

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0554

金乌吉斯古楞, 薛爽, 王智, 等. 2014. 城市污水处理过程中溶解性有机物及荧光物质的变化规律[J]. 环境科学学报, 34(9): 2298-2305

Jin Wujisiguleng, Xue S, Wang Z, et al. 2014. Changes of dissolved organic matter and fluorescent materials in municipal sewage treatment processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(9): 2298-2305

城市污水处理过程中溶解性有机物及荧光物质的变化规律

金乌吉斯古楞¹, 薛爽^{1,*}, 王智^{1,2}, 王俭¹, 张朝红¹, 王杰¹, 文杨¹

1. 辽宁大学 环境学院, 沈阳 110036

2. 沈阳市环境技术评估中心, 沈阳 110014

收稿日期: 2013-11-25 修回日期: 2013-12-23 录用日期: 2013-12-23

摘要:以锦州市 W 污水处理厂为研究对象, 利用三维荧光光谱分析技术和荧光区域积分(FRI)方法考察了城市污水处理过程中溶解性有机物及荧光物质的去除状况. 利用 XAD 树脂将 DOM 分为 5 个部分: 疏水性有机酸(HPO-A)、疏水性中性有机物(HPO-N)、过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(TPI-N)和亲水性有机物(HPI). 结果表明, HPO-A 和 HPI 是该污水处理厂进水中的主要 DOM 组分, 并且 DOM 中的荧光物质主要为类芳香族蛋白质荧光物质和类富里酸荧光物质. 在该污水处理厂内, 生物降解作用是 TPI-A 和 HPI 的主要去除机制, HPO-N 和 TPI-N 主要是由深度处理工艺(絮凝-沉淀-过滤)去除的, 生物处理工艺和深度处理工艺对 HPO-A 的去除能力接近, 而生物处理工艺和深度处理工艺对 TPI-N 的去除效果均较差. 生物处理工艺对 HPO-A、TPI-A 和 HPI 中的荧光物质有较强的去除能力, 而对 HPO-N 和 TPI-N 中荧光物质的去除效果较差. 深度处理工艺能够有效去除 HPO-A 和 HPO-N 中的荧光物质, 而对 TPI-A、TPI-N 和 HPI 中的荧光物质无明显去除作用.

关键词:城市污水处理; 溶解性有机物; 三维荧光光谱; 荧光区域积分(FRI); 分级

文章编号: 0253-2468(2014)09-2298-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Changes of dissolved organic matter and fluorescent materials in municipal sewage treatment processes

JIN Wujisiguleng¹, XUE Shuang^{1,*}, WANG Zhi^{1,2}, WANG Jian¹, ZHANG Zhaohong¹, WANG Jie¹, WEN Yang¹

1. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036

2. The Environment Technology Assessment Center of Shenyang, Shenyang 110014

Received 25 November 2013; received in revised form 23 December 2013; accepted 23 December 2013

Abstract: The removals of dissolved organic matter and fluorescent materials in wastewater treatment processes of the W wastewater treatment plant (WWTP) in Jinzhou were investigated, by means of three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and fluorescence regional integration (FRI). DOM was fractionated using XAD resins into five fractions: hydrophobic acid (HPO-A), hydrophobic neutral (HPO-N), transphilic acid (TPI-A), transphilic neutral (TPI-N) and hydrophilic fraction (HPI). The results showed that HPO-A and HPI were major DOM fractions, and aromatic protein- and fulvic acid-like fluorophores dominated in fluorescent materials, in the influent of WWTP. Biodegradation was the dominating mechanism for the reductions of TPI-A and HPI, while advanced treatment processes (flocculation-sedimentation-filtration) were the primary removal mechanism for HPO-N and TPI-N, in WWTP. The reductions of HPO-A by biological and advanced treatment processes were close. On the other hand, the removals of TPI-N by biological and advanced treatment processes were insignificant. The removals of fluorescent materials in HPO-A, TPI-A and HPI by biological treatment processes were significant, whereas those in HPO-N and TPI-N were poor. The fluorescent materials in HPO-A and HPO-N were

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21107039); 辽宁省教育厅项目(No. L2011002, No. L2012006); 辽宁省科学技术计划项目(No. 2011230009); 辽宁省自然科学基金(No. 201202091)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21107039), the Science and Technology Research Program of Educational Committee of Liaoning Province (No. L2011002, L2012006), the Planned Science and Technology Project of Liaoning Province (No. 2011230009) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 201202091)

作者简介: 金乌吉斯古楞(1986—), 女, E-mail: ldxslw666@126.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: xueshuang666@sina.com

Biography: JIN Wujisiguleng (1986—), female, E-mail: ldxslw666@126.com; * **Corresponding author**, E-mail: xueshuang666@sina.com

effectively removed by advanced treatment processes, while advanced treatment processes seemed to be ineffective in removing those in TPI-A, TPI-N and HPI.

