

3D-EEMs 和 PARAFAC 解析土壤渗滤处理污水厂二级出水研究

吕晶晶^{1,2}, 窦艳艳¹, 龚为进¹, 段学军¹, 张列宇³, 席北斗³, 于水利², 侯立安^{2,4}

1. 中原工学院, 河南 郑州 450007
2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092
3. 中国环境科学研究院, 北京 100012
4. 火箭军后勤科学技术研究所, 北京 100190

摘要 利用三维荧光光谱(3D-EEMs)和平行因子分析(PARAFAC)的方法研究了土壤渗滤处理污水厂二级出水中氮、磷及溶解性有机物(DOM)的垂直分布特征。试验在一个中试规模的土壤渗滤系统中进行,反应器自上而下每隔 30 cm 设置一个采样口,采集的样品通过 PARAFAC 识别出系统不同点位的 DOM 具有 4 个荧光组分,包括 2 个类腐殖质物质(C1, C2)、2 个类蛋白质(C3, C4)。对荧光组分浓度得分 F_{\max} 分析得出, C4 代表的类色氨酸比其他 3 类物质更易于降解,即类色氨酸最易降解,其次为类富里酸、类胡敏酸类物质、类蛋白质。四种组分的 F_{\max} 变化幅度都应在 0~30 cm 处最大,表明此处生化反应最为剧烈,DOM 的迁移转化速率最大。运用 PARAFAC、主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)等手段,可以揭示土壤渗滤系统中 DOM 的来源和不同深度的变化规律。土壤渗滤系统在 $4 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 的低负荷条件下处理污水处理厂二级出水,对 TN 和 $\text{NO}^3\text{-N}$ 的去除是不利的,后续可以耦合反硝化滤池等工艺强化反硝化脱氮,进一步提高氮素的去除率。土壤对磷的吸附尚未达到饱和的状态,保持了较高的 TP 去除效率。

关键词 溶解性有机物; 土壤渗滤; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 污水处理厂二级出水

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1207-07

引言

城市生活污水经过污水处理厂二级生物处理之后,氮、磷和有机物浓度都得到了较大的削减,但是其出水中仍然含有一定量的微生物代谢产物、消毒副产物、天然有机物等,因此,城市污水处理厂二级出水中的有机物组成更加复杂。随着水资源的日益短缺,城市污水处理厂二级出水作为一种可再生水资源受到广泛关注,而其中的有机物组成及分布特征对水安全具有重大影响^[1-2]。

土壤渗滤系统作为一种低成本、高收益的生态污水处理法受到国内外学者越来越多的重视,而将城市污水处理厂二级出水与土壤渗滤系统耦合的工艺成为污水回用可供选择的新途径。

3D-EEMs 可以用来反映荧光强度同时随发射波长及激发波长变化的特征,对 DOM 分子内与分子间的动力学特性、含有苯环或共轭双键的有机物组成特征均能准确地反

映,是灵敏区别和表征水体中不同 DOM 特征的最佳光谱分析技术之一^[3-5]。目前,国内外关于 DOM 的研究主要集中在河流、湖泊、海洋、污水处理厂、人工湿地等自然和人工生态系统中,而对土壤渗滤系统中 DOM 的垂直分布特征仍鲜见报道。此外,对土壤渗滤系统营养物质迁移转化的研究大多数为脱氮的机理研究,很少有学者关注其中 DOM 的迁移转化规律,尚未见水质指标尤其是氮磷与 DOM 之间内在关系的研究。本文利用 3D-EEMs 结合 PARAFAC 的方法^[6-11],研究了土壤渗滤系统中垂直点位样品各荧光组分的特点,从而为分析比较不同深度的土壤渗滤系统 DOM 的荧光性质提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试验装置

试验用大型土壤渗滤系统是由直径 30 cm、高 2.5 m、壁厚 1 cm 的 UPVC 制作而成的柱子,其中填充了北京市顺义

收稿日期: 2018-09-25, 修订日期: 2019-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1404523), 河南省高等学校重点科研项目(16A560026), 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2016039), 河南省高等学校供热空调重点学科开放实验室项目(2017HAC108)资助

作者简介: 吕晶晶, 女, 1985 年生, 中原工学院讲师 e-mail: zd-ljq@163.com

区某村的农田土壤 2 m, 底部是约 15 cm 厚的砾石层, 碎石直径为 1~3 cm。由蠕动泵将污水从储水池提升至柱子顶部, 通过滴滤的方式进入土壤, 连续进水, 进水流量为 $4 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 蠕动泵型号为 BT100-1515X。试验进水为北京市朝阳区北小河污水处理厂的二级生物处理之后二次沉淀池的出水, 其水质指标见表 1。不同点位出水中有机物的基本物理化学性质见表 2。

