

李彤彤,李英军,徐剑锋,等. 多级 A/O 工艺强化城市生活污水再生过程的污染物去除效果研究[J]. 环境工程技术学报,2018,8(4):420-428.
LI T T, LI Y J, XU J F, et al. Analyses on pollutants removal in municipal wastewater reclamation plant with multistage A/O process[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2018,8(4):420-428.

多级 A/O 工艺强化城市生活污水再生过程的 污染物去除效果研究

李彤彤^{1,2},李英军³,徐剑锋^{2,4},席北斗²,吕宁馨²,刘慧²,王金生⁵,张列宇²,王雷^{2*}

1. 首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048

2. 中国环境科学研究院地下水与环境系统工程创新基地,国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室,北京 100012

3. 北京农业职业学院,北京 100012

4. 上海大学环境与化学工程学院,上海 200444

5. 深圳市龙澄高科技环保有限公司,广东 深圳 518063

摘要 北京市某城市污水厂在传统的 A²/O 工艺基础上特别增设多级 A/O(MAO)工艺强化脱氮除磷效果。以该污水厂各工艺单元出水为研究对象,通过对水质常规理化指标、紫外吸收光谱及其相关参数分析,并结合多元数据统计学手段,分析该工艺对城市污水中污染物的去除效果,特别是溶解性有机物(DOM)的去除。经 MAO 工艺强化后 COD_{Cr}、DOC、TN、TP 和 NH₄⁺-N 的去除率分别为 95.14%、89.70%、94.53%、97.26% 和 99.74%,达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准;增设 MAO 工艺后,提高了对 DOM 的去除率,DOM 分子量和团聚化程度显著提高,化合物的稳定性增强。对污水再生过程处理单元水质化学指标与紫外光谱参数的相关性分析表明,芳香环上取代基类型以脂肪链为主时对脱氮除磷促进作用更加明显。

关键词 多级 A/O(MAO)工艺;脱氮除磷;城市生活污水;再生;溶解性有机物(DOM);低碳源

中图分类号:X703 文章编号:1674-991X(2018)04-0420-09 doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2018.04.055

Analyses on pollutants removal in municipal wastewater reclamation plant with multistage A/O process

LI Tongtong^{1,2}, LI Yingjun³, XU Jianfeng^{2,4}, XI Beidou², LÜ Ningqing², LIU Hui²,
WANG Jinsheng⁵, ZHANG Lieyu², WANG Lei²

1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China

2. Groundwater and Environmental System Engineering Innovation Base, State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China

3. Beijing Vocational College of Agriculture, Beijing 100012, China

4. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

5. Shenzhen Long Cheng High-tech Environmental Protection Co., Ltd., Shenzhen 518063, China

Abstract A municipal wastewater treatment plant(MWWTP) in Beijing City based on the traditional A²/O process was added with multi-stage A/O(MAO) to enhance the nitrogen and phosphorus removal effect. The effluent from different units of the MWWTP was studied, and the removal effects of the pollutants in the wastewater especially for dissolved organic matter(DOM) by the enhanced process were analyzed, by analyzing the basic water quality indicators, ultraviolet absorption spectrum and related parameters, and combined with multi-variate statistic analysis. After treatment of the MAO-enhanced process, the average removal rate of chemical oxygen demand,

收稿日期:2018-01-18

基金项目:国家“十三五”科技重大专项(2016ZX05040-001);国家科技支撑计划项目(2015BAL04B01)

作者简介:李彤彤(1992—),女,硕士研究生,主要从事土壤地下水污染治理,18811785922@163.com

* 责任作者:王雷(1986—),男,博士,主要从事环境污染控制研究,wangleicraes@163.com

dissolved organic carbon, total nitrogen, total phosphorus, ammonia nitrogen were 95.14%, 89.70%, 94.53%, 97.26% and 99.74%, respectively, which met first class A of *Urban Sewage Treatment Plant Pollutant Discharge Standards* (GB 18918-2002). With the addition of multi-stage A/O units, the removal rate of DOM was increased. At the same time, the molecular weight of DOM and the degree of agglomeration increased significantly; the stability of the compounds increased. The correlation analysis of water quality index and ultraviolet fluorescence spectrum shows that the removal of nitrogen and phosphorus is more obvious when the type of substituent is mainly aliphatic chain in the aromatic ring.

Key words multistage anoxic/oxic (MAO); removal of nitrogen and phosphorus; municipal wastewater; reclamation; dissolved organic matter (DOM); low carbon source

近年来,由于水资源污染严重及用水效率低下,饮用水资源的缺乏问题备受关注^[1],传统的应对方法多集中于污水的深度处理^[2]。为了缓和水容量的储备,将污水再生回用作为一种重要、有效的方法引入到水循环过程中^[3-4],不仅可以改善水资源紧缺的局面,而且可有效控制污染物的随意排放问题^[5]。城市生活污水在再生水厂内经过一系列物理、化学及生物处理后,对污水中污染物有很好的去除效果,但溶解性有机物(DOM)的组成和分子结构在整个污水处理过程中的变化特征及其对污水处理的作用并未引起足够关注^[6]。组成繁多、结构复杂的DOM对环境污染物的地球化学行为和生物可利用性存在较大影响,一旦进入自然水体后,将对人群和生态环境构成极大威胁^[7]。