Keywords: municipal sewage treatment; dissolved organic matter; three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy; fluorescence regional integration (FRI); fractionation

1 引言 (Introduction)

溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 影响着水处理工艺的许多方面, 并且还是在加氯消毒过程中形成消毒副产物的主要前体物, 近 30 年来逐渐成为环境水质学和水处理工艺研究的重点和难点 (魏群山等, 2010; Coble, 1996). DOM 的组成非常复杂 (吴志皓等, 2005; 刘阳春等, 2003), 长期以来一直缺乏恰当的方法对其进行完全的逐一分析. 近年发展起来的 XAD 树脂吸附分级法为研究有机物不同组分的特性提供了一种有效手段 (Leenheer *et al.*, 2003). 与传统化学分析、电化学分析和色谱分析等技术相比 (Wu *et al.*, 2006), 荧光光谱技术具有灵敏度高、选择性好、且不破坏样品结构的优点 (Lakowica, 1999; Kuijt *et al.*, 2001; Patra *et al.*, 2002), 已被广泛用于垃圾渗滤液 (Huo *et al.*, 2008)、河流 (Marhaba *et al.*, 2000; Murphy *et al.*, 2008)、城市污水 (Chen *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2008) 等不同水体中 DOM 的研究. 荧光区域积分

(Fluorescence Regional Integration, FRI) 法是一种结合荧光图谱中不同激发-发射波长区域下的体积定量分析法, 该方法被广泛应用于定量分析荧光图谱及确定 DOM 的结构和组成研究中 (王丽君等, 2013). 因此, 本研究利用树脂吸附分级法, 以锦州市 W 污水处理厂为研究对象, 进行不同处理单元污水中 DOM 的分级分离, 并采用 FRI 法分析城市污水处理过程中 DOM 组分中荧光物质的去除状况.

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 样品采集

以锦州市 W 污水处理厂为研究对象, 该污水处理厂主要接受生活污水. W 污水处理厂采用曝气生物处理工艺和 A²/O 生物处理工艺 (曝气阶段采用氧化沟形式) 作为二级生物处理, 两种生物处理工艺的出水分别经过深度处理 (折板絮凝池、斜管沉淀池和 V 型滤池) 后混合, 再经加氯消毒后排放. W 污水处理厂工艺流程及采样点设置如图 1 所示, 在各采样点所采集水样的水质参数如表 1 所示.

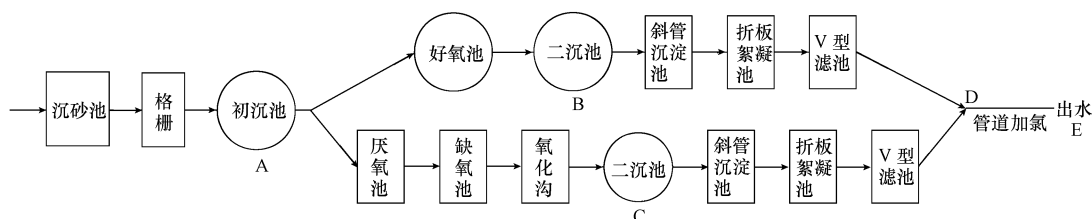


图 1 锦州市 W 污水处理厂处理工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of the W wastewater treatment plant in Jinzhou

表 1 各采样点水样的水质参数

Table 1 Water quality parameters for samples collected from each sampling site

采样点	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	碱度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	UV ₂₅₄ / m^{-1}
A	1241	7.3	461.7	9.5	17.1	12.8
B	1341	7.2	185.2	2.0	12.0	12.3
C	1204	7.3	219.0	1.7	10.9	14.8
D	1276	7.2	192.7	1.9	9.6	11.6
E	1260	7.2	200.2	2.4	8.4	13.0

注: 碱度以 CaCO_3 计.

2.2 DOM 的分级分离方法

水样经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 依次通过串联

的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱, 按其在不同树脂上的吸附特性将其分为疏水性有机酸 (HPO-A)、疏水性

中性有机物(HPO-N)、过渡亲水性有机酸(TPI-A)、过渡亲水性中性有机物(TPI-N)和亲水性有机物(HPI)等5种组分(Aiken *et al.*, 1992).

2.3 分析方法

水样 DOC 采用 TOC-5000 型总有机碳分析仪(日本 Shimadzu 公司)测定.三维荧光光谱用 CARY Eclipse 荧光分光光度计(美国 Varian 公司)测定,测定荧光光谱时,将 DOM 各组分稀释至 DOC 为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节水样 pH 为 7,样品装入 1 cm 石英荧光样品池.激发和发射狭缝宽度均为 5 nm,扫描速度为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,三维荧光光谱图的激发波长扫描范围为 220~450 nm,发射波长扫描范围为 280~550 nm,扫描间隔为 1 nm.本研究中所有水样的荧光光谱均用蒸馏水进行空白校正,并采用 FRI 法进行分析(Chen *et al.*, 2003).