表 1 污水处理厂二级出水水质

Table 1 The water quality of waste water plant outlet

水质指标	平均值	最大值	最小值
$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7.66	18.56	3.23
$\text{NO}_2^--\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.35	0.92	0.04
$\text{NO}_3^--\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	17.51	25.26	13.75
$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	58.4	82.0	29.0
$\text{TN}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	24.28	30.77	12.07
$\text{TP}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6.30	16.30	2.69

1.2 样品采集和测定

实验设计采样点 7 个, 分别为进水, -30, -60, -90, -120, -150 和 -180 cm 处出水, 依次编号为 S0—S6。每个点随机采用 2 次, 因此实验总共采集了 14 个水样品。样品用土壤溶液采用器+注射器相结合的办法采集, 将所采集样品保存于 50 mL 的聚氯乙烯塑料 PVC 采样瓶中, 在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温下保存, 扫描三维荧光光谱之前先用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的水系膜进行过滤^[6]。总氮(TN)采用碱性过硫酸钾消解—紫外分光光度法进行测定, 溶解性有机碳(DOC)的测定采用岛津在线 TOC 测定仪 shimadzu TOC 4200^[6]。对于进水和反应器出水的 COD, TN, TP, NH_4^+-N , NO_2^--N , NO_3^--N 测定均采用标准方法^[7]。其中, COD 采用快速消解法测定, TN, TP, NH_4^+-N , NO_2^--N , NO_3^--N 采用分光光度法测定^[2]。

1.3 三维荧光光谱分析及数据处理方法

采用 HITACHIF-7000FL 型荧光光度计扫描不同样品的三维荧光光谱, 激发光源为功率 150 W 的氙弧灯, 信噪比大于 110, 光电倍增管电压为 700 V, Ex 和 Em 的步长均为 5

nm, 响应时间为自动。三维荧光光谱激发波长 Ex 测定范围 200~450 nm, 发射波长 Em 范围 280~550 nm, 扫描速度 $12\ 000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ^[5-6]。用 Matlab R2009a 软件对扫描所得原始图谱进行分析, 去除拉曼散射和瑞利散射, 并做归一化处理, 采用平行因子分析模型 PARAFAC 对三维荧光光谱进行模拟^[7]。相同条件下, 扫描水样和超纯水的三维荧光光谱, 超纯水作为空白, 把所有水样的三维荧光光谱扣除空白, 并把导出的数据用 Matlab 的 DOMFluor 工具箱通过一致性分析和对半检验确定荧光组分数和各样品在相应组分的浓度得分值 F_{max} 。

2 结果与讨论

2.1 COD, TN, TP 等常规指标垂直分布特征

由表 2 可知, 从进水到地面以下 180 cm 处, COD 的总去除率仅为 16.1%。而 TN 经过土壤渗滤系统之后浓度非但没有减少, 还呈现增加的态势, 表明土壤渗滤系统在处理低负荷的污水处理厂二级出水时, 土壤介质中含氮物质溶出, 导致出水 TN 浓度不减反增。显见 NO_3^--N 在进入土壤渗滤系统之后, 浓度不减反增, 结合 NH_4^+-N , NO_2^--N 和 TN 浓度, 可知, 这个浓度的增加并非由 NH_4^+-N , 和 NO_2^--N 的氧化转化而来, 而是土壤中 NO_3^--N 的溶出造成的。即系统在 $4 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 的低负荷条件下运行, 对 TN 和 NO_3^--N 的去除是不利的。各采样点 NO_2^--N 的平均去除率为 81.5%, 前 30 cm 的去除率占到了 64.5%, 进水 NO_2^--N 浓度过高可能是导致系统脱氮效率低的一个原因。各采样点 NH_4^+-N 的平均去除率仅为 26%。仅在 0~30 cm 处, NH_4^+-N 浓度有所增加, 随后逐渐减少。TP 的浓度沿程变化, 从进水到地面以下 180 cm 处, 总去除率达到了 93.6%, 其中, 仅在 0~30 cm 处的去除率就达到了 85.0%。表明系统在 TN 去除效果不佳的情况下, 仍然保持了较高的 TP 去除率, 这主要和 TP 的去除机理密不可分, 磷在土壤渗滤系统中主要是通过土壤吸附去除的^[7], 在系统运行期间内, 土壤对磷的吸附尚未达到饱和的状态, 因此, 保持了较高的 TP 去除效率。

