

论述与研究

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.03.001

# 城镇污水处理厂尾水中氮磷形态及光谱特征分析

杨长明<sup>1</sup>, 杨 阳<sup>1</sup>, 王育来<sup>2</sup>

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 安徽工业大学 能源与环境学院,  
安徽 马鞍山 243002)

**摘要:** 为了进一步探究污水厂尾水排放对受纳水体的潜在影响,选取巢湖流域采用3种典型处理工艺(氧化沟、SBR、A<sup>2</sup>/O工艺)的7座污水厂为研究对象,分析了尾水中氮、磷的形态及水体中溶解性有机质(DOM)的光谱特征。结果表明,不同工艺对TN、TP、COD等指标均具有很好的去除效果且无明显差异。尾水中颗粒态总氮(PN)占比在13.4%以下,主要以溶解态总氮(DTN)形式存在,其中溶解态无机氮(DIN)占比高于溶解态有机氮(DON)。尾水中颗粒态总磷(PP)占比在10.1%~66.7%,磷主要以溶解态总磷(DTP)形式存在,其中溶解态无机磷(DIP)占比在60%以上。DOM的三维荧光光谱显示,不同工艺尾水中的DOM均具有4类荧光特征峰,其中腐殖酸类物质C峰与紫外区类富里酸物质A峰较为明显。根据DOM的荧光特性参数(HIX值<4、FI值>1.9、BIX值>1.0),各污水厂出水中的DOM主要为自生来源。由此表明,污水处理厂削减了大量的入河碳、氮、磷等负荷,其尾水可用于城市河道生态补水水源,实现城市污水资源再生利用。

**关键词:** 污水厂尾水; 氮形态; 磷形态; 溶解性有机质; 三维荧光光谱

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)03-0001-08

## Forms of Nitrogen and Phosphorus and Spectral Characteristics in Effluent from Municipal Wastewater Treatment Plants

YANG Chang-ming<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, WANG Yu-lai<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;  
2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

**Abstract:** In order to further explore the potential impact of effluent on the water environment, seven municipal wastewater treatment plants (WWTPs) with three typical treatment processes (oxidation ditch process, SBR process and A<sup>2</sup>/O process) in Chaohu Lake basin were selected as the research object and the form of nitrogen and phosphorus and dissolved organic matter (DOM) spectral characteristics in the effluent were investigated. The results indicated that the WWTPs showed excellent removal effect of basic water quality indicators (TN, TP and COD), but there were no significant differences in removal performance among the three treatment processes. Dissolved total nitrogen (DTN) was the main form of nitrogen in the effluent, and particle nitrogen (PN) accounted for less than 13.4%. The proportion of dissolved inorganic nitrogen (DIN) was higher than that of dissolved organic

nitrogen (DON). The proportion of particle phosphorus (PP) in tail water was 10.1% - 66.7%, and phosphorus mainly existed in the form of dissolved total phosphorus (DTP), among which dissolved inorganic phosphorus (DIP) accounts for the largest proportion (more than 60%). By analyzing the three-dimensional fluorescence spectroscopy of DOM, it was found that different processes had four kinds of fluorescence characteristic peaks, and the humic acid group (C peak) and the ultraviolet group ferric acid group (A peak) were more obvious. According to the fluorescence characteristic parameters of DOM (HIX value < 4, FI value > 1.9, BIX value > 1.0), the main source of DOM in the effluent from investigated WWTPs was the self-generated source. The above results indicate that the WWTPs have reduced a large number of carbon, nitrogen, phosphorus and other biogenic elements load into the river, and their effluent can be used as ecological water supply source of urban rivers to realize the recycling of urban sewage resources.

**Key words:** effluent of WWTPs; forms of nitrogen; forms of phosphorus; DOM; three-dimensional fluorescence spectroscopy

巢湖作为我国五大淡水湖之一,其富营养化问题一直是政府和学者重点关注的问题,目前对湖泊内源污染物控制、外源河流污染物输入已经开展一系列的研究并采取了相应措施,但水体环境质量并未达到理想状态<sup>[1-2]</sup>。从源头考虑,河流是湖泊的外源输入,污水厂尾水作为河流的输入源之一是否会对湖泊环境造成一定的影响尚未确定。随着污水产生量的增大,投入运行的污水处理厂数量也不断增加。目前,A<sup>2</sup>/O、氧化沟、SBR工艺占我国城镇污水处理工艺总数量的80%以上,为现阶段我国城镇污水处理的主体工艺类型。

尾水的监测指标主要包括N、P、COD、BOD<sub>5</sub>等基本指标,这些指标可以作为尾水的处理和排放标准,但达标尾水排放对水环境的影响仍是不确定的。目前研究多关注尾水入河后,环境中氮、磷形态或溶解性有机质(DOM)的时空变化。有研究表明<sup>[3]</sup>,尾水作为补水资源可以很好地缓解河流或湖泊水资源短缺的情况,并减轻环境污染的压力。但也有研究表明<sup>[4-5]</sup>,尾水用作补水会对水环境质量产生一定的负担。这使得尾水作为一种潜在性水资源,在实际应用方面存在一定的不确定性。