FRI 分析法是一种将三维荧光光谱图分为 5 个独立区域的定量分析方法,它利用全部激发、发射波长范围内的荧光强度对样品的荧光性质进行分析.根据 Chen 等(2003)的研究,这 5 个荧光区域分别为: I 区($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 220 \sim 250 \text{ nm}/280 \sim 330 \text{ nm}$,类芳香族蛋白质荧光 I)、II 区($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 220 \sim 250 \text{ nm}/330 \sim 380 \text{ nm}$,类芳香族蛋白质荧光 II)、III 区($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 220 \sim 250 \text{ nm}/380 \sim 480 \text{ nm}$,类富里酸物质荧光)、IV 区($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 250 \sim 280 \text{ nm}/290 \sim 380 \text{ nm}$,类溶解性微生物代谢产物荧光)和 V 区($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 250 \text{ nm}/380 \sim 480 \text{ nm}$,类腐殖酸物质荧光).荧光光谱各出峰区域与有机物性质对应关系如图 2 所示.

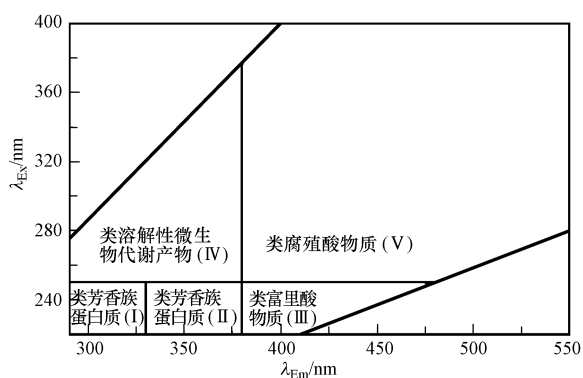


图 2 荧光光谱各出峰区域与有机物性质对应关系

Fig.2 Correspondence between the region of each fluorescence peak and properties of organic matter in fluorescence spectra

FRI 分析法通过计算特定区域标准体积($\Phi_{i,n}$)量化三维荧光光谱图,其中, $\Phi_{i,n}$ ($\text{AU} \cdot \text{nm}^2$)表示 i

区域内的累计荧光强度,可反映出对应这一区域的具有相似荧光性质的荧光物质的相对含量, $\Phi_{T,n}$ 表示整体积分区域的累计荧光强度. $\Phi_{i,n}$ 和 $\Phi_{T,n}$ 由以下公式进行计算:

$$\Phi_{i,n} = \text{MF}_i \int I(\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}) d\lambda_{\text{Ex}} d\lambda_{\text{Em}}$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n}$$

式中, I 为激发-发射波长($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$)对应的荧光强度(AU); MF_i 为区域系数,其值等于某一积分区域占整体积分区域面积比例的倒数.

为消除瑞利散射对水样 DOM 荧光的影响,将发射波长等于 1 倍和 2 倍激发波长处及其邻近($\pm 20 \text{ nm}$)的区域,以及发射波长小于激发波长的区域和发射波长大于 2 倍激发波长的区域内的结果置零(肖雪等,2010),并在计算 MF_i 时,将这些区域去除(Xue *et al.*, 2013).本研究中的 FRI 参数值如表 2 所示.

表 2 本研究中的 FRI 参数值

荧光区域	每个区域所含数据个数	荧光区域面积/ nm^2	各区所占比例	MF_i
I 区	287	1435	0.04	23.83
II 区	350	1750	0.05	19.54
III 区	413	2065	0.06	16.56
IV 区	964	4820	0.14	7.09
V 区	4825	24125	0.71	1.42
总计	6839	34195	—	—

3 结果及讨论(Results and discussion)

3.1 城市污水处理过程中 DOM 和 5 种组分的变化规律

由图 3 可知,初沉池水样经曝气生物处理后 DOC 去除率为 30.5%,经 A^2/O 生物处理后 DOC 去除率为 36.3%,表明就 DOM 的去除效果而言, A^2/O 生物处理工艺优于曝气生物处理工艺.这是因为在曝气生物处理中仅有好氧生物的降解作用,而在 A^2/O 生物处理中兼有好氧和厌氧生物的降解作用.经生物处理和深度处理(D 水样)后,DOC 降低 44.0%.经加氯消毒后,DOC 又下降了 6.9%,这表明深度处理和加氯消毒也对 DOM 具有一定的去除效果.

如图 3 所示,A 水样中 HPO-A、HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 的 DOC 分别为 6.22、1.51、2.64、1.32 和 $7.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,E 水样中这 5 种组分的 DOC 分别为

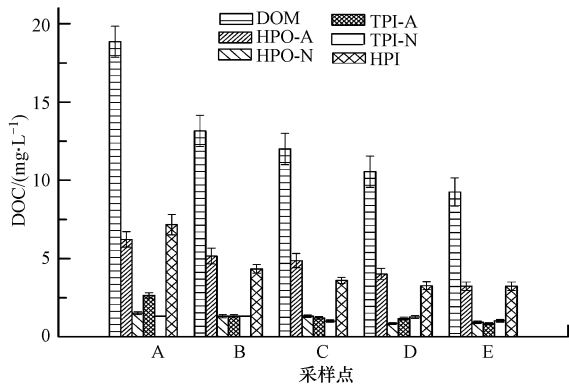


图3 各采样点水样中的 DOM 和 5 种组分的 DOC

Fig.3 DOC for DOM and five fractions in water samples collected from each sampling site