表 2 土壤渗滤系统中不同深度处出水水质指标

Table 2 The outlet characteristics in different depth of the soil infiltration system

编号	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
点位	进水	-30	-60	-90	-120	-150	-180
$\text{TN}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	24.28	60.74	59.15	59.12	61.87	76.94	87.85
$\text{TP}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.76	0.26	0.12	0.20	0.35	0.29	0.11
$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	58.43	49.82	55.20	47.15	46.22	59.77	49.02
$\text{NO}_3^--\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	17.51	59.83	57.66	53.86	56.25	71.56	79.12
$\text{NO}_2^--\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.35	0.13	0.18	0.10	0.06	0.07	0.07
$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7.66	13.05	6.61	6.54	5.32	5.66	5.66

2.2 DOM 来源、结构及其垂直分布特性解析

微生物源和陆源 DOM 的 $f_{450/500}$ 两个端值分别为 1.9 和 1.4, 即当 $f_{450/500} > 1.9$ 时, DOM 主要由陆源有机物产生, 而当 $f_{450/500} < 1.4$ 时, DOM 主要来源于微生物或藻类活

动^[2]。表 3 表明, 进水中 DOM 的 $f_{450/500}$ 均值为 2.262, 大于端值 1.9, 表明作为进水的污水处理厂二级出水中有机物是陆源的。而系统中其余各采样点的 $f_{450/500}$ 均大于 1.9, 表明土壤渗滤系统中有机物的来源都是陆源的, 即土壤本身是系

统有机物的主要来源,并且可以看出进入土壤渗滤系统之后 $f_{450/500}$ 呈现出逐渐增大的趋势。

研究表明^[2],单位浓度 DOM 值在 254 nm 处的紫外吸光度 SUVA₂₅₄ 值越大,DOM 的芳香性就越大,其组分中包含的含苯环化合物就越多。从表 3 可以看出,SUVA₂₅₄ 值从 S0—S1 增大,从 S1—S6 又逐渐下降,S6 有增加。其中变化幅度以 S0 到 S1 最大,均值从 1.234 L·mg⁻¹·m⁻¹ 变为 3.252 L·mg⁻¹·m⁻¹。表明土壤本身是芳香性物质的主要

来源,这与对 $f_{450/500}$ 的分析得出的结论类似。表明土壤渗滤系统中 DOM 的芳香性化合物含量很高,尤其是在 S1 处达到峰值,即在 30 cm 处达到最大,随后系统中的 DOM 的芳香性又有所降低,说明苯系化合物发生了迁移转化,随着深度的增加土壤渗滤系统对芳香性物质有去除的能力。最后出水 S6 的 SUVA₂₅₄ 值仍然比进水 S0 的大,表明用土壤渗滤系统去除污水处理厂二级出水中的含苯化合物需要更深的埋深或者其他强化手段。

表 3 土壤渗滤系统不同深度处出水中有机物基本物理化学性质

Table 3 The organic matter basic physicochemical characteristics in outlet on different depth

编号	点位/cm	类型	$f_{450/500}$	SUVA ₂₅₄	E_{253}/E_{203}	A_4/A_1	S_R
S0	进水	min~max	2.188~2.279	1.183~1.273	0.033~0.073	1.004~2.574	0.308~0.412
		mean±SD	2.262±0.289	1.234±0.061	0.056±0.010	2.314±0.492	0.314±0.021
S1	-30	min~max	1.976~2.121	3.116~3.306	0.095~0.112	1.666~1.869	0.166~0.192
		mean±SD	2.067±0.128	3.252±0.071	0.109±0.040	1.768±0.143	0.171±0.011
S2	-60	min~max	2.116~2.137	2.654~2.697	0.065~0.081	1.960~2.208	0.173~0.196
		mean±SD	2.124±0.325	2.680±0.005	0.076±0.006	2.084±0.175	0.184±0.020
S3	-90	min~max	2.159~2.173	2.443~2.652	0.044~0.098	2.200~2.846	0.154~0.171
		mean±SD	2.169±0.125	2.587±0.033	0.068±0.021	2.523±0.457	0.163±0.013
S4	-120	min~max	2.266~2.479	1.941~1.945	0.029~0.043	4.182~4.475	0.077~0.094
		mean±SD	2.366±0.215	1.942±0.001	0.034±0.007	4.329±0.207	0.085±0.026
S5	-150	min~max	2.365~2.485	1.736~1.749	0.024~0.033	1.579~2.525	0.081~0.099
		mean±SD	2.375±0.223	1.742±0.009	0.029±0.006	2.052±0.669	0.090±0.017
S6	-180	min~max	2.387~2.441	1.521~1.548	0.023~0.031	2.025~2.280	0.161~0.195
		mean±SD	2.418±0.323	1.542±0.009	0.026±0.003	2.152±0.180	0.177±0.034