氮、磷是造成水体富营养化的主要原因。在水体中磷主要分为溶解态磷和颗粒态磷,浮游生物可直接利用的是正磷酸盐,溶解态有机磷和颗粒态磷可转化成正磷酸盐被生物利用。氮可分为溶解态氮和颗粒态氮,溶解态有机氮和溶解态无机氮在氮循环中相互转化,浮游植物通过光合作用将溶解态无机氮转化成溶解态有机氮,而微生物又可通过降解

作用将有机氮转化成溶解态无机氮。水体中氮、磷形态与富营养化程度相关,了解尾水中氮、磷形态对明晰其在河流湖泊中的存在及变化原因具有十分重要的意义。

溶解性有机质(DOM)是水体生态系统中的重要组分,可能参与一系列物理、化学、生物反应,影响污染物的迁移转化及生物可降解性、污染物毒性等,从而影响整个水体生态系统的稳定性<sup>[6]</sup>。DOM的主要来源途径包括外源输入和水体自源生物产生两种。三维荧光技术具有灵敏度高、信息量大等特点,被广泛地用于水体DOM的分析研究中,从而获取水中DOM的分类组成、来源等信息<sup>[7]</sup>。

因此,探究污水处理厂尾水中氮、磷形态及DOM特征,对了解尾水对受纳水体的影响具有一定的理论意义和实际价值。基于此,选取巢湖流域采用典型处理工艺的7座污水厂为研究对象,对尾水中各种形态的氮、磷含量及DOM特征进行分析,旨在为尾水的科学利用及巢湖潜在污染影响因素研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与处理

选取合肥市7座污水处理厂的出水水样,其中W1、W2、W3、W4污水厂的处理工艺为氧化沟,污水处理量分别为 $18 \times 10^4$ 、 $30 \times 10^4$ 、 $10 \times 10^4$ 、 $10 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/d;W5、W6污水厂采用SBR工艺,处理量分别为 $5 \times 10^4$ 、 $5.5 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/d;W7采用改良A<sup>2</sup>/O工艺,污水处理量为 $20 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/d,以上污水处理厂皆为生物除磷。水样采集后冷藏避光保存,用0.45 μm滤

膜过滤后进行水质分析。

## 1.2 水质指标测定方法

水质指标包括氮、磷和 COD。其中, COD 采用重铬酸钾法进行测定。氮包括氨氮、硝态氮、溶解态总氮(DTN)、总氮(TN)、溶解态有机氮(DON)、颗粒态氮(PN)。其中,DTN、TN 采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  采用纳氏试剂分光光度法测定,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  采用紫外分光光度法测定, PN 与 DON 通过  $\text{PN} = \text{TN} - \text{DTN}$ 、 $\text{DON} = \text{DTN} - (\text{NH}_4^+ - \text{N}) - (\text{NO}_3^- - \text{N})$  计算得到。磷包括总磷(TP)、溶解态总磷(DTP)、颗粒态磷(PP)、溶解态有机磷(DOP)、溶解态无机磷(DIP)。TP、DTP 采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定, DIP 采用钼锑抗分光光度法测定, PP、DOP 分别由  $\text{PP} = \text{TP} -$

$\text{DTP}$ 、 $\text{DOP} = \text{DTP} - \text{DIP}$  计算得到。

## 1.3 光谱分析

紫外-可见吸收光谱采用紫外-可见分光光度计(TU-1901)进行测定,置于 1 cm 的比色皿中连续扫描,扫描波长范围为 200 ~ 700 nm。使用荧光分光光度计对过滤后的水样进行三维荧光光谱测定,扫描光谱波长范围为  $\text{Ex} = 220 \sim 400 \text{ nm}$ , 间隔为 3 nm;  $\text{Em} = 200 \sim 550 \text{ nm}$ , 间隔为 2 nm。所得三维荧光光谱扣除空白样品(超纯水)的光谱信号后,进行拉曼归一化以消除拉曼散射的影响。随后采用荧光区域积分法(FRI)对其进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进出水水质特征