为有效控制污水厂出水回用的安全性,我国广泛实施了GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级A排放标准。为达此标准,各污水处理单位需对传统的污水处理工艺进行改造^[8]。传统的A²/O工艺无法实现高水平脱氮,而MAO工艺是在传统A²/O工艺基础上增设多级缺氧/好氧区,形成A²/O与MAO串联的强化脱氮除磷新工艺。由于MAO工艺提供了更适合聚磷菌、硝化菌及反硝化菌生长繁殖的环境,具有污染物处理效果好、建造及运行成本低等优点,因此在污水厂提标改造中得到迅速的推广。研究表明,A/O工艺的多样进水方式可以更加合理地分配有机物负荷,充分利用碳源,提供良好的脱氮环境,从而具有高效生物处理效率^[9]。同时其缺氧与好氧的交替,可以提高污泥活性,大大节约了能耗^[10]。以往对MAO工艺主要关注于脱氮除磷的效果及最佳运行条件的探究,而对处理过程中DOM分子结构以及对不同种类有机物去除率的报道较少^[11-12]。DOM浓度不仅影响到污水厂是否达标排放,而且是污水能否回用的决

定性因素,因此对污水处理过程中DOM去除特性的研究尤为重要^[13]。与现代光谱学手段相比,传统的有机污染物指标只能表征有机物的总量,无法区分易降解、可降解和难降解的有机物,也难以反映污水处理过程中各类DOM的组成和含量。而光谱学技术可根据DOM的光学特性,实现定性定量分析,如较为普及的紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible, UV-Vis),其操作简单、分析快速方便,是一种广泛使用的有机质分析手段^[14]。采用近年来发展的多元数据统计学方法对紫外光谱参数进行解析,可进一步定量分析DOM各组分的特征^[15-17]。

笔者通过常规理化指标、紫外吸收光谱及其相关参数,并结合多元数据统计学手段,以北京市某城市生活污水再生水厂各工段出水为对象,考察在污水处理过程中增设MAO工艺对氮、磷无机组分和有机物的去除效果,解析MAO工艺对DOM各组分及其分子结构特征的影响,以期MAO工艺在污水厂改造应用提供理论依据,为再生水处理工艺的改进与污水处理工艺效果评价提供支撑。

1 材料与方法

1.1 工艺流程及样品预处理

北京市某城市污水厂处理规模为 $2 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$,总水力停留时间为24 h,污泥停留时间为30 d,进水C:N:P为16:3.5:1,有机物浓度偏高,再生水对水质要求较高,常规处理工艺污水难以达到国家标准。该污水厂再生处理工艺以A²/O工艺单元为主体,增设MAO工艺单元对城市生活污水进行强化再生回用,形成由A²/O与MAO串联的强化脱氮除磷新工艺,其工艺流程包括原水水箱、格栅池、A²/O工艺、MAO工艺、曝气沉砂池、膜生物反应器(图1)。为分析基本污染指标和DOM的变化趋势,由左至右在各工艺单元污水出口处取样,样品对应编号依

次为 1[#] ~ 10[#]。样品经 4 000 r/min 离心 5 min, 上清液通过 0.45 μm 滤膜, 紫外荧光光谱测试前, 需要

对样品进行稀释, 调整各样品 TOC 浓度一致且均低于 15 mg/L, 同时将 pH 控制在 6 ~ 7。

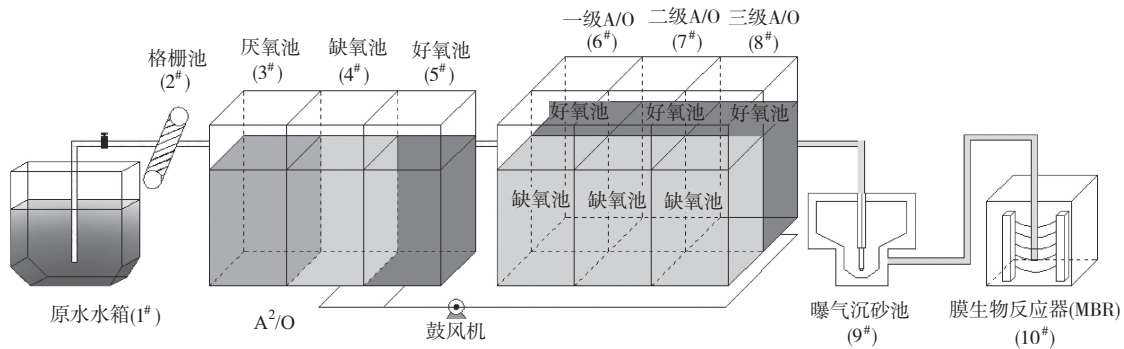


图 1 北京某污水厂污水再生装置工艺流程

Fig. 1 Flow chart of a municipal WWTW of Beijing City with multistage A/O process

1.2 测试与分析

1.2.1 基本化学指标分析

TOC 浓度采用总有机碳分析仪(multi N/C-2100 TOC, Analytic Jena, GER)测定, NH₄⁺-N 浓度采用纳氏试剂法测定, TN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 浓度采用紫外分光光度法测定, COD_{Cr}采用重铬酸钾滴定法测定, TP 浓度采用钼酸铵分光光度法测定^[18-20]。