紫外吸光度比值 E_{253}/E_{203} 与 DOM 苯环上连接的官能团类别有关,此值越大,表明苯环取代基中含有的碳基、羧基、氨基等极性官能团量越多,此值越小,则表明取代基中含有的脂肪类和酯类等非极性官能团量越多。表 3 显示,从 S0—S1, E_{253}/E_{203} 的均值增大,土壤会将一些极性官能团带入水体,而从 S1—S6, E_{253}/E_{203} 的均值不断减小。显示进入土壤渗滤系统之后,由上至下,DOM 苯环结构上的取代基发生了变化,有机物苯环结构上脂肪族等非极性官能团含量逐渐增多,并趋于稳定。且当有机物结构中非极性官能团含量较多时,疏水性强,有利于土壤吸附^[13]。最后出水 S6 中的 E_{253}/E_{203} 值比进水 S0 的小,表明经过土壤渗滤系统之后,DOM 中苯环结构上的取代基可更多地转化为非极性官能团。

前人研究指出 A_4/A_1 值与有机物的腐殖化程度有关, A_4/A_1 值越大,表明有机物腐殖化程度越高。由 S0—S1, 该值减小,表明从进水到 -30 cm 处,有机物腐殖化程度减小。随后由 S2—S4, A_4/A_1 值又呈现增加的趋势,表明有机物腐殖化程度又有所增加。有机物的腐殖化程度与溶解氧浓度有关,也即与间接表征溶解氧浓度的氧化还原电位有关^[11]。氧化还原电位过高或过低对有机物的腐殖化都会产生不利影响, -30 cm 以上距地面层较近,氧化还原电位较高,因此有机物腐殖化程度降低了。而自 -30 cm 以下氧化还原电位降低了,并且在 -120 cm 处有机物的腐殖化程度达到最大值,随后又有所下降。

S_R 值的大小与有机物分子量有关,此值越大,有机物分子量越小。由表 3 可知,进水的 S_R 最大,均值为 0.314,表明城市污水处理厂二级出水中含有的有机物分子量较小,主要是一些可溶性蛋白质,而进入反应器后,该值大大减小了,有机物分子量增大,主要是土壤中分子量较大的类腐殖物质和类蛋白物质的溶出。而后, S_R 值变化的规律性不明显,不同点位出水的 S_R 值既有增加又有减少,这表明随着深度的增加 DOM 发生迁移转化,其中在 -120 cm 处的出水达到最小值,即此处出水中有机物分子量最大。此外,仅从进水的 S_R 值也可以看出,经过土壤渗滤系统处理之后,有机物分子量增大,有机物组成变得更加复杂。

2.3 DOM 垂直荧光组分特征

采用三维荧光光谱,再根据平行因子模型 PARAFAC 共识别出土壤渗滤系统中 DOM 有 4 个荧光组分,如图 1 分别为组分 C1(250, 325/400),组分 C2(250, 350/460),组分 C3(275/340),组分 C4(225, 310/375)。其中 C1 为类富里酸类物质,代表陆源性腐殖质, C2 为类胡敏酸,也为陆源性腐殖物质, C3 为类蛋白质, C4 为类色氨酸组分,且这 4 种组分各出水点有机物均为陆源的。前人研究指出地下水中 DOM 主要来源于陆源和微生物源,而本研究土壤渗滤系统中的 DOM 主要来自于陆源,这一点通过 $f_{450/500}$ 的值也得到了证明。

图 2 是土壤渗滤系统中不同点位 DOM 荧光组分 F_{max} 的分布图,从图中可以明显看出, C1, C2, C3 三组分的 F_{max} 先

增加后减小,表明 C1, C2, C3 分别代表的类胡敏酸和类富里酸等类腐殖质物质及类蛋白物质的 F_{\max} 在进入土壤渗滤系统时有所增加,随后随着深度的增加而减少。C4 代表的类色氨酸物质的 F_{\max} 在进入土壤渗滤系统中有所减少,随着深度