7 座污水厂进出水的主要水质指标见表 1。

表 1 各污水厂主要污染物去除情况

Tab. 1 Removal of major pollutants in the wastewater treatment plants

| 项目 | 氨氮   |  |           | TN   |  |           | TP   |  |           | COD  |  |           |
|----|--|--|-----------|--|--|-----------|--|--|-----------|--|--|-----------|
|    | 进水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 出水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除<br>率/% | 进水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 出水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除<br>率/% | 进水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 出水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除<br>率/% | 进水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 出水/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 去除<br>率/% |
| W1 | 23.0                                       | 0.343                                      | 98.5      | 36.4                                       | 9.2  | 74.8      | 5.1  | 0.087                                      | 98.3      | 345.3                                      | 22.4                                       | 93.5      |
| W2 | 18.5                                       | 0.207                                      | 98.9      | 30.1                                       | 2.7  | 91.2      | 2.8  | 0.032                                      | 98.9      | 214.1                                      | 18.7                                       | 91.3      |
| W3 | 32.0                                       | 0.297                                      | 99.1      | 35.3                                       | 5.1  | 85.6      | 4.6  | 0.060                                      | 98.7      | 250.0                                      | 11.2                                       | 95.5      |
| W4 | 33.1                                       | 0.245                                      | 99.3      | 46.7                                       | 6.4  | 86.3      | 9.4  | 0.152                                      | 98.4      | 356.0                                      | 14.9                                       | 95.8      |
| W5 | 33.6                                       | 0.312                                      | 99.1      | 36.0                                       | 8.1  | 77.4      | 4.1  | 0.093                                      | 97.7      | 227.1                                      | 15.0                                       | 93.4      |
| W6 | 31.6                                       | 0.506                                      | 98.4      | 38.8                                       | 9.8  | 74.6      | 4.2  | 0.600                                      | 85.5      | 246.0                                      | 18.7                                       | 92.4      |
| W7 | 34.1                                       | 0.429                                      | 98.7      | 36.8                                       | 6.9  | 81.2      | 2.4  | 0.068                                      | 97.1      | 233.9                                      | 23.7                                       | 89.9      |

各污水厂出水中主要污染物指标均达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准,对主要污染物的去除效果均较好。从表 1 可以看出,污水厂进水 TN 浓度在 30.1 ~ 46.7 mg/L 范围内,3 种工艺对 TN 的去除率均在 70% 以上。在各污水厂进水中,氨氮是总氮的主要部分,其占比超过 60%,最高可达 93.4%,因此氨氮的去除对 TN 的去除有着重要的作用。3 种污水处理工艺均对氨氮有着很好的去除效果,去除率均可达 98% 以上。氨氮的去除和硝化作用十分相关,去除率高反映出硝化作用进行得比较彻底。TN 去除率可以反映反硝化效果,去除率越高则反硝化效果越好。污水厂进水 TP 浓度在 2.4 ~ 9.4 mg/L 范围内,3 种工艺的 TP 去除率均在 85% 以上,且氧化沟工艺的除磷效果略高于其他两种工艺,在 98.3% 以上。COD 的去除率大部分可达 90% 以上,出水浓度在 25 mg/L 以下,满足排放标准。3 种工艺对 COD

均有很好的去除效果,相比较而言,改良  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺的去磷效果略低于其他两种工艺。

综上所述,3 种工艺对氨氮、TN、TP、COD 的去除效果无较大差异,其中氧化沟和  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺对 TN 的去除效果略优于 SBR 工艺。

### 2.2 尾水中氮、磷形态特征

#### 2.2.1 氮形态特征

各污水厂出水的 DTN、PN 在 TN 中的占比与浓度如图 1 所示。各工艺处理出水中的氮皆以溶解态为主,DTN 占比在 85% 以上,最高可达 98.7%,而 PN 占比甚少,在 1.3% ~ 13.4% 范围内,浓度为 0.02 ~ 1.23 mg/L。溶解态氮又可分为溶解态有机氮和溶解态无机氮,通过 DIN/DTN、DON/DTN 表示其占比。在采用氧化沟工艺的 W1 ~ W3 污水厂出水及  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺的 W7 出水中,主要以 DIN 为主, DIN 占比在 61.7% ~ 95.2% 范围内。DON 占比较少,在 38.3% 以下,最低可至 4.8% (见图 2)。