1.2.2 紫外光谱扫描及分析

紫外光谱分析采用日本岛津公司 UV-1700 紫外-可见分光光度计, 扫描波长为 190 ~ 700 nm, 扫描间距为 1 nm。此外, 分别测定 203、253、254、260、355、436 nm 处的吸光度(UV), UV₂₅₄、UV₂₆₀ 乘上 100 与相应 DOC 浓度比, 记为 SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₆₀; SUVA₂₅₆ 与 SUVA₄₃₆ 比值记为 E₂/E₄; SUVA₂₅₃ 与 SUVA₂₀₃ 比值记为 E₂₅₃/E₂₀₃。

2 结果与讨论

经 MAO 工艺强化后城市生活污水再生处理对 COD_{Cr}、NH₄⁺-N、TN、TP 的去除率分别为 95.14%、99.74%、94.53% 和 97.26%, 其出水浓度分别为 13.36、0.14、3.31 和 0.46 mg/L, 均达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准。经过 A²/O 工艺处理后, 5[#] 出水口污水 TN 浓度为 17.26 mg/L, 去除率为 71.54%, 而 TP 浓度增至 34.89 mg/L; 经过 MAO 处理后 8[#] 出水口 TN 浓度为 7.12 mg/L, 去除率为 88.25%。结果显示, 增设的 MAO 工艺可在低碳源条件下进一步增强脱氮效果。同时, MAO 的高效反硝化脱氮是保证污水再生处理出水达标的可行技术, 因此, 加设

MAO 工艺是污染物去除以及出水指标稳定的关键。

2.1 MAO 工艺中无机组分变化特征解析

2.1.1 氮素的变化特征

生活污水再生过程各处理单元氮素(TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N)浓度变化如图 2 所示。由图 2 可见, 进水主要以 NH₄⁺-N 为主, 占进水 TN 的 86% 以上。在格栅池中, NO₃⁻-N 与 NO₂⁻-N、TN 和 NH₄⁺-N 相比表现出了明显的增长趋势, 这是因为污水充分暴露在氧气环境中, 硝化反应使 NH₄⁺-N 转换成 NO₃⁻-N。

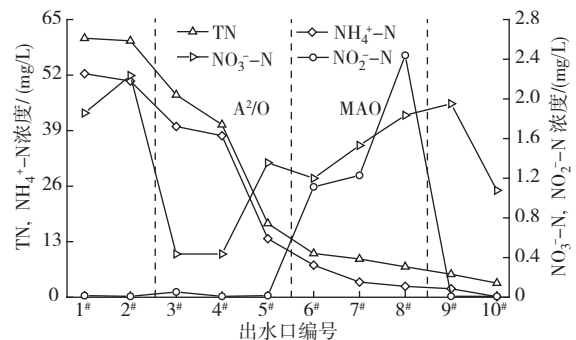


图 2 污水厂污水再生过程各处理单元出水氮素变化

Fig. 2 The changes of nitrogen in each wastewater treatment unit

在 A²/O 工艺单元 5[#] 出水口 TN 和 NH₄⁺-N 浓度分别为 17.25 和 13.70 mg/L, 并没有深度氮脱除优势。其中厌氧段和缺氧段, TN 和 NH₄⁺-N 浓度下降不明显, 而 NO₃⁻-N 在厌氧条件下发生了相对明显的反硝化和厌氧氨氧化反应^[21-22]。在好氧段氧气充足的环境下, NH₄⁺-N 通过硝化反应进一步转换成 NO₃⁻-N, 为 MAO 阶段氮脱除提供充足的底物。

在 MAO 处理单元,污水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在缺氧池进行反硝化脱氮,再进入好氧池使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化成 $\text{NO}_x^-\text{-N}$,硝化混合液随着水流直接进入下一段缺氧池进行反硝化,如此反复多级进行,出水 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 7.12 和 2.54 mg/L,已经达到一级 A 标准,表明该段处理单元在不增加外源碳源前提下,其缺氧段具备更强的氮脱除优势。其中 8[#] 出水口 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别为 1.84 和 2.44 mg/L,特别是反硝化过程的中间产物 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度有明显的增加,满足短程硝化反硝化的基本要求($\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度增加 50%)^[23]。在系统中使氨氧化菌占据优势,抑制亚硝酸盐氧化菌,将硝化过程控制在 NO_2^- 阶段,并阻止 NO_2^- 进一步氧化为 NO_3^- ,再以 NO_2^- 作为电子受体进行反硝化,实现短程硝化反硝化。这种现象与深度脱氮条件一致,而短程硝化反硝化脱氮会以有机物为碳源,这也加速了 DOM 的去除^[24-26]。另外,较低的有机物浓度会促进硝化细菌的生长^[27],这可能是导致 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度增加的另一个原因。总的来讲,增设 MAO 处理单元展示出更强的脱氮性能,最终总的脱氮率超过 94.53%。