3.24、0.93、0.83、1.02 和 3.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.由此可知,该污水处理厂的污水处理工艺对 DOM 组分的去除率排序为 TPI-A (68.6%) > HPI (54.8%) > HPO-A (47.9%) > HPO-N (38.4%) > TPI-N (22.7%).经曝气生物处理后, HPO-A、HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 分别被去除 17.0%、12.6%、47.0%、0.3% 和 39.4%, 经 A²/O 生物处理后,这 5 种组分的 DOC 分别降低 21.7%、12.6%、54.5%、14.2% 和 49.7%.这些数据说明,生物处理工艺对中性组分(HPO-N 和 TPI-N)的去除效果较差,尤其是 TPI-N 经曝气生物处理和 A²/O 生物处理后,其 DOC 值几乎不变.另一方面,生物处理工艺能够有效去除 TPI-A 和 HPI,这可能是由于 TPI-A 和 HPI 主要包括一些如氨基酸、蛋白质和多聚糖等相对分子质量较低的有机物,这类物质易于被生物降解 (Raucht *et al.*, 2006; Fox *et al.*, 2006).与曝气生物处理工艺相比, A²/O 生物处理工艺对 HPO-A、TPI-A 和 HPI 的去除率仅提高了 4.7%~10.3%.此外,曝气生物处理工艺和 A²/O 生物处理工艺对 HPO-N 的去除效果几乎相同,这说明好氧生物处理作用是这 4 种组分的主要生物去除机制.经生物处理和深度处理后, HPO-A、HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 的 DOC 分别降低了 35.5%、44.4%、56.1%、3.8% 和 54.3%,表明深度处理对于这 5 种组分中的生物难降解部分均有去除作用,尤其是对 HPO-N 的去除效果尤为突出.虽然同为中性组分,但深度处理工艺对 HPO-N 的去除效果显著优于其对 TPI-N 的去除效果,这可能是由于 HPO-N 的疏水性和高分子量所致 (Aiken *et al.*, 1992; Maurice *et al.*, 2002).加氯消毒后,除 HPO-N 的 DOC 值增加(10.7%)外,其他组分的 DOC 值都降低(0.9%~

19.2%),其中, HPO-A 的降低量最多,这一实验结果和前人 (Singer, 1999) 的结论基本一致; HPO-A 与氯反应的能力比其它 DOM 组分强.以上实验结果表明,在该污水处理厂内,生物降解作用是 TPI-A 和 HPI 的主要去除机制, HPO-N 主要是由深度处理工艺(絮凝-沉淀-过滤)去除的,生物处理工艺和深度处理工艺对 HPO-A 的去除能力接近,而生物处理工艺和深度处理工艺对 TPI-N 的去除效果均较差.

如图 4 所示,在 A 点水样中, HPO-A 和 HPI 的 DOC 在 DOM 的 DOC 中的含量最高,均高于 30%,并且二者之和高于 70%.而 HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 的 DOC 含量较低,均低于 15%.这说明 HPO-A 和 HPI 是该污水处理厂进水中的主要 DOM 组分.此外,在污水处理过程中,各 DOM 组分的 DOC 百分含量无明显变化.

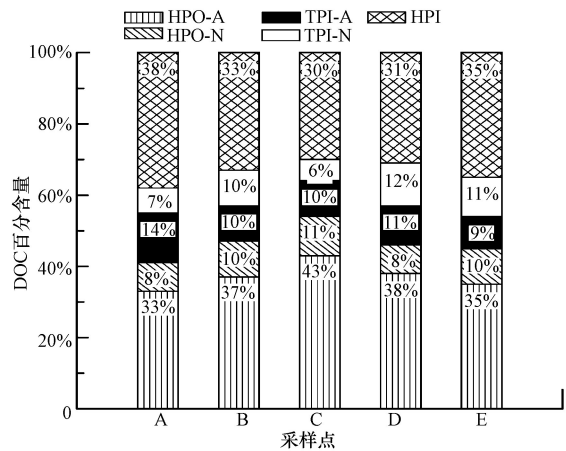


图4 各采样点水样中 5 种 DOM 组分的 DOC 分布

Fig.4 Distribution of DOC among five DOM fractions in water samples collected from each sampling site

3.2 该污水厂污水处理过程中荧光物质的变化规律

污水处理厂各采样点水样中 5 种 DOM 组分的三维荧光光谱如图 5 所示.由于测定荧光光谱时,每个 DOM 组分水样均被稀释至 DOC 为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,因此,图 6 中的 $\Phi_{i,n}$ 和 $\Phi_{T,n}$ 均为将利用 FRI 法计算出的荧光强度乘以水样 DOC 后所得的数值,该数值可反映荧光物质含量的多少.本研究中将 $\Phi_{I,n}$ 和 $\Phi_{II,n}$ 相加,统一表示类芳香族蛋白质荧光区域内的累计荧光强度,以 $\Phi_{I+II,n}$ 表示.