的增加不断减少。四种组分的 F_{\max} 变化幅度都应在 0~30 cm 处最大。C4 代表的类色氨酸比其他三类物质更易于降解,即类色氨酸最易降解,其次为类富里酸、类胡敏酸类物质、类蛋白质。

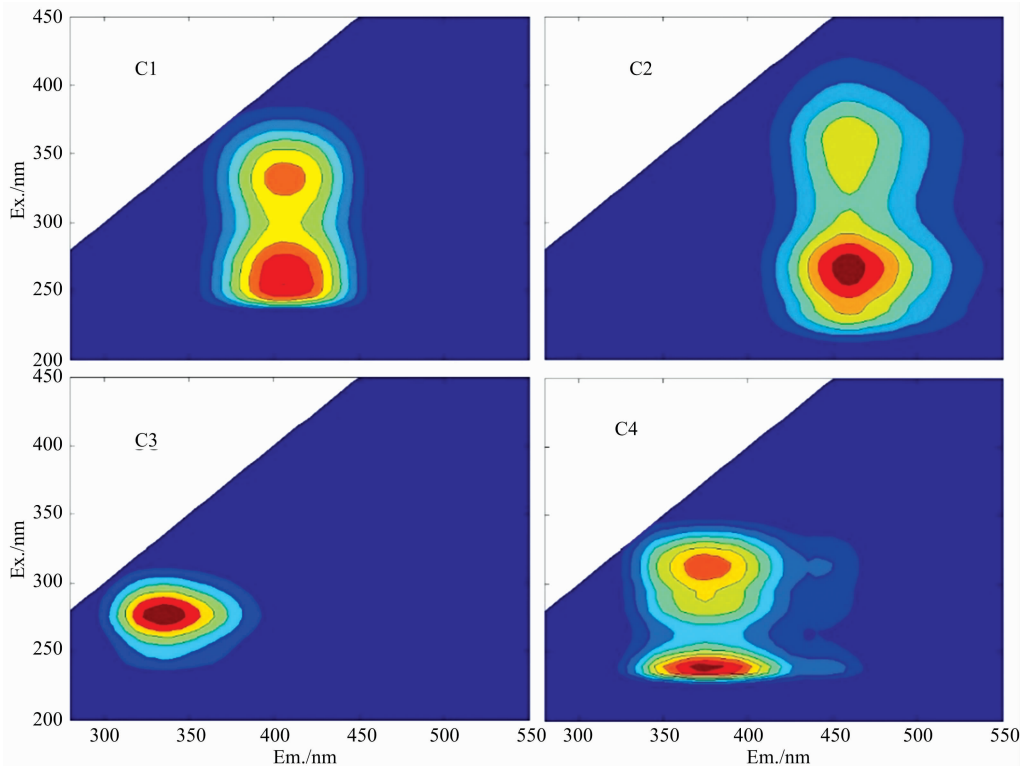


图 1 用 PARAFAC 识别出的土壤渗滤系统中 DOM 4 个组分

Fig. 1 The four components of DOM in soil infiltration system identified by PARAFAC

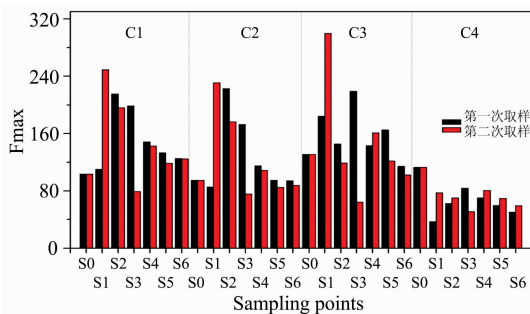


图 2 土壤渗滤系统中不同点位 DOM 荧光组分分布

Fig. 2 Distribution of DOM fluorescence components at different sites in soil infiltration system

2.4 DOM 时空变化特征

为了进一步分析 DOM 的时空变化特征,将不同点位的 DOM 经过 PARAFAC 所得的各组分 F_{\max} 进行 PCA。从图 3 (a)可以看出,土壤渗滤系统中 DOM 有两个主成分因子,主成分因子 1 可以解释 63.8% 的变量,主成分因子 2 可以解释 24.8% 的变量,两个主成分因子一共解释了所有变量 88.6%,说明这两个因子可以解释大多数的荧光信息。每个主成分因子的得分都是由 4 个荧光组分组成的。