2.1.2 磷的变化特征

各处理单元磷浓度的变化如图 3 所示。在厌氧段,有机物通过微生物的发酵作用产生挥发性脂肪酸(VFAs),反硝化聚磷菌(DPB)通过分解体内的聚磷和糖原产生能量,将 VFAs 摄入细胞,转化为内贮物,如 PHB(聚- β -羟丁酸, poly- β -hydroxybutyrate)。PHB 为一种存在于许多细菌细胞质内,属于类脂性质的碳源类贮藏物,其所需能量来自聚磷酸盐的水解,将磷以正磷酸盐形式释放到污水中。在好氧阶段,当 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 存在时,能以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 充当电子受体,以厌氧条件下贮存的 PHB 为基质,借其提供的能量过量摄取环境中的磷酸盐而形成细胞内的多聚磷酸盐,使细胞得到增殖,在生物摄磷的同时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 被还原为氮气(反硝化),将传统反硝化和除磷过程合二为一,减少了 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 对磷释放的影响,降低了聚磷菌和反硝化菌对碳源的竞争,实现了同步脱氮除磷的效果^[28-29]。在 A²/O 工艺单元厌氧段,反硝化聚磷菌利用原水中的 VFAs 储存 PHB 并释磷,3[#] 出水口 TP 浓度迅速升至 80.28 mg/L,TP 的去除率达到 97.26%。在 A²/O 工艺单元好氧段 5[#] 出水口 TP 浓度有所下降,因为在好氧段聚磷菌主要是靠分解体内贮存的 PHB 来获得能量供自身生长繁殖,同时超量吸收水中的溶解性磷,以聚磷酸盐的形式储存

在体内^[30-31],形成富磷污泥,使污水中 TP 浓度下降,但 5[#] 出水口 TP 浓度依然较高。

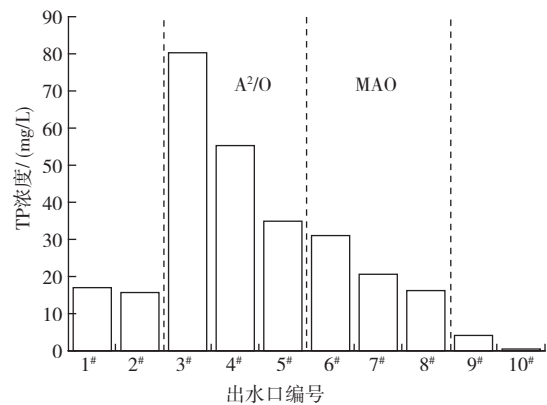


图3 污水厂污水再生过程各处理单元出水的 TP 浓度

Fig. 3 The changes of TP in each wastewater treatment unit

在 MAO 缺氧段,反硝化菌与反硝化聚磷菌同时发生反硝化和释磷反应。在好氧段,反硝化聚磷菌利用氧及缺氧段生成的硝酸盐、亚硝酸盐作为电子受体,通过分解细胞在缺氧过程中贮存的 PHB 吸磷^[32]。经过 MAO 工艺,8[#] 出水口 TP 浓度达到 16.21 mg/L,其 TP 去除率较 A²/O 阶段降低了 53.54 个百分点。虽然工艺对除磷有所贡献,但是去除效率不理想,这主要与本段处理单元有机负荷低、污泥生长缓慢、污泥龄长有关;因此可通过外加碳源来增大微生物量或通过缩短污泥龄强化除磷效率^[18]。曝气沉砂池处理单元,为前段曝气或侧壁曝气,属不均匀曝气,最后利用污泥密度大的原理,将泥水分离,形成富磷污泥,则总磷以污泥外运的形式得到进一步去除。在 MBR 处理单元,10[#] 出水口 TP 浓度为 0.46 mg/L,满足排放标准。

2.1.3 COD_{Cr}的变化特征

生活污水再生过程各处理单元 COD_{Cr}变化如图 4 所示。进水流过格栅池后 COD_{Cr}下降了 27.74%,COD_{Cr}的降低归因于格栅池对颗粒型有机物的截留。

在 A²/O 工艺单元厌氧段是有机物消耗的主要阶段^[33-34],在此阶段大分子有机物逐渐水解酸化成小分子有机物,这些有机物被用作厌氧/缺氧阶段反硝化脱氮及反硝化聚磷菌释磷的碳源^[33]。55.59% 的 COD_{Cr}可以在厌氧和缺氧阶段被消耗利用,在好氧段,上清液中低 COD_{Cr}更适宜硝化反应及反硝化吸磷的进行^[36]。虽然好氧阶段提供了充足的氧气,但是该阶段 COD_{Cr}变化较小,表明好氧阶段只有易降解的有机物被降解^[37-39],A²/O 工艺单元 5[#] 出水口

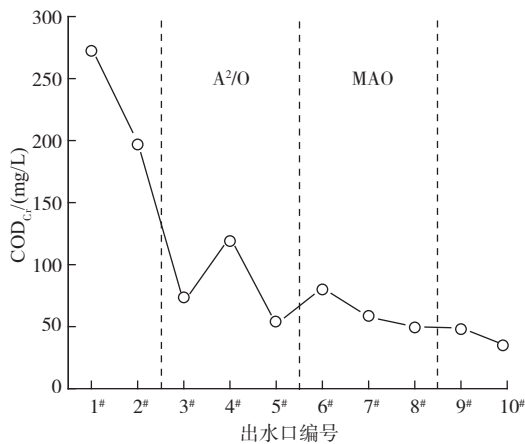


图 4 污水厂污水再生过程各处理单元出水 COD_{Cr} 的变化

Fig. 4 The changes of COD_{Cr} in each wastewater treatment unit

未达到出水一级 A 标准。

在 MAO 工艺单元,经过多级缺氧/好氧交替,出水 COD_{Cr}降为 49.89 mg/L,说明 MAO 工艺单元可以进一步提升 COD_{Cr}去除率。MBR 能够捕捉难于生物降解的颗粒 COD_{Cr} 以及部分可溶性 COD_{Cr} (0.04 ~ 0.45 μm)^[39]。有机物通过膜的多孔性结构过滤掉,MBR 的出水 COD_{Cr}接近 13.36 mg/L^[40-41]。MBR 工艺的主体反渗透膜在运行过程中,由于存在有机沉积物、颗粒物和胶体物质等极易堵塞,而增设的 MAO 工艺能大量削减有机沉淀物、颗粒物和胶体物质,从而缓解了膜压力,降低了运行和维护成本。