由图 6e 可知,该污水处理厂的污水处理工艺对 DOM 组分中荧光物质的去除率可排序为 TPI-A (70.9%) > HPO-A (69.7%), TPI-N (69.7%) > HPI (57.9%) > HPO-N (28.5%).初沉池水样经曝

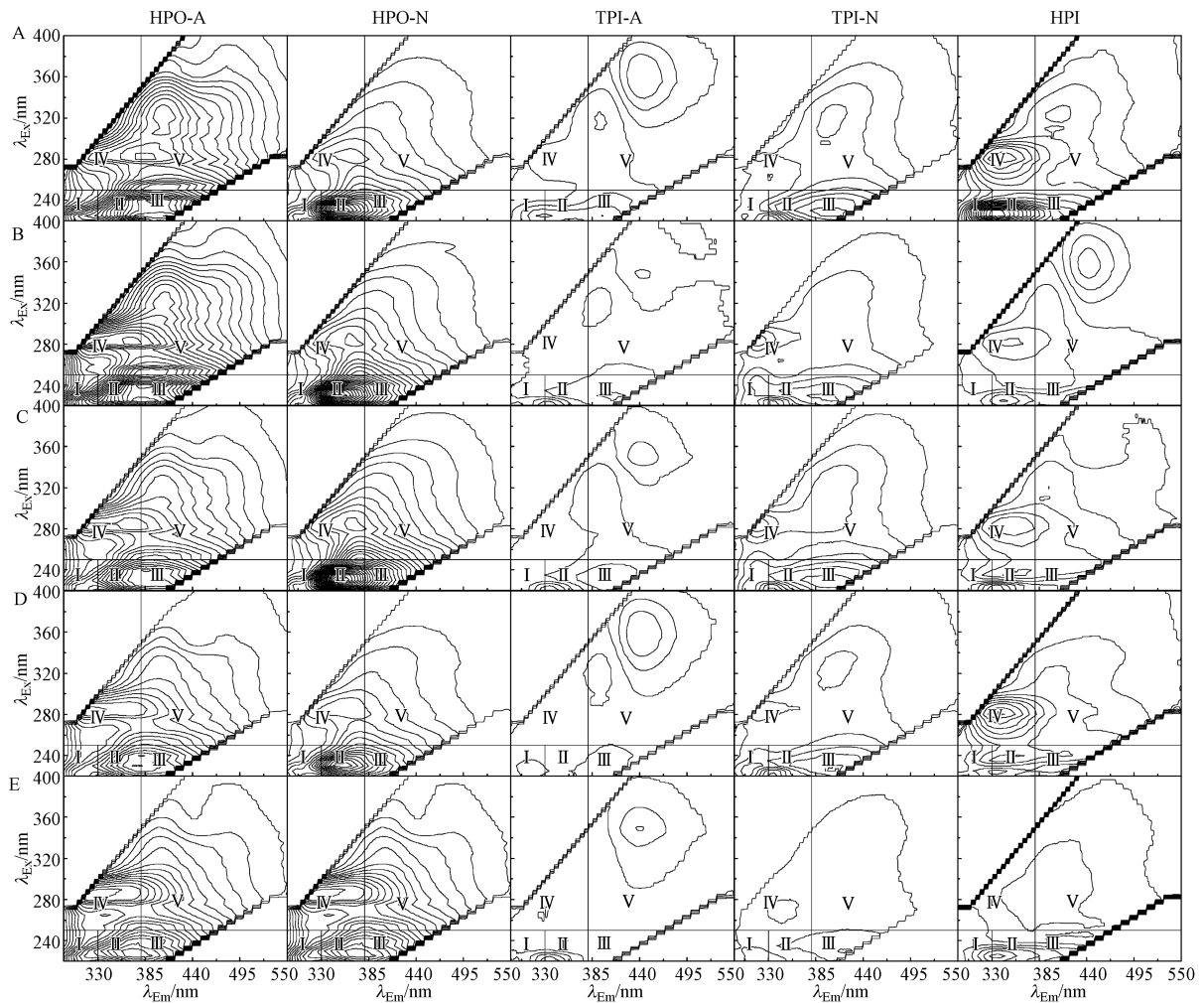


图5 各采样点水样中5种DOM组分的三维荧光光谱图

Fig.5 Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectra for five DOM fractions in water samples collected from each sampling site

