280/344	590.3
	1/4	298/398	535.6	250/432	519.5	238/352	713.4	286/348	558
	1/2	307/394	477.1	259/430	522.7	232/342	668.2	286/352	515.6
	3/4	298/390	476.3	256/436	518.3	235/352	644.9	289/346	512.9
	出水	295/394	480.9	256/444	520.9	235/354	648.6	283/344	527.3
CW-2	进水	301/400	594.8	259/434	528.2	238/350	672.2	280/344	590.3
	1/4	298/396	569.9	262/442	604.4	235/352	694.2	289/356	558.3
	1/2	298/394	522.5	253/444	547.1	238/348	643.3	283/346	504.9
	3/4	307/408	530.9	253/436	565.8	238/354	658.3	286/348	529.2
	出水	301/396	514	253/440	533.2	235/352	657.6	286/350	515.7

2.3 水平潜流人工湿地沿程 DOM 三维荧光参数分析

荧光指数(fluorescence index, $f_{450/500}$)可表征 DOM 中腐殖质的来源^[15]。 $f_{450/500}$ 是指激发光波长 Ex 为 370 nm 时, 荧光发射光谱在 450 与 500 nm 处强度比值。McKnight 等^[16]提出, 陆源 DOM 和生物来源 DOM 这两个端源 $f_{450/500}$ 值分别为 1.4 和 1.9。本研究中人工湿地进出水的 $f_{450/500}$ 值分别为 1.84(进水)、1.91(CW-1 出水)、1.81(CW-2 出水)(表 2), 说明湿地水样中的腐殖质主要为生物来源。同时, 荧光指数 $f_{450/500}$ 与富里酸芳香性成负相关, 较高的 $f_{450/500}$ 值揭示了湿地出水中腐殖类物质芳香性较弱, 含有的苯环结构较少。

一些研究认为类蛋白荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比 $r(S, M)$ 一般可以反映水体的污染情况^[17]。 $r(S, M)$ 计算公式为

$$r(S, M) = I_S / I_M$$

其中 I_S 和 I_M 分别为类蛋白荧光强度和可见区类富里酸荧光强度。各点的 $r(S, M)$ 值见表 2。 $r(S, M)$ 值在 1.13~1.40 之间。而研究受污染河流 DOM 的 $r(S, M)$ 一般大于 1.5, 说明湿地进出水的污染程度不高。

紫外类富里酸荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比值 $r(A, M)$ 是一个与有机质结构和成熟度有关的指标, $r(A, M)$ 值受有机质分子的大小、溶液 pH 值等因素影响。 $r(A, M)$ 计算公式为

$$r(A, M) = I_A / I_M$$

其中 F_A 和 F_M 分别为紫外类富里酸荧光强度和可见区类富里酸荧光强度。

$r(A, M)$ 值如果发生变化, 说明在 DOM 中至少含有两种类型的富里酸荧光基团。如果只含有一种基团, 则 $r(A, M)$ 应该为一定值。系统各点 $r(A, M)$ 见表 2, $r(A, M)$ 值发生了变化, 说明系统进出水 DOM 中不止含有一种富里酸荧光基团。

腐殖化指数(HIX)可以用于估算有机质的腐殖化程度或成熟度, HIX 是 H/L 的比值, 定义为波长 254 nm 激发下, 发射波长在 435~480 nm(H)与 300~345 nm(L)波段内的荧光强度平均值的比率。湿地中各点的 HIX 见表 2, 可见 HIX 值均小于 4, 说明人工湿地进出水腐殖化程度都较低, 湿地中的有机物有可能来自于微生物的生命活动和死亡分解。

Table 2 EEMs parameters along distance in the constructed wetland

Fluorescence parameters	Wetland types	Influent	Distance from the wetland front			Effluent
			1/4	1/2	3/4	
$f_{450/500}$	CW-1	1.84	1.89	1.91	1.91	1.91
	CW-2	1.84	1.81	1.74	1.79	1.81
$r(S, M)$	CW-1	1.13	1.33	1.40	1.35	1.35
	CW-2	1.13	1.21	1.23	1.24	1.28
$r(A, M)$	CW-1	0.89	0.97	1.10	1.09	1.08
	CW-2	0.89	1.06	1.05	1.07	1.04
HIX	CW-1	1.67	2.18	2.14	2.07	2.19
	CW-2	1.67	2.36	2.50	2.47	2.38

3 结 论

(1) 本研究所构建的两种基质水平潜流人工湿地对城镇污水厂尾水中有机物具有较好的深度净化作用, 对尾水中 DOC 和 COD_{cr} 的去除率分别达到 61.6% 和 70.1%, 且存在明显的季节变化, 说明水平潜流人工湿地对尾水中有机物的去除效率与温度关系密切。陶粒基质潜流人工湿地对 DOC 的去除率要明显优于沸石基质潜流人工湿地。