$$\text{主成分 1} = 0.391C1 + 0.376C2 + 0.320C3 - 0.045C4 \quad (1)$$

$$\text{主成分 2} = -0.089C1 - 0.027C2 + 0.074C3 + 0.993C4 \quad (2)$$

由式(1)可知,主成分因子 1 中类腐殖质组分及难降解类蛋白 C1, C2 和 C3 的系数(0.391, 0.376 和 0.320)高于类色氨酸组分 C4(0.045),即因子 1 主要由类腐殖质荧光组分 C1 和 C2 控制。由式(2)可知,主成分 2 中类色氨酸组分 C4 的系数(0.993)高于类腐殖质组分及难降解类蛋白组分 C1, C2 和 C3(0.089, 0.027 和 0.074),即因子 2 主要由类色氨酸组分 C4 决定。所以,主成分因子 1 主要代表类腐殖质组分和难降解类蛋白组分,而主成分因子 2 则代表类色氨酸组分。

图 3(b)是样品在主成分因子 1 和因子 2 中的得分图,两个进水样品,聚集在主成分因子 1 的负方向和主成分因子 2 的正方向,表明进水中含有大量类色氨酸物质。S21 和 S22 在第四象限,表明-60 cm 处的出水组分主要由主成分因子 1 控制,为类腐殖质物质和难降解类蛋白质。S31 和 S12 在第一象限,其余样品大多数集中在第三象限,即在因子 1 和因子 2 的负值部分比较集中。表明随着土壤渗滤系统深度的增加,DOM 的组成发生变化,由进水中的含有大量色氨酸,转化为类腐殖质和难降解类蛋白质,到出水这些物质的含

量都有所减少。

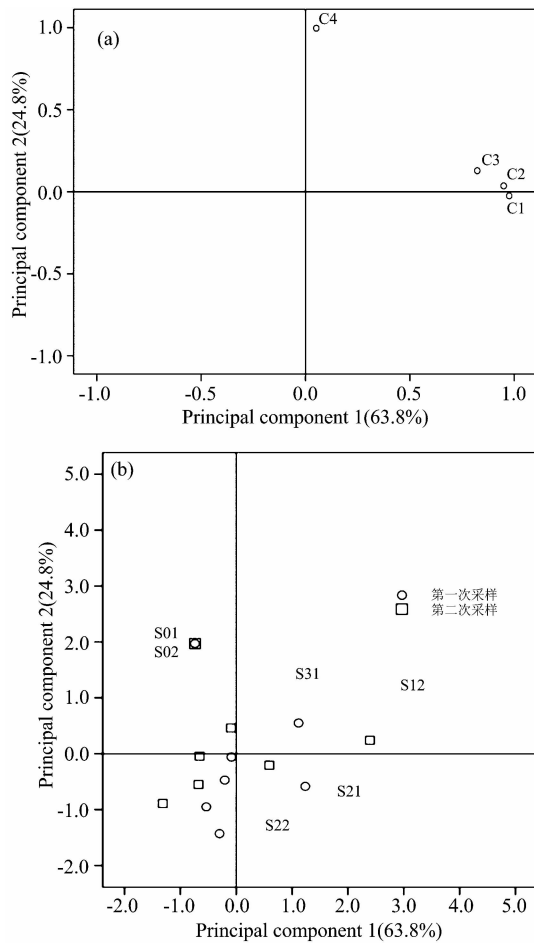


图 3 土壤渗滤系统中 DOM 的主成分分析
Fig. 3 Principal component analysis of DOM in soil infiltration

图 4 是将土壤渗滤系统中 7 个不同点位 2 次取样的平行因子组分浓度得分 F_{max} 进行 CA 的结果 (S01, S02 分别代表第一、二次取进水的样品, 依次类推), 表明当欧几里德距离小于 10 时, 可以聚为三类, 第一类是第一、二次进水的样品, 第二类是 -60 cm 出水、-30 cm 第一次出水和 -90 cm 第二次出水样品, 第三类为除了前面两类的剩余样品, 说明进水和系统中的 DOM 具有不同的来源, 这跟前面通过对 $f_{450/500}$ 等参数对 DOM 源进行的分析结果相一致, 再次表明进入土壤渗滤系统之后, 土壤当中富含的陆源有机物成为 DOM 的主要来源。如果对第二类结果做进一步分析, 可以发现, 二次次采样中 -60 cm 处出水的同源性更近一些, 表明 -60 cm 以下 DOM 组分再次发生较大变化, 结合前面面对 $SUVA_{254}$ 的分析, 可知这可能跟 DOM 中的芳香性物质随着深度增加发生迁移转化有关^[2]。