气生物处理后, HPO-A、HPO-N、TPI-A、TPI-N 和 HPI 的 $\Phi_{T,n}$ 分别降低了 28.0%、-6.6% (增加 6.6%)、60.3%、13.4% 和 60.0%。经 A^2/O 生物处理后, 这 5 种组分的 $\Phi_{T,n}$ 分别降低 62.2%、-18.6%、60.3%、5.0% 和 75.3%。由以上数据可以看出, 生物处理工艺能够有效去除 HPO-A、TPI-A 和 HPI 中的荧光物质, 而对 HPO-N 和 TPI-N 中荧光物质的去除效果较差。两种生物处理工艺对 TPI-A 的 $\Phi_{T,n}$ 去除率相同, 对 HPI 的去除率接近, 表明好氧生物处理是 TPI-A 和 HPI 中荧光物质的主要去除机制。另一方面, A^2/O 生物处理工艺对 HPO-A 的 $\Phi_{T,n}$ 去除率显著高于曝气生物处理工艺, 说明 HPO-A 中荧光物质主要由厌氧生物降解作用去除。曝气生物处理工艺和 A^2/O 生物处理工艺对 HPO-A、TPI-A 和 HPI 的 DOC 去除率都低于其 $\Phi_{T,n}$ 去除率, 这说明生物处理工艺对 HPO-A、TPI-A 和 HPI 中荧光物质的去除

能力强于非荧光物质。经生物处理工艺后, HPO-N 的 $\Phi_{T,n}$ 值增加, 但其 DOC 值降低, 表明在生物处理过程中, HPO-N 的含量降低, 而荧光性增强。经生物处理和深度处理后, HPO-A 和 HPO-N 的 $\Phi_{T,n}$ 降低率分别为 70.6% 和 57.8%, 高于生物处理工艺对其 $\Phi_{T,n}$ 的去除率。TPI-A 和 HPI 的 $\Phi_{T,n}$ 降低率分别为 64.3% 和 66.1%, 与生物处理工艺的去除率接近。TPI-N 的 $\Phi_{T,n}$ 降低率为 -5%, 低于生物处理工艺对其 $\Phi_{T,n}$ 的去除率。由此可知, 深度处理对 HPO-A 和 HPO-N 中的荧光物质有较强的去除能力, 而对 TPI-A、TPI-N 和 HPI 中的荧光物质无明显去除作用。加氯消毒后, HPO-A 和 HPI 的 $\Phi_{T,n}$ 分别增加了 2.7% 和 24.1%, 而其 DOC 值在加氯后降低, 这可能是因为在加氯消毒过程中氯与 HPO-A 和 HPI 反应产生了新的荧光物质。HPO-N、TPI-A 和 TPI-N 在加氯消毒后 $\Phi_{T,n}$ 的变化与其 DOC 的变化一致。

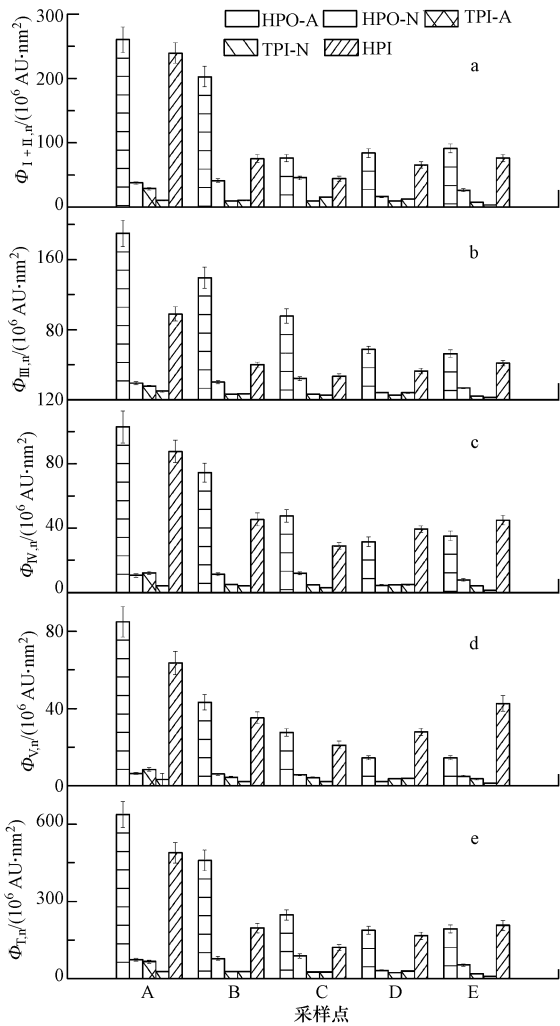


图 6 各采样点水样中 5 种 DOM 组分的 $\Phi_{I+II,n}$ (a), $\Phi_{III,n}$ (b), $\Phi_{IV,n}$ (c), $\Phi_{V,n}$ (d) 和 $\Phi_{T,n}$ (e) values for five DOM fractions in water samples collected from each sampling site