2.2 紫外-可见吸收光谱特征及相关参数

2.2.1 紫外-可见吸收光谱特征

紫外-可见吸收光谱图能够提供关于 DOM 分子量以及其过程变化特征的重要信息^[42]。由图 5 可见,随着波长的增长,各单元出水的紫外吸收值非常接近且不断降低,最终数值趋近于零。波长为 240 ~ 285 nm 存在明显的肩状吸收峰,该区域处于 B 吸收带,B 吸收带由苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起,推断 DOM 存在芳香环结构^[18]。随着处理流程的进行,吸收带发生明显的红移且其吸收强度逐渐增大,主要是由于好氧处理过程中,含氮有机物发生硝化作用,生成硝酸盐和亚硝酸盐,在 240 nm 附近有明显的吸收^[19]。说明污水中所含 DOM 分子的 π 电子系统共轭程度增大,其电子跃迁需要的能量降低。而 240 nm 附近吸收平台可表征为溶解性有机碳芳香性有机物^[46]。

2.2.2 紫外光谱参数

研究表明,SUVA₂₅₄与 DOM 腐殖化和芳香化程

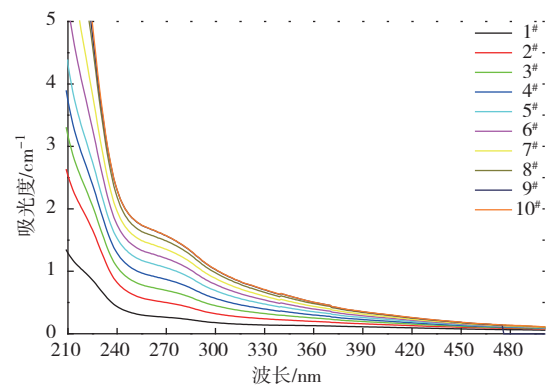


图 5 各处理单元出水紫外-可见光谱图

Fig. 5 UV-vis spectra of effluent samples of each wastewater treatment unit

度正相关^[43];SUVA₂₆₀与 DOM 疏水组分成正比,其值越大,表明 DOM 疏水组分比例越高^[44-46]。 E_2/E_4 与污水中 DOM 分子量和团聚化程度呈负相关^[47-48]; E_{253}/E_{203} 可以反映出芳香环上官能团的取代程度及取代基的种类, E_{253}/E_{203} 较低表明芳香环上的取代基以脂肪链为主^[49];该值增大时,芳香环上取代基如羰基、羧基、羟基、酯类增多^[48]。

污水进入 A²/O 处理单元,SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀、 E_2/E_4 和 E_{253}/E_{203} 在厌氧段(3#)和缺氧段(4#)呈不断升高趋势(表 1),说明在此阶段污水 DOM 中易于生物降解的有机物作为脱氮释磷过程的碳源被微生物分解利用,污水中剩余 DOM 芳构化程度相对较高,疏水性增强,分子量和团聚化程度不断降低,芳环上羰基、羧基、羟基、酯类等官能团含量增多。总的来说,污水中 DOM 稳定性降低,可生化性提高,更利于 DOM 作为碳源被微生物利用。污水进入 MAO 处理单元,SUVA₂₅₄和 SUVA₂₆₀不断增高。说明在多级缺氧/好氧条件交替下,有机物进一步被分解,难降解的可溶腐殖性有机碳为反硝化菌和反硝化聚磷菌脱氮聚磷提供碳源,有效地强化了工艺的反硝化作用。 E_2/E_4 和 E_{253}/E_{203} 在 MAO 单元呈下降趋势,表明污水中 DOM 芳环取代基多为脂肪链类官能团,取代基类型减少,分子量和团聚化程度显著提高,化合物的稳定性增强,进一步印证了 MAO 处理单元对污水再生过程的强化能力。

2.3 水质化学指标与紫外光谱参数的相关性

为了揭示在 MAO 工艺中脱氮除磷与有机物浓度的相互关系,为强化脱氮除磷提供依据,对污水再生过程不同处理单元的各水质化学指标和紫外荧光光谱指标进行了相关性分析,结果如表 2 所示。由

表1 紫外光谱参数

Table 1 UV spectra data of wastewater samples

变量	出水口编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
SUVA ₂₅₄	1.05	0.99	2.05	2.52	2.20	2.30	2.46	2.47	2.04	0.26
SUVA ₂₆₀	0.99	0.93	1.99	2.46	2.15	2.24	2.37	2.39	1.94	0.29
E_2/E_4	3.55	9.13	10.35	11.69	12.08	12.06	11.64	9.53	19.53	1.00
E_{253}/E_{203}	0.17	0.16	0.22	0.22	0.23	0.13	0.13	0.08	0.04	0.02