(2) 湿地进水中表征出 4 类溶解性有机物, 色氨酸类芳香族蛋白质 S、溶解性微生物代谢产物 T、可见类富里酸 M、

紫外类富里酸物质 A。经过人工湿地净化处理后, 出水中 M 峰、S 峰、T 峰的相对荧光强度都有不同程度的降低, A 峰几乎没有发生变化; 人工湿地进出水腐殖化程度都较低, 湿地中的有机物有可能来自于微生物的生命活动和死亡分解。

(3) 通过对 DOM 三维荧光参数分析表明, 潜流人工湿地出水荧光指数 $f_{450/500}$ 值分别为 1.91 和 1.81, 说明湿地出水中的腐殖质以(微)生物来源为主。人工湿地出水腐殖化系数均低于 4, 说明人工湿地出水腐殖化程度都较低, 湿地中的有机物有可能来自于微生物的生命活动和死亡分解。人工湿地出水中腐殖类物质芳香性较弱, 含有的苯环结构有机物较少。

References

- [1] PAN Jie, BAO Jian-guo, JIN Meng-gui, et al(潘 洁, 鲍建国, 靳孟贵, 等). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2011, 35(5): 140.
- [2] Angéline B, Pedro A I, Renato A. Q. Science of the Total Environment, 2009, 407(17): 4965.
- [3] Reungoat J, Escher B I, Macova M, et al. Water Research, 2011, 45(9): 2751.
- [4] SHAO Yong-yi(邵永怡). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2009, (5): 94.
- [5] Jos T V, Arthur F M. Ecological Engineering, 1999, 12(1-2): 5.
- [6] Song H L, Nakano K, Taniguchi T, et al. Bioresource Technology, 2009, 100: 2945.
- [7] Maria H V, Ricardo S C, Javier M V, et al. Chemosphere, 2010, 81: 651.
- [8] Sazawa K, Tachi M, Wakimoto T, et al. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2011, 8: 1655.
- [9] Mostofa K, Yoshioka T, Konohira E, et al. Limnology, 2005, 6: 101.
- [10] YANG Chang-ming, MA Rui, Miyuki Yamashiro, et al(杨长明, 马 锐, 山城幸, 等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2010, 30(9): 1804.
- [11] Department of Environment Protection of China(国家环保总局). Beijing: Chinese Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002.
- [12] Salomo S, Muench C, Roeske I. Water Research, 2009, 43(18): 4569.
- [13] Liu T, Chen Z L, Yu W Z, et al. Water Research, 2011, 45: 2111.
- [14] Yoshioka T, Mostofa K, Konohira E, et al. Limnology, 2007, 8: 29.
- [15] Tedetti M, Cuét P, Guigue C, et al. Science of the Total Environment, 2010, 409(11): 2198.
- [16] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Limnology and Oceanography, 2001, 46(1): 38.
- [17] Yamashita Y, Scinto L J, Maie N, et al. Ecosystems, 2010, 13(7): 1006.

Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectra Characteristics of DOM in a Subsurface Constructed Wetland for Advanced Treatment of Municipal Sewage Plant Effluent

YANG Chang-ming, WANG Meng-meng, MA Rui, LI Jian-hua

College of Environmental Science and Engineering, Key Laboratory of Yangtze Water Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract Composition and dynamics of dissolved organic matter (DOM) were analyzed in a horizontal subsurface constructed wetland for advanced treatment of municipal sewage plant effluent using three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM). The results indicate that the two subsurface constructed wetlands performed excellent purification of organic substances, and the removal rates of COD_{cr} and DOC were 61.6% and 70.1%, respectively. The constructed wetland system filled with ceramsite showed slightly greater removal efficiency of organic substance than that with zeolite substrate. Four different types of peaks such as aromatic protein-like compounds (S), soluble microbial byproducts (T), fulvic acid-like compounds, visible fulvic-like (M) and UV fulvic-like compounds (A) were found in DOM from inflow and outflow of the

the subsurface wetlands based on the three-dimensional fluorescence spectroscopy analysis. The fluorescence intensity of the four peaks was significantly decreased in the effluent after purification by the subsurface constructed wetlands. Especially, the visible fulvic-like compounds and soluble microbial byproducts were effectively removed from the sewage plant effluent by the subsurface constructed wetland with fluorescence intensity reduction percentages of 16.4% and 11.7%. Aromatic structures of humic-like compounds were weakened and organic compounds with benzene rings were decreased in the outflow of the subsurface constructed wetland. This indicates that the subsurface constructed wetlands can decompose the chemically stable and biorefractory humic-like compounds. The fluorescence intensity of M and T peaks decreased along distance, while the fluorescence intensity of S peaks firstly increased, then decreased along the distance of the subsurface constructed wetlands. As compared to zeolite substrate constructed wetland system, the constructed wetland system filled with ceramsite was more effective to reduce the fluorescence intensity of characterized peaks of DOM from the sewage plant effluent.

Keywords Sewage plant effluent; Subsurface constructed wetland; Dissolved organic matter (DOM); Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM)

(Received Jun. 8, 2011; accepted Sep. 15, 2011)