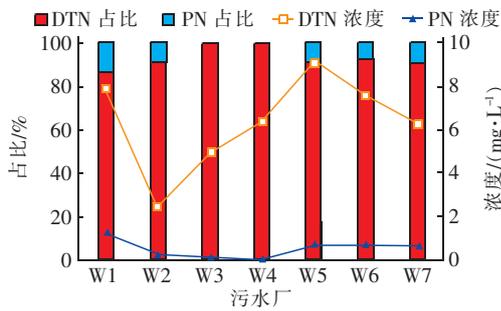


图1 尾水中DTN、PN的浓度及占比

Fig. 1 Concentration and proportion of DTN and PN in the effluent of WWTPs

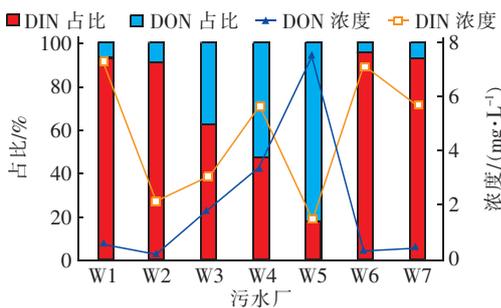


图2 尾水中DIN、DON的浓度及占比

Fig. 2 Concentration and proportion of DIN and DON in the effluent of WWTPs

而对于SBR工艺来说,不同污水厂出水的DIN与DON占比不同,W5的DON占比为82.7%,DIN的占比为17.3%;而W6的DON占比为4.8%,DIN的占比为95.2%。溶解态无机氮主要包括氨氮、硝态氮、亚硝态氮,在各处理工艺的出水中,硝态氮为DIN的主要组分,占比在68.1%以上,最高可达95.7%。硝化菌和亚硝化菌通过硝化作用,将氨氮转化成硝态氮和亚硝态氮。其中由于浮游藻类以对氨氮的吸收为主,使得氨氮成为导致水体富营养化的一个间接因素,同时氨氮的硝化过程消耗了大量的溶解氧,氢离子的释放还导致水体pH值降低,使得水环境进一步恶化<sup>[8-9]</sup>;而对硝态氮的偏好性最低,因此在导致水质恶化方面硝态氮不会成为关键因素。有研究表明,一些有毒、有害浮游藻类可以直接吸收利用有机氮,其利用率远远大于硝态氮等无机氮<sup>[10]</sup>。各污水处理工艺皆能稳定有效地去除无机氮,而当污水排入地表水环境中,因溶解态有机氮包括蛋白质、氨基酸、肽、氨基糖等,12%~72%的溶解态有机氮可迅速参与生物生长过程,DON就成了水环境恶化的隐患。在此次调研中,大部分污水厂的尾水中溶解态有机氮占比稳定且含量不高,当尾

水排入地表水环境后,不会对受纳水体产生危害。

### 2.2.2 磷形态特征

不同污水处理厂尾水中DTP和PP占TP的比例和浓度如图3所示。DTP占比在33.3%~89.9%范围内,浓度为0.027~0.47 mg/L;PP占比在10.1%~66.7%范围内,浓度为0.005~0.129 mg/L,因此各处理工艺出水中的磷以溶解性总磷为主。PP/TP值略高于PN/TN值,说明与颗粒态氮相比,以颗粒态存在的磷占比更大,而颗粒态磷的存在会促进磷污染物的迁移扩散和输出。

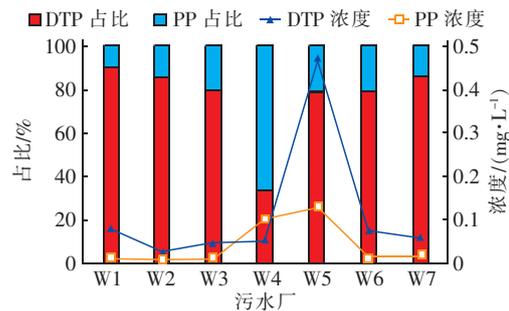


图3 尾水中DTP、PP的浓度及占比

Fig. 3 Concentration and proportion of DTP and PP in the effluent of WWTPs

DIP和DOP在DTP中的占比见图4。DIP占比为60.6%~92.6%,浓度为0.023~0.306 mg/L;DOP占比为7.4%~39.4%,浓度为0.005~0.129 mg/L,各工艺出水中溶解态磷以无机磷为主。溶解态有机磷主要由磷脂、磷酸糖类、磷酸酯等组成。

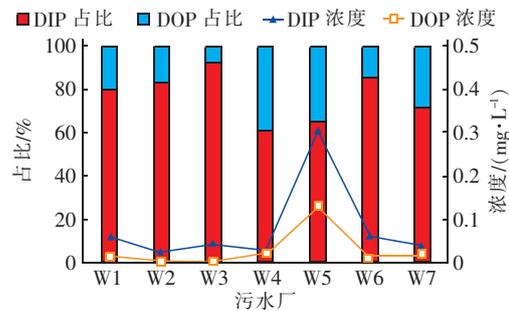


图4 尾水中DIP、DOP的浓度及占比

Fig. 4 Concentration and proportion of DIP and DOP in the effluent of WWTPs

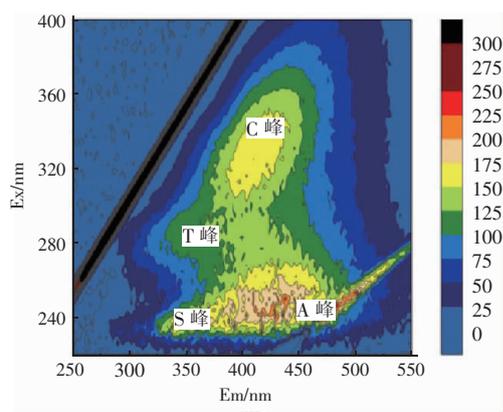
水体富营养化与藻类的生长繁殖有关,在相关研究中,溶解态总磷是水体微囊藻首要摄取的磷形态,同时利用溶解态有机磷作为磷源加速其生长<sup>[11]</sup>。经各工艺处理后,TP浓度已低于一级A标准甚至地表水环境质量Ⅲ类标准,而且DOP含量不高,因此在磷污染物方面,处理后的污水对地表水环