表2可见, COD_{Cr} 与 TN 、 NH_4^+-N 极显著相关 ($P < 0.01$), COD_{Cr} 变化可有效指代 DOM 的变化, 是分析有机物转化和微生物生长关系的重要参数^[51-52]。在 MAO 工艺中, 可通过提升 DOM 浓度, 有效强化微生物脱氮过程。同时, TN 、 NH_4^+-N 与 E_{253}/E_{203} 显著相关, 表明 DOM 芳香环上官能团取代基类型对脱氮过程也有一定的促进作用。TP 与 $NO_3^- -N$ 呈极显著负相关, 这是由于厌氧环境下, 磷通过聚磷菌释放, 水体中磷浓度不断增大, $NO_3^- -N$ 通过反硝化脱氮, 在好氧环境下聚磷菌主动吸收污水中的磷酸盐, 以聚磷的形式积聚于体内; 而 TP 与 E_{253}/E_{203} 极显著

相关, 与其他荧光指数均无明显相关性, 说明 DOM 芳香环上官能团的取代程度及取代基的种类与磷元素的迁移和转化极相关。单因素方差分析可知, $SUVA_{254}$ 与 $SUVA_{260}$ 呈显著正相关 (r 为 0.999, $P < 0.01$), 表明疏水性和芳香结构关系密切, 即芳香性结构主要存在于疏水组分中^[53]。同时 2 个参数均与 E_2/E_4 显著相关, r 分别为 0.721 ($P < 0.01$) 和 0.710 ($P < 0.01$), 表明芳香结构、腐殖化程度与有机物分子量和团聚化程度呈正相关。总而言之, 污水再生脱氮除磷过程与 DOM 密切相关。

表2 水质化学指标与紫外光谱参数的相关性分析

Table 2 Pearson correlation between ultraviolet fluorescence spectra and the other water quality chemical indicators

项目	COD_{Cr}	TN	$NH_4^+ -N$	$NO_3^- -N$	$NO_2^- -N$	TP	$SUVA_{254}$	$SUVA_{260}$	E_2/E_4	E_{253}/E_{203}
COD_{Cr}	1.000	0.942 **	0.928 **	0.228	-0.377	0.213	-0.288	-0.303	-0.288	0.584
TN		1.000	0.997 **	-0.009	-0.473	0.403	-0.262	-0.273	-0.267	0.637 *
$NH_4^+ -N$			1.000	-0.054	-0.494	0.429	-0.241	-0.251	-0.255	0.659 *
$NO_3^- -N$				1.000	0.215	-0.767 **	-0.245	-0.268	0.072	-0.409
$NO_2^- -N$					1.000	-0.164	0.480	0.480	0.075	-0.292
TP						1.000	0.461	0.471	0.162	0.784 **
$SUVA_{254}$							1.000	0.999 **	0.721 *	0.349
$SUVA_{260}$								1.000	0.710 *	0.352
E_2/E_4									1.000	0.076
E_{253}/E_{203}										1.000

注: * 表示在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关; ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关。样本数为 10 个。

3 结论

(1) 经 MAO 工艺强化后再生水厂污水处理系统对 COD_{Cr} 、DOC、 $NH_4^+ -N$ 、TN 和 TP 的去除率分别为 95.14%、89.70%、99.74%、94.53% 和 97.26%, 其出水浓度分别为 13.36、3.19、0.14、3.31 和 0.46 mg/L, 达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准, 表明 MAO 工艺对常规污

染物的去除起到了强化作用。

(2) 通过紫外-可见吸收光谱特征及相关参数分析可知, 增设 MAO 工艺后, 在多级 A/O 交替条件下, DOM 进一步被分解, DOM 芳环取代基多为脂肪链类官能团, 取代基类型减少, 分子量和团聚化程度显著提高, 化合物的稳定性增强。MAO 处理单元对 DOM 去除率的提升, 可解决 MBR 由于有机沉积物、颗粒物和胶体污物而堵塞的问题, 大大缓解了膜压

力,降低了运行和维护成本。

(3)对污水再生过程处理单元水质化学指标与紫外光谱参数的相关性分析表明,TN、NH₄⁺-N 和 TP 与 E₂₅₃/E₂₀₃ 极显著相关,说明芳香环上取代基类型以脂肪链为主时对脱氮除磷促进作用更加明显。