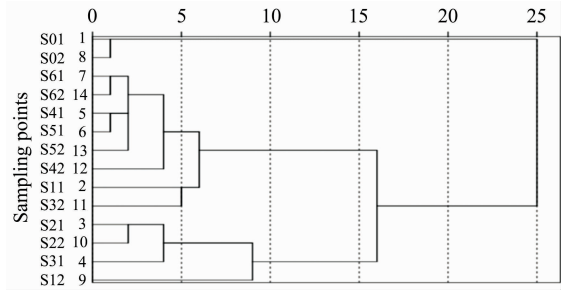


图 4 两次采样七个不同点位平行因子得分 F_{max} 聚类分析
Fig. 4 Clustering analysis of F_{max} of PARAFAC in 7 different sampling sites of two samples

2.5 DOM 各荧光组分相关性分析

表 4 为对不同理化及有机物参数间做的皮尔逊相关性分析, 结果表明, 在 TN 和 COD 去除效果不佳的情况下, 4 种荧光组分 C1, C2, C3 和 C4 的 F_{max} 与其他指标的相关性不

表 4 不同参数间相关性分析

Table 4 Analysis of the correlation between different parameters

	DOC	pH	TN	TP	COD	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	$f_{450/500}$	SUVA ₂₅₄	E_{253}/E_{203}	A_4/A_1	S_R	C1	C2	C3	C4
DOC	1	-0.556	-0.230	0.446	0.273	-0.335	0.273	-0.850 *	0.637	-0.836 *	-0.756 *	0.410	0.182	-0.616	-0.525	-0.879 **	0.591
pH		1	-0.302	0.103	0.144	-0.202	0.320	0.656	-0.533	0.445	0.618	-0.133	0.179	0.635	0.638	0.616	0.049
TN			1	-0.844 *	-0.298	0.990 **	-0.887 **	-0.262	0.405	0.101	-0.373	-0.070	-0.719	0.136	-0.109	-0.099	-0.887 **
TP				1	0.481	-0.894 **	0.876 **	0.087	0.049	-0.552	-0.026	0.008	0.763 *	-0.562	-0.356	-0.128	0.955 **
COD					1	-0.296	0.553	-0.056	0.057	-0.372	-0.105	-0.494	0.339	-0.184	-0.086	-0.197	0.423
NO ₃ ⁻ -N						1	-0.891 **	-0.174	0.289	0.226	-0.259	-0.108	-0.743	0.261	0.015	0.002	-0.934 **
NO ₂ ⁻ -N							1	0.227	-0.309	-0.264	0.283	-0.258	0.906 **	-0.175	0.083	-0.091	0.846 *
NH ₄ ⁺ -N								1	-0.724	0.635	0.861 *	-0.459	0.278	0.371	0.406	0.890 **	-0.093
$f_{450/500}$									1	-0.830 *	-0.973 **	0.398	-0.292	-0.681	-0.809 *	-0.617	0.055
SUVA ₂₅₄										1	0.831 *	-0.226	-0.245	0.829 *	0.795 *	0.723	-0.544
E_{253}/E_{203}											1	-0.415	0.296	0.641	0.741	0.750	-0.086
A_4/A_1												1	-0.399	-0.143	-0.220	-0.161	0.206
S_R													1	-0.231	0.025	-0.142	0.673
C1														1	0.957 **	0.434	-0.492
C2															1	0.375	-0.278
C3																1	-0.243
C4																	1

** 表示极显著相关 ($p < 0.01$, 双尾检验), * 表示显著相关 ($p < 0.05$, 双尾检验)

好, 结合前面章节中, 土壤渗滤系统在处理模拟生活废水和高氨氮废水时对 TN, COD 和 TP 的去除效果较好, 荧光组分的 F_{\max} 与其他理化指标的相关性显著, 由此, 我们推断可以用荧光组分 F_{\max} 与 TN, COD 和 TP 等理化指标的相关性来间接表征系统的处理效果。换言之, 如果通过相关性分析, 荧光组分 F_{\max} 与 TN, COD 和 TP 等理化指标相关性显著, 那么表明系统运行稳定, 处理效果良好。荧光组分 C1 和 C2 之间呈极显著相关, 表明类腐殖酸和类胡敏酸关系密切, 这也解释了二者之间的同源性。C3 与氨氮浓度极显著相关, C4 与总磷和亚硝酸盐氮浓度极显著相关, 表明类蛋白质和类色氨酸组分与脱氮和除磷有密切的联系。