境的影响较小,作为补水水源具有很高的可行性。

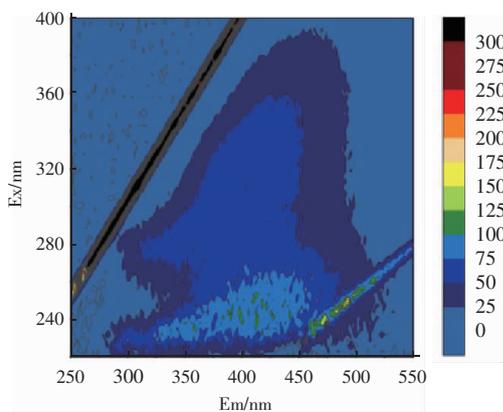
## 2.3 尾水中DOM的光谱特征分析

### 2.3.1 三维荧光光谱特征分析

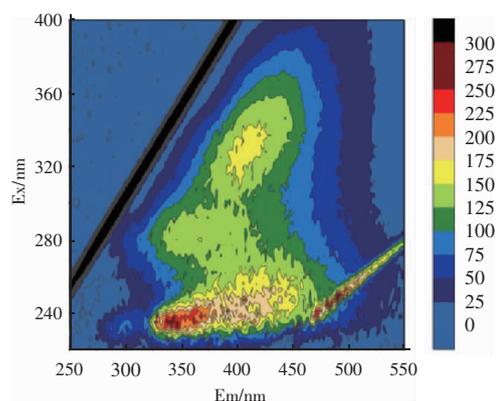
图5为各污水厂出水的三维荧光光谱。水体中的DOM是由一些结构和组成复杂的有机质形成的混合物,它通过各种物理化学反应与水体中的有机和无机污染物(Fe、Cu、Cd等微量元素)发生络合作用,从而影响水体与沉积物中污染物的来源、分布、生物毒性等<sup>[12]</sup>,是水质恶化的重要诱因之一,而污水厂尾水中也含有一定量的DOM。在图5中各污水厂出水DOM可分辨出4类荧光峰:腐殖酸类物质C峰、溶解性微生物代谢产物T峰、色氨酸类芳香族蛋白质S峰、紫外区类富里酸物质A峰,但不同处理工艺出水DOM的各类荧光峰强度和中心位置存在差别。采用A<sup>2</sup>/O工艺的W7污水厂的腐殖酸类物质C峰与紫外区类富里酸A峰最显著,其他工艺次之。W3出水的T峰较突出,这与溶解性微生物代谢产物相关,如蛋白、辅酶、小分子有机酸、色素等。总体来看,在7个污水厂出水中腐殖酸类物质C峰与紫外区类富里酸物质A峰较明显。



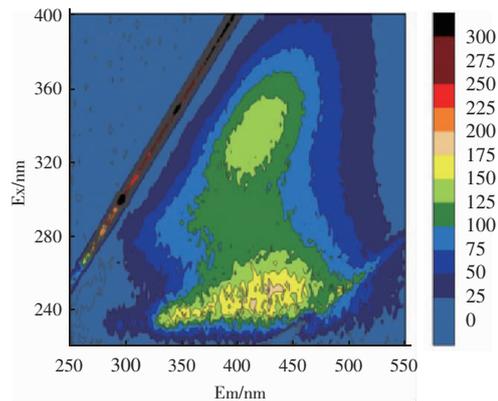
a. W1



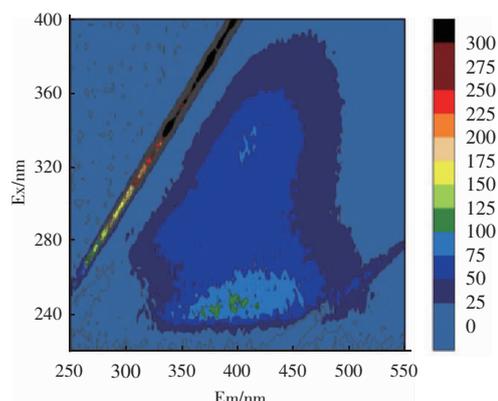
b. W2



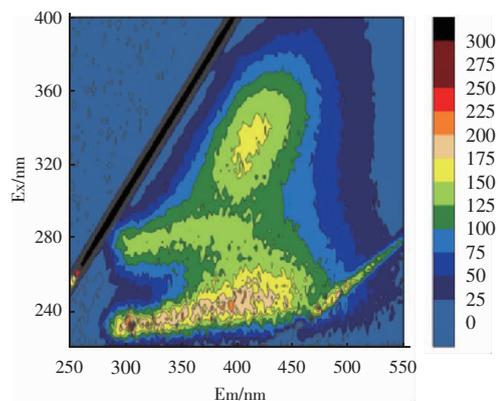
c. W3



d. W4



e. W5



f. W6

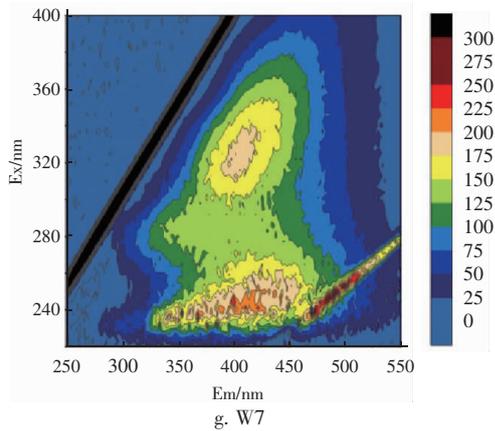


图5 W1 ~ W7 尾水的三维荧光光谱

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectroscopy of effluent from W1 - W7