参考文献

- [1] CHANG J, LEE W, YOON S. Energy consumptions and associated greenhouse gas emissions in operation phases of urban water reuse systems in Korea [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 141: 728-736.
- [2] LEVINE A D, ASANO T. Recovering sustainable water from wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (11): 201A-208A.
- [3] MENESES M, PASQUALINO J C, CASTELLS F. Environmental assessment of urban wastewater reuse; treatment alternatives and applications [J]. *Chemosphere*, 2010, 81 (2): 266-272.
- [4] RICE J, WESTERHOFF P. Spatial and temporal variation in de facto wastewater reuse in drinking water systems across the USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (2): 982-989.
- [5] MICHAEL-KORDATOU I, MICHAEL C, DUAN X, et al. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications [J]. *Water Research*, 2015, 77: 213-248.
- [6] TAO J, SKYLLBERG U, BJÖRN E, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved mercury in Xiaqing River-Laizhou Bay estuary, Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 19-30.
- [7] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology & Oceanography Methods*, 2008, 6 (11): 572-579.
- [8] 孙迎雪, 吴光学, 胡洪营, 等. 基于达标保证率的昆明市污水处理厂出水水质评价 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33 (6): 1113-1119.
- SUN Y X, WU G X, HU H Y, et al. Assessment of effluent quality of wastewater treatment plant in Kunming based on the percentile of standard compliance method [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33 (6): 1113-1119.
- [9] 王伟, 彭永臻, 孙亚男, 等. 分段进水 A/O 工艺流量分配方法与策略研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, 3 (1): 89-92.
- WANG W, PENG Y Z, SUN Y N, et al. Study of influent flow distribution methods and strategies in step-feed A/O process [J]. *Chinese Journal Environmental Engineering*, 2009, 3 (1): 89-92.
- [10] 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 等. 多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 [J]. *环境科学*, 2016, 37 (9): 3460-3465.
- YIN Z H, SHENG X L, LIU R, et al. Enhanced pollutants removal in a municipal wastewater treatment plant with multistage A/O process [J]. *Environmental Science*, 2016, 37 (9): 3460-3465.
- [11] SANCHEZ N P, SKERITOTIS A T, MILLER C M. A PARAFAC-based long-term assessment of DOM in a multi-coagulant drinking water treatment scheme [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (3): 1582-1591.
- [12] OSBURN C L, HANDSEL L T, MIKAN M P, et al. Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (16): 8628-8636.
- [13] LEYVA-DÍAZ J C, MUÑO M M, GONZÁLEZ-LÓPEZ J, et al. Anaerobic/anoxic/oxic configuration in hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for nutrient removal from municipal wastewater [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 3 (6): 449-458.
- [14] 侯迪波, 张坚, 陈冷, 等. 基于紫外-可见光光谱的水质分析方法研究进展与应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33 (7): 1839-1844.
- HOU D B, ZHANG J, CHEN L, et al. Water quality analysis by UV-VIS spectroscopy: a review of methodology and application [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33 (7): 1839-1844.
- [15] MARKECHOVA D, TOMKOVA M, SADECKA J. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis in drinking water treatment: a review [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, 22 (5): 1289-1295.
- [16] BRIDGEMAN J, BIEROZA M, BAKER A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2011, 10 (3): 277-290.
- [17] SGROI M, ROCCARO P, KORSHIN G V, et al. Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 323 (5): 367-376.
- [18] 吕清. 连续流动分析-分光光度法测定水和废水中总氮 [J]. *环境监测管理与技术*, 2014 (1): 42-45.
- LÜ Q. Determination of total nitrogen in water and wastewater by continuous flow analysis and spectrophotometric method [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2014 (1): 42-45.
- [19] 申颖洁, 廖日红, 战楠, 等. 生物强化组合工艺处理河水的三维荧光及生物多样性分析 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7 (1): 125-131.
- SHEN Y J, LIAO R H, ZHAN N, et al. Excitation-emission matrix fluorescence spectra and microbial diversity analysis of river water in biological enhanced integrated process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7 (1): 125-131.
- [20] 申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 等. 印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究 [J]. *环境科学*, 2015, 36 (9): 3304-3310.
- SHEN Y Y, LIU R, XU C C, et al. AOX pollution in wastewater treatment process of dyeing and dyestuff chemical industries [J]. *Environmental Science*, 2015, 36 (9): 3304-3310.
- [21] ZHANG L Y, YE Y B, WANG L J, et al. Nitrogen removal processes in deep subsurface wastewater infiltration systems [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 77 (23): 275-283.
- [22] WU L N, LIANG D W, XU Y Y, et al. A robust and cost-effective