由图 6a~d 可知, HPO-A 中 4 类荧光物质(类芳香族蛋白质荧光物质、类富里酸荧光物质、类溶解性微生物代谢产物荧光物质和类腐殖酸荧光物质)经曝气生物处理后其去除率均低于 50.0%, A²/O 生物处理工艺对 HPO-A 中 4 类荧光物质的去除率却均高于 50%. 曝气生物处理工艺和 A²/O 生物处理工艺对 TPI-A 和 HPI 中 4 类荧光物质的去除率均在 50.0% 以上, 而对 TPI-N 中 4 类荧光物质的去除率均低于 5.0%. 经过生物处理后, HPO-N 中 4 类荧光物质的含量都增加. 经生物处理和深度处理后, HPO-A、TPI-A 和 TPI-N 中 4 类荧光物质的去除率均在 60% 以上, HPI 中的 4 类荧光物质的去除率为 33.1%~68.2%, HPO-N 中的 4 类荧光物质的去除率

较低, 介于 20%~30% 之间. 由此可见, TPI-A 和 HPI 中的 4 类荧光物质主要是由生物降解作用去除的, 而 HPO-N 和 TPI-N 中的 4 类荧光物质主要是由深度处理工艺去除的. 加氯消毒后, TPI-A 和 TPI-N 中的 4 类荧光物质含量均降低, 降低量分别为 1.4%~24.8% 和 66.6%~75.0%, 而 HPO-A、HPO-N 和 HPI 中的 4 类荧光物质含量均升高.

如图 7a 所示, 初沉池水样经生物处理、深度处

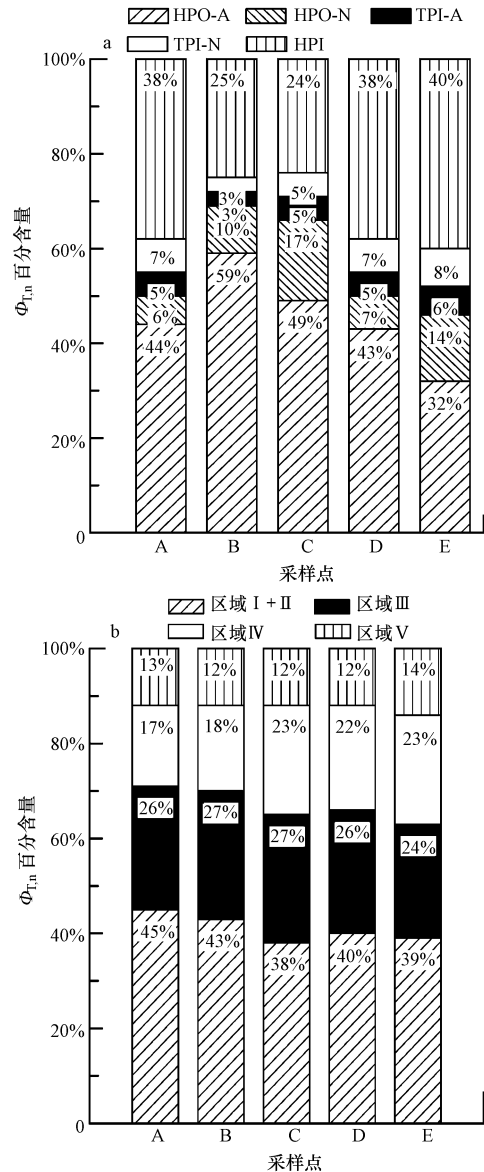


图 7 各采样点水样中 5 种 DOM 组分 (a) 和 DOM 的 4 个荧光区域 ($\Phi_{I+II,n}$, $\Phi_{III,n}$, $\Phi_{IV,n}$, and $\Phi_{V,n}$) (b) 的 $\Phi_{T,n}$ 分布

Fig.7 Distribution of $\Phi_{T,n}$ among five DOM fractions (a) and among four fluorescence regions ($\Phi_{I+II,n}$, $\Phi_{III,n}$, $\Phi_{IV,n}$, and $\Phi_{V,n}$) of DOM (b) in water samples collected from each sampling site

理和加氯消毒后,荧光强度分布情况无明显变化,除了 E 水样,其余水样中 HPO-A 的 $\Phi_{T,n}$ 值均高于其它 4 种组分. A~E 水样中, HPO-A 和 HPI 的 $\Phi_{T,n}$ 之和高于 DOM 的 $\Phi_{T,n}$ 值(5 种组分的 $\Phi_{T,n}$ 之和)的 70%, 而 TPI-A 的 $\Phi_{T,n}$ 均为最低值. 这说明 DOM 中的荧光物质主要集中在 HPO-A 和 HPI 中, 而 TPI-A 中的荧光物质最少.

由图 7b 可知, 该污水处理厂进水(A 水样) DOM 中的荧光物质主要为类芳香族蛋白质荧光物质和类富里酸荧光物质, 二者含量之和达 DOM 中总荧光物质的 70% 左右, 其次为类溶解性微生物代谢产物荧光物质, 类腐殖酸荧光物质的相对含量最少, 这与郝瑞霞等(2007)的研究结果相符. 由于生物降解作用对蛋白质类有机物有显著的去作用(高连敬等, 2012; 姚璐璐等, 2013), 因此, 经过生物处理后, 类芳香族蛋白质荧光物质的相对含量降低, 而类溶解性微生物代谢产物荧光物质的相对含量增加. 经生物处理、深度处理和加氯消毒过程, 类腐殖酸荧光物质的相对含量一直较低, 且基本不变.