3 结 论

(1) 通过 PARAFAC, 将土壤渗滤系统处理的污水处理

厂二级出水中 DOM 的三维荧光光谱提取出 4 个荧光组分, 包括 2 个类腐殖物质 (C1, C2) 和 2 个类蛋白质 (C3, C4)。(2) 对荧光组分浓度得分 F_{\max} 分析得出, C4 代表的类色氨酸比其他 3 类物质更易于降解, 即类色氨酸最易降解, 其次为类富里酸、类胡敏酸类物质、类蛋白质。四种组分的 F_{\max} 变化幅度都只在 0~30 cm 处最大, 表明此处生化反应最为剧烈, DOM 的迁移转化速率最大。(3) 结合 PARAFAC, PCA 和 CA 等手段, 可以揭示土壤渗滤系统中 DOM 的来源和不同深度的变化规律。荧光组分 F_{\max} 与 TN, COD, TP 等理化指标相关性显著, 表明系统运行稳定, 处理效果良好。(4) 土壤渗滤系统在 $4 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 的低负荷条件下处理污水处理厂二级出水, 对 TN 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除是不利的, 后续可以耦合反硝化滤池等工艺强化反硝化脱氮, 进一步提高氮素的去除率。(5) 在系统运行期间内, 土壤对磷的吸附尚未达到饱和的状态, 因此, 保持了较高的 TP 去除效率。

References

- [1] Yang L Y, Hur J, Zhuang W, Environ. Sci. Pollut. Res., 2015, 22(9): 6500.
- [2] LÜ Jing-jing, YU Shui-li, ZHANG Lie-yu, et al(吕晶晶, 于水利, 张列宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(8): 2549.
- [3] Jacquin C, Lesage G, Traber J, et al. Water Res., 2017, 118: 82.
- [4] Chen Z, Li M, Wen Q, et al. Water Res., 2017, 124: 566.
- [5] Wei D, Ngo H H, Guo W, et al. Bioresource Technol., 2018, 249: 410.
- [6] Chen W B, Smith D S, Gueguen C. Chemosphere, 2013, 92(4): 351.
- [7] Vakondios N, Koukouraki E E, Diamadopoulos E. Water Res., 2014, 63: 62.
- [8] Shabtai I A, Mishael Y G. Environ. Sci. Technol., 2016, 50(15): 8246.
- [9] Michael-Kordatou I, Michael C, Duan X, et al. Water Res., 2015, 77: 213.
- [10] Li W, Nanaboina V, Chen F, et al. J. Hazard. Mater., 2016, 304(2): 42.
- [11] Hofman-Caris C H M, Siegers W G, Van de Merlen K, et al. Chem. Eng. J., 2017, 327: 514.

Analysis of Two Stage Effluent from Sewage Treatment Plant by 3D-EEMs and PARAFAC

LÜ Jing-jing^{1, 2}, DOU Yan-yan¹, GONG Wei-jin¹, DUAN Xue-jun¹, ZHANG Lie-yu³, XI Bei-dou³, YU Shui-li², HOU Li-an^{2, 4}

1. Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

3. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China

4. Rocket Army Logistics Science and Technology Institute, Beijing 100190, China

Abstract The vertical distribution characteristics of nitrogen, phosphorus and DOM in secondary effluent of soil infiltration WWTP were studied by 3D-EEMs and PARAFAC. The experiment was carried out on a pilot-scale soil infiltration system with a sampling port at 30 cm intervals from top to bottom. The collected samples were identified by PARAFAC model as having 4 fluorescent components at different points in the system, including two humus substances (C1, C2) and two protein substances (C3, C4) respectively. Fmax analysis showed that the tryptophan represented by C4 was more easily degraded than other three kinds of substances, that is, tryptophan was the most easily degraded, followed by fulvic acid, humic acid and protein-like substances. The Fmax variation of the four components was the largest at 0~30 cm, which showed that the biochemical reaction was the most intense and the migration and transformation rate of DOM was the highest. The source of DOM in soil infiltration system and the variation law of DOM in different depths could be revealed by means of PARAFAC, PCA and CA. Soil infiltration system was unfavorable for TN and nitrate removal in treating secondary effluent of sewage treatment plant under $4 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ low load condition. The subsequent denitrification processes such as denitrification filter could be coupled to enhance denitrification and nitrogen removal rate. The adsorption of phosphorus on soil had not yet reached saturation state, and had maintained a high TP removal efficiency.

Keywords Dissolved organic matter; Soil infiltration; Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy; PARAFAC; Two stage effluent of WWTP

(Received Sep. 25, 2018; accepted Jan. 10, 2019)