FRI 方法在水体三维荧光光谱解析方面应用广泛<sup>[13-15]</sup>。其将三维荧光光谱划分成5个区域,分别为:区域 I, Ex/Em 为 220 ~ 250 nm/250 ~ 330 nm; 区域 II, Ex/Em 为 220 ~ 250 nm/330 ~ 380 nm; 区域 III, Ex/Em 为 220 ~ 250 nm/380 ~ 550 nm; 区域 IV, Ex/Em 为 250 ~ 400 nm/250 ~ 380 nm; 区域 V, Ex/Em 为 250 ~ 400 nm/380 ~ 550 nm。以上5个区域分别代表酪氨酸、色氨酸、类富里酸物质、溶解性微生物代谢产物、类腐殖酸物质。表2是不同污水厂尾水的5个区域积分标准体积,其可以反映各区域代表的有机物相对浓度。

表2 区域积分标准体积

Tab. 2 Area integral standard volume au · nm<sup>2</sup>

| 项目 | 积分标准体积 |          |          |          |          |
|----|--------|----------|----------|----------|----------|
|    | 区域 I   | 区域 II    | 区域 III   | 区域 IV    | 区域 V     |
| W1 | 260.17 | 770.05   | 1 541.27 | 2 355.47 | 9 462.97 |
| W2 | 280.30 | 469.40   | 808.67   | 1 280.17 | 4 062.70 |
| W3 | 399.33 | 1 101.09 | 1 539.78 | 2 691.65 | 8 528.14 |
| W4 | 254.25 | 720.57   | 1 326.15 | 2 030.79 | 8 118.42 |
| W5 | 86.94  | 324.37   | 582.47   | 1 278.39 | 4 111.05 |
| W6 | 698.93 | 926.72   | 1 409.59 | 2 857.61 | 8 555.84 |
| W7 | 316.26 | 899.92   | 1 620.94 | 2 679.61 | 9 909.30 |

由表2可见,各污水厂出水的有机物相对浓度具有相同的大小关系:酪氨酸 < 色氨酸 < 类富里酸物质 < 溶解性微生物代谢产物 < 类腐殖酸物质,且各出水的有机物在各区域的占比变化差别不大。其中,类腐殖酸物质占比最大,其积分标准体积平均为 7 535.49 au · nm<sup>2</sup>,占出水有机物总量的 58.9% ~ 65.8%。其次是溶解性微生物代谢产物与类富里酸

物质,平均积分标准体积分别为 2 167.67、1 261.27 au · nm<sup>2</sup>,占比分别在 16.4% ~ 20.0%、9.1% ~ 11.7%之间。色氨酸的占比比较低,而酪氨酸物质浓度最低,占比最小,为 1.4% ~ 4.8%。有研究表明<sup>[14]</sup>,区域 I 和 II 为易降解 DOM 荧光区,区域 III 和 IV 属于可降解 DOM 荧光区,区域 V 为难降解 DOM 荧光区,这与本研究结果相似。

污水中的 DOM 荧光特性参数包括腐殖化指数 (HIX)、荧光指数 (FI)、生物源指数 (BIX),通常用来表征 DOM 的来源、腐殖化程度等。FI 是激发波长为 370 nm 时,发射波长为 470 nm 和 520 nm 荧光强度的比值,通常可以用于判断 DOM 的来源。当 FI 值 > 1.9 时,水体中的 DOM 主要是由微生物活动产生的;若该值 < 1.4,则 DOM 主要与陆源输入有关<sup>[16]</sup>。本研究中 7 座污水厂出水的 FI 值均大于 1.9(见表3),故污水厂出水 DOM 以水体自生来源为主。

表3 荧光特性参数与紫外-可见光谱参数

Tab. 3 Fluorescence characteristic parameters and ultraviolet-visible spectrum parameters

| 项目 | 荧光特性参数 |       |       | 紫外-可见光谱参数            |                      |                |                                   |
|----|--------|-------|-------|----------------------|----------------------|----------------|-----------------------------------|
|    | HIX    | BIX   | FI    | S <sub>275-295</sub> | S <sub>350-400</sub> | S <sub>R</sub> | a <sub>280</sub> /m <sup>-1</sup> |
| W1 | 4.255  | 0.876 | 2.987 | 0.141 3              | 0.051 2              | 2.76           | 15.20                             |
| W2 | 3.034  | 1.006 | 2.876 | 0.072 8              | 0.020 7              | 3.52           | 6.65                              |
| W3 | 2.793  | 1.322 | 2.647 | 0.146 0              | 0.050 3              | 2.90           | 12.62                             |
| W4 | 3.871  | 1.002 | 2.682 | 0.107 3              | 0.045 1              | 2.38           | 11.89                             |
| W5 | 2.512  | 0.975 | 2.821 | 0.031 5              | 0.049 1              | 0.64           | 13.64                             |
| W6 | 2.462  | 1.147 | 2.774 | 0.172 6              | 0.048 8              | 3.54           | 15.12                             |
| W7 | 3.620  | 1.158 | 2.860 | 0.159 5              | 0.060 8              | 2.62           | 15.67                             |