4 结论(Conclusions)

1) HPO-A 和 HPI 是锦州市 W 污水处理厂进水中的主要 DOM 组分, 二者之和高于 70%. DOM 中的荧光物质主要为类芳香族蛋白质荧光物质和类富里酸荧光物质.

2) 该污水处理厂的污水处理工艺对 DOM 组分的去除率可排序为: TPI-A (68.6%) > HPI (54.8%) > HPO-A (47.9%) > HPO-N (38.4%) > TPI-N (22.7%). 生物降解作用是 TPI-A 和 HPI 的主要去除机制, HPO-N 和 TPI-N 主要是由深度处理工艺(絮凝-沉淀-过滤)去除的, 而生物处理工艺和深度处理工艺对 HPO-A 的去除能力接近.

3) 该污水处理厂的污水处理工艺对 DOM 组分中荧光物质的去除率可排序为: TPI-A (70.9%) > HPO-A (69.7%), TPI-N (69.7%) > HPI (57.9%) > HPO-N (28.5%). 生物处理工艺对 HPO-A、TPI-A 和 HPI 中的荧光物质有较强的去除能力, 而对 HPO-N 和 TPI-N 中荧光物质的去除效果较差. 深度处理工艺能够有效去除 HPO-A 和 HPO-N 中的荧光物质, 而对 TPI-A、TPI-N 和 HPI 中的荧光物质无明显去除作用.

责任作者简介: 薛爽, 女, 副教授, 主要研究方向为废水再生回用. E-mail: xueshuang666@sina.com.cn.

参考文献(References):

- Aiken G L, Mcknightdm, Thorn K A, *et al.* 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins [J]. *Org Geochem*, 18(4): 567-573
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 37(24): 5701-5710
- Coble P G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 51(4): 325-346
- Fox P, Aboshanp W, Alsamadi B. 2005. Analysis of soils to demonstrate sustained organic carbon removal during soil aquifer treatment [J]. *Journal of Environmental Quality*, 34(1): 156-163
- 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 2012. 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*, 38(10): 51-56
- 郝瑞霞, 曹可心, 邓亦文, 等. 2007. 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*, 26(6): 789-792
- Huo S L, Xi B D, Yu H C, *et al.* 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4): 492-498
- Kuijt J, Garcia-Ruiz, Stroomberg G J, *et al.* 2001. Laser-induced fluorescence detection at 266 nm in capillary electrophoresis: Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in biota [J]. *Journal of Chromatography A*, 907(1/2): 291-299
- Lakowicz J R. 1999. Principles of Fluorescence Spectroscopy 2nd ed [M]. New York: Kluwer Academic/ Plenum
- Leenheer J A, Croue J P. 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environment Science and Technology*, 37(1): 19-26
- Li W H, Sheng G P, Liu X W, *et al.* 2008. Characterizing the extracellular and intracellular fluorescent products of activated sludge in a sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 42(12): 3173-3181
- 刘阳春, 郑泽根. 2003. 荧光分析法在水体污染监测中的应用 [J]. *重庆建筑大学学报*, 25(5): 57-60
- Marhaba T F, Van D, Lippincott R L. 2000. Rapid identification of dissolved organic matter fractions in water by spectral fluorescence signatures [J]. *Water Research*, 34(14): 3543-3550
- Maurice P A, Pullin M J, Cabaniss S E. 2002. A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates [J]. *Water Research*, 36(9): 2357-2371
- Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, *et al.* 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 108(1/2): 40-58
- Patra D, Mishra A K. 2002. Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(12): 787-798
- Rauch, Drewes J E. 2006. Using soil biomass as an indicator for the biological removal of effluent-derived organic carbon during soil

- infiltration[J]. *Water Research*, 40(5): 961-968
- Singer P C. 1999. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. *Water Science and Technology*, 40(9): 25-30
- 王丽君,刘玉忠,张列宇,等.2013.地下土壤渗滤系统中溶解性有机物组成及变化规律研究[J].*光谱学与光谱分析*, 33(8): 2123-2127
- 魏群山,罗专溪,陈强,等.2010.天然水体溶解性有机物(DOM)分级组分对典型城市源污染的荧光响应[J].*环境科学研究*, 23(10): 1229-1235
- Wu J, Pons M N, Potier O. 2006. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy[J].*Water Science and Technology*, 53(4/5): 449-456
- 吴志皓,唐尧基,李桂敏,等. 2005. 荧光分析法在环境有机污染物分析中的应用[J].*分析仪器*, (3): 13-19
- 肖雪,张玉钧等. 2010. 矿物油_乙醇溶液三维荧光光谱的实验研究[J].*光谱学与光谱分析*, 30(6): 1549-1554
- Xue S, Zhao Q L, Wei L L, *et al.* 2013. Fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter fractions in soils in soil aquifer treatment [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(6): 4591-4603
- 姚璐璐,涂响,于会彬,等. 2013. 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*, 7(2): 411-416