- integrated process for nitrogen and bio-refractory organics removal from landfill leachate via short-cut nitrification, anaerobic ammonium oxidation in tandem with electrochemical oxidation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 296-301.
- [23] ZHANG Z Y, LEI Z F, ZHANG Z Y, et al. Relationship between variation of nitrite-nitrogen concentration and removal efficiency for soil aquifer treatment process [J]. *Journal of Fudan University*, 2006, 45(6): 755-761.
- [24] WU L, ZHANG L, XU Y, et al. Advanced nitrogen removal using bio-refractory organics as carbon source for biological treatment of landfill leachate [J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 170: 306-313.
- [25] AKIZUKI S, TENG K W, AOKI Y, et al. Effects of substrate COD/NO₂⁻-N ratio on simultaneous methanogenesis and short-cut denitrification in the treatment of blue mussel using acclimated sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 99: 16-23.
- [26] HONG J M, HU M M, SUN R, et al. Unraveling characteristics of nutrient removal and microbial community in a novel aerated landscape-activated sludge ecological system [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 280-288.
- [27] CHEN Y, PENG C, WANG J, et al. Effect of nitrate recycling ratio on simultaneous biological nutrient removal in a novel anaerobic/anoxic/oxic (A²/O)-biological aerated filter (BAF) system [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5722-5727.
- [28] 李捷, 熊必永, 张杰. 电子受体对厌氧/好氧反应器聚磷菌吸磷的影响 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(5): 619-622.
- LI J, XIONG B Y, ZHANG J. Effects of different types of electron acceptors on phosphate uptake in anaerobic-aerobic process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 37(5): 619-622.
- [29] 苏婉琳, 韩萍芳. 传统厌氧/好氧生物除磷与厌氧/缺氧反硝化除磷效能的比较 [J]. *生物加工过程*, 2011, 9(6): 49-53.
- SU W L, HAN P F. Comparison between traditional biological phosphorus removal by anaerobic/aerobic and denitrifying phosphorus removal by anaerobic/aerobic [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2011, 9(6): 49-53.
- [30] 余鸿婷, 李敏. 反硝化聚磷菌的脱氮除磷机制及其在废水处理中的应用 [J]. *微生物学报*, 2015, 55(3): 264-272.
- YU H T, LI M. Denitrifying and phosphorus accumulating mechanisms of denitrifying phosphorus accumulating organisms (DPAOs) for wastewater treatment: a review [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2015, 55(3): 264-272.
- [31] HAN Y, ZHANG W, LU W, et al. Co-immobilization of *Pseudomonas stutzeri* YHA-13 and *Alcaligenes* sp. ZGED-12 with polyvinyl alcohol-alginate for removal of nitrogen and phosphorus from synthetic wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(22): 2813-2820.
- [32] 吕冬梅, 彭永臻, 赵伟华, 等. A²O-BAF 工艺反硝化聚磷效果的影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3266-3274.
- LÜ D M, PENG Y Z, ZHAO W H, et al. Factors influencing the denitrifying phosphorus removal efficiency of A²O-BAF process [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11): 3266-3274.
- [33] HU Z R, WENTZEL M C, EKAMA G A. Anoxic growth of phosphate-accumulating organisms (PAOs) in biological nutrient removal activated sludge systems [J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4927-4937.
- [34] DIGNAC M F, GINESTET P, RYBACKI D, et al. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter [J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4185-4194.
- [35] SUN F, SUN B, HU J, et al. Organics and nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A₂O-MBR in a pilot-scale [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 416-424.
- [36] GE S, PENG Y, WANG S, et al. Enhanced nutrient removal in a modified step feed process treating municipal wastewater with different inflow distribution ratios and nutrient ratios [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9012-9019.
- [37] ZHANG M, PENG Y, WANG C, et al. Optimization denitrifying phosphorus removal at different hydraulic retention times in a novel anaerobic anoxic oxic-biological contact oxidation process [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 106: 26-36.
- [38] ESSANDOH H M, TIZAOUI C, MOHAMED M H, et al. Soil aquifer treatment of artificial wastewater under saturated conditions [J]. *Water Research*, 2011, 45(14): 4211-4226.
- [39] MANNINA G, CAPODICI M, COSENZA A, et al. Carbon and nutrient biological removal in a University of Cape Town membrane bioreactor: analysis of a pilot plant operated under two different C/N ratios [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 289-299.
- [40] ZANETTI F, DE LUCA G, SACCHETTI R. Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3768-3771.
- [41] FALAHTI-MARVAST H, KARIMI-JASHNI A. Performance of simultaneous organic and nutrient removal in a pilot scale anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system treating municipal wastewater with a high nutrient mass ratio [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 104: 363-370.
- [42] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征 [J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 933-941.
- LI L L, JIANG T, YAN J L, et al. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir Areas [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 933-941.
- [43] TEHRANI N C, D' SA E J, OSBURN C L, et al. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon from sea-viewing wide field-of-view sensor (SeaWiFS), moderate resolution imaging spectroradiometer (MODIS) and MERIS sensors: case study for the Northern Gulf of Mexico [J]. *Remote Sensing*, 2013, 5(3): 1439-1464.
- [44] ZHU G, YIN J, ZHANG P, et al. DOM removal by flocculation process: Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) characterization [J]. *Desalination*, 2014, 346: 38-45.

- [45] YANG X, ZHOU Z, RAJU M N, et al. Selective elimination of chromophoric and fluorescent dissolved organic matter in a full-scale municipal wastewater treatment plant [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 11 (3) : 1-12.
- [46] WANG L, WU F, ZHANG R, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21 (5) : 581-588.
- [47] WANG F L, BETTANY J R. Influence of freeze-thaw and flooding on the loss of soluble organic carbon and carbon dioxide from soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22 (4) : 709-714.
- [48] 张甲坤, 曹军, 陶澍. 土壤水溶性有机物的紫外光谱特征及地域分异 [J]. *土壤学报*, 2003, 40 (1) : 118-122.
- [49] JAFFÉR, YAMASHITA Y, MAIE N, et al. Dissolved organic matter in headwater streams: compositional variability across climatic regions of North America [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 94 (4) : 95-108.
- [50] GHERNAOUT D. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation: a review [J]. *Journal of King Saud University (Science)*, 2014, 26 (3) : 169-180.
- [51] SCIUBBA L, CAVANI L, GRIGATTI M, et al. Relationships between stability, maturity, water-extractable organic matter of municipal sewage sludge composts and soil functionality [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 (17) : 13393-13403.
- [52] ZHU W, YAO W, DU W. Heavy metal variation and characterization change of dissolved organic matter (DOM) obtained from composting or vermicomposting pig manure amended with maize straw [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (12) : 12128-12139.
- [53] MAQBOOL T, QUANG V L, CHO J, et al. Characterizing fluorescent dissolved organic matter in a membrane bioreactor via excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 89 (2) : 31-39. ▷