HIX 是激发波长为 253 nm 时,发射波长为 434 nm 和 480 nm 荧光强度之和与 300 nm 和 346 nm 荧光强度之和的比值,可表征 DOM 腐殖化程度。结果显示,W1 污水厂出水 HIX 值为 4.255 (> 4),腐殖化程度较弱;其余污水厂出水 HIX 值在 2.512 ~ 3.871,相对于 W1 腐殖化程度较强。BIX 是激发波长为 310 nm 时,发射波长为 380 nm 和 430 nm 荧光强度的比值,该指数可用来衡量自生来源的贡献程度,BIX 值越大则表明 DOM 的自生来源占比越高。W1、W5 污水厂出水 BIX 值分别为 0.876、0.975,其余出水的 BIX 值均大于 1.0,说明 W1、W5 出水中 DOM 自生来源占比低于其他污水厂。在表征 DOM 来源的 3 个指数中,根据 FI、HIX、BIX 分析的结果,污水厂出水中的 DOM 主要为自生来源,且各污水

厂出水中自生来源占比和腐殖化程度有差异。

### 2.3.2 紫外-可见光谱特征分析

各污水厂出水中致色有机质(CDOM)的紫外-可见光吸收光谱主体变化趋势一致,在200~300 nm的范围内,随着波长的增加则CDOM的吸收系数逐渐降低。其中W5污水厂的吸收值最高,而在氮、磷形态分析时,W5污水厂出水中DON、DOP占比最高,氮、磷的有机态与CDOM存在着一定的关系。在紫外-可见光谱中280 nm处的吸收系数( $a_{280}$ )可作为CDOM含量的指标。由表3可知,各污水厂出水的 $a_{280}$ 值范围为6.65~15.67  $m^{-1}$ 。综合来看,氧化沟工艺出水的CDOM含量要低于其他两种工艺出水。 $S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 分别是在275~295 nm和350~400 nm波段拟合得到的光谱斜率,两者的比值 $S_R$ 可表示CDOM分子质量的大小, $S_R$ 与CDOM分子质量的大小呈负相关关系,分子质量随 $S_R$ 的增加而减小。各污水厂出水的 $S_R$ 值范围为0.64~3.54,W5污水厂出水的 $S_R$ 值最低,其分子质量最大,这可能与出水中DON、DOP含量高有关。

### 3 结论

① W1~W7污水厂出水的主要污染物指标达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准,氨氮去除率可达98%以上,对TP、COD的去除率在85%以上,TN的去除率在70%以上。各污水处理工艺对氮、磷、COD均具有很好的去除效果,且去除程度无较大差异。

② 尾水中氮的形态与处理工艺无关,均主要以溶解态存在,溶解态氮在总氮中的占比在85%以上,而颗粒态氮占比很少。同时,各处理工艺尾水中的氮以DIN为主。在尾水磷形态方面,各处理工艺出水以溶解态磷为主,小部分磷以颗粒态形式存在。同时,各处理工艺出水中的磷以溶解态无机磷为主。由于溶解态有机氮、磷的占比和含量较低,因此尾水排入水体后对水环境造成的影响较小。

③ 各污水厂出水DOM均存在4类荧光特征峰,其中腐殖酸类物质C峰与紫外区类富里酸物质A峰较为明显。通过FRI方法分析可得,3种工艺出水中类腐殖质物质占比最大,且具有一定的关系,即:酪氨酸<色氨酸<类富里酸物质<溶解性微生物代谢产物<类腐殖酸物质。根据DOM的荧光特性参数HIX(<4)、FI(>1.9)、BIX(>1.0),可知各污水厂出水中的DOM主要为自生来源。CDOM的

含量与分子质量大小以及DOP、DON含量有关,氧化沟工艺出水的CDOM含量要低于其他两种工艺。

### 参考文献:

- [1] 奚姗姗,周春财,刘桂建,等. 巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征[J]. 环境科学,2016,37(2):542-547.  
XI Shanshan,ZHOU Chuncai,LIU Guijian, et al. Spatial and temporal distributions of nitrogen and phosphate in the Chaohu Lake[J]. Environmental Science,2016,37(2):542-547(in Chinese).
- [2] 李超,王丹,杨金燕,等. 巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究[J]. 环境科学,2015,36(6):2077-2084.  
LI Chao,WANG Dan,YANG Jinyan, et al. In situ high-resolution analysis of labile phosphorus in sediments of Lake Chaohu[J]. Environmental Science,2015,36(6):2077-2084.
- [3] 宗梅,郑西强,方春霞. 塘西河生态补水和再生水厂尾水补给工程对水环境的影响[J]. 环境工程,2018,36(7):42-45.  
ZONG Mei,ZHENG Xiqiang,FANG Chunxia. Effect of supplement project of ecological water and tailor water from reclaimed water plant on water environment of the Tangxi river[J]. Environmental Engineering,2018,36(7):42-45(in Chinese).
- [4] 李海云,邸琰茗,李东青,等. 北京市潮白河再生水补水河段水质时空变异[J]. 环境科学研究,2017,30(10):1542-1552.  
LI Haiyun,DI Yanming,LI Dongqing, et al. Spatial and temporal variations of water quality in a wetland-reclaimed water-supplied purification urban river: case study in Chaobai River of Beijing[J]. Research of Environmental Sciences,2017,30(10):1542-1552(in Chinese).
- [5] 汪锋,钱庄,张周,等. 污水处理厂尾水对排放河道水质的影响[J]. 安徽农业科学,2016,44(14):65-68.  
WANG Feng,QIAN Zhuang,ZHANG Zhou, et al. Impact of effluent from municipal sewage plant on the water qualities of receiving river[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2016,44(14):65-68(in Chinese).
- [6] 吴丰昌,王立英,黎文,等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. 湖泊科学,2008,20(1):1-12.  
WU Fengchang,WANG Liying,LI Wen, et al. Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment[J]. Journal of Lake Sciences,2008,20

- (1):1-12(in Chinese).
- [7] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(12):122-126.  
FU Pingqing, LIU Congqiang, WU Fengchang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(12):122-126(in Chinese).
- [8] 韩菲尔,赵中华,李大鹏,等. 利用稳定同位素( $^{15}\text{N}$ )示踪技术研究浮游藻类氮素吸收速率特征[J]. 海洋与湖沼,2019,50(4):811-821.  
HAN Feier, ZHAO Zhonghua, LI Dapeng, *et al.* The use of  $^{15}\text{N}$  to measure nitrogen uptake of phytoplankton[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2019, 50(4):811-821(in Chinese).
- [9] 詹志薇,谭志,金腊华,等. 水源型水库的氮形态分布特征与水体富营养化的关系[J]. 安徽农业科学,2017,45(10):59-62.  
ZHAN Zhiwei, TAN Zhi, JIN Lahua, *et al.* The relationship between the distribution of nitrogen forms and eutrophication of water source reservoirs [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2017, 45(10):59-62(in Chinese).
- [10] BAER S E, CONNELLY T L, BRONK D A. Nitrogen uptake dynamics in landfast sea ice of the Chukchi Sea [J]. Polar Biology, 2015, 38(6):781-797.
- [11] 吴丰昌,金相灿,张润宇,等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. 湖泊科学,2010,22(1):1-7.  
WU Fengchang, JIN Xiangcan, ZHANG Runyu, *et al.* Effects and significance of organic nitrogen and phosphorous in the lake aquatic environment [J]. Journal of Lake Sciences, 2010, 22(1):1-7(in Chinese).
- [12] 张博,王书航,姜霞,等. 太湖五里湖水体悬浮物中水溶性有机质(WSOM)的荧光光谱组分鉴别及其与氮形态的关系[J]. 湖泊科学,2018,30(1):102-111.  
ZHANG Bo, WANG Shuhang, JIANG Xia, *et al.* Identification of WSOM fluorescence spectral components in suspended solids and correlation analysis with nitrogen forms of Lake Wuli, Lake Taihu [J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(1):102-111.
- [13] 隋志男,郅二铨,姚杰,等. 三维荧光光谱区域积分法解析辽河七星湿地水体 DOM 组成及来源[J]. 环境工程技术学报,2015,5(2):114-120.  
SUI Zhinan, ZHI Erquan, YAO Jie, *et al.* Characterization of DOM composition and origin using three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with region integration method in Qixing Wetland [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(2):114-120(in Chinese).
- [14] 易莹,周艳伟,孔伟,等. 三维荧光光谱法测定市政污水中有机污染物[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(5):37-39,71.  
YI Ying, ZHOU Yanwei, KONG Wei, *et al.* Determination of organic pollutants in municipal sewage by three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, 29(5):37-39,71(in Chinese).
- [15] 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(in Chinese).
- [16] YLLA I, ROMANT A M, SABATER S, *et al.* Labile and recalcitrant organic matter utilization by river biofilm under increasing water temperature [J]. Microbial Ecology, 2012, 64(3):593-604.

作者简介:杨长明(1973- ),男,安徽巢湖人,博士,研究员,主要研究方向为污泥稳定化与资源化利用及污染土壤修复。

E-mail:cmyang@tongji.edu.cn

收稿日期:2020-08-09

修回日期:2020-08-30

(编辑:李德强)