

城市生活污水处理过程三维荧光光谱在线监测分析方法

杨金强^{1,2,4}, 赵南京^{1,4*}, 殷高方^{1,4}, 俞志敏², 甘婷婷^{1,4},
王翔^{1,3,4}, 陈敏^{1,3,4}, 冯春^{1,3,4}

1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
2. 合肥学院生物与环境工程系, 安徽 合肥 230601
3. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
4. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 采用三维荧光光谱(3D-EEMs)结合主成分分析(PCA)方法, 将城市生活污水的三维荧光光谱分为芳香性蛋白类、微生物代谢产物、腐殖酸类和富里酸类物质四个光谱区域, 判断各区域的主成分贡献率, 求取各区域的第一主成分区域值, 建立其与水体化学需氧量(COD)和总氮(TN)关系, 研究了城市生活污水处理效果快速分析评价方法。研究表明, 城市生活污水荧光物质主要由芳香性蛋白类物质、微生物代谢产物、腐殖酸类和富里酸类物质构成, 各物质的荧光区域分布不同, 在污水处理过程中芳香性蛋白类物质和微生物代谢产物区域光谱变化明显, 腐殖酸类和富里酸类物质区域光谱变化较小; 光谱各区域第一主成分区域值与水体 COD 及 TN 之间具有良好相关性, 其中芳香性蛋白类物质光谱第一主成分区域值与 COD 相关系数达到 97.63%, 芳香性蛋白类物质和微生物代谢产物第一主成分区域值之和与腐殖酸类和富里酸类物质第一主成分区域值之和的比值(Y_p/Y_f)与 TN 相关系数达到 94.02%。通过将水体三维荧光光谱结合主成分分析方法, 实现了对污水处理各流程的荧光光谱的信息降维提取, 避免了各物质荧光峰的重叠和光谱信息冗余; 通过水体中各物质的光谱特性将光谱分割为不同的物质区域, 求取各区域内光谱第一主成分区域值, 提高了物质识别的准确率, 有效地解决了各物质光谱信息识别问题; 通过利用芳香性蛋白类物质光谱第一主成分区域值和 Y_p/Y_f 与常规水质指标 COD 和 TN 作相关性分析, 为污水处理监测提供了一种实时有效的监测生活污水水质状况方法, 解决了污水处理流程难以实时准确监测的问题。因此, 利用三维荧光光谱结合主成分分析方法可对城市生活污水处理过程进行快速判别, 为污水处理过程中水质监测、工艺优化及处理效果评估提供了一种全新的快速在线监测分析方法。

关键词 城市生活污水; 三维荧光光谱; 主成分分析; 溶解性有机物

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-1993-05

引言

城市生活污水在组分、含量、结构的多样性和复杂性, 致使污水处理系统具有时变性、时滞性、扰动性以及非线性等特征^[1]。污水处理过程水质的传统检测方法是基于水体 COD、TN 等指标分析, 得到的数据往往不能真实反应污水中各污染物成分与含量, 难以实现实时监测, 还会产生二次污染, 导致无法及时准确地反馈各处理流程物料平衡和控制

效果^[2]。实时有效地监测生活污水水质状况, 是控制污水处理过程物料投送和处理效果评价的重要依据。

相关研究表明^[3], 三维荧光光谱可以很好应用于水体溶解性有机物(DOM)的检测和识别, 寻峰法是实现三维荧光光谱分析常用方法^[4], 其基于荧光基团特定的激发/发射波长的荧光峰, 通过获取特定位置荧光信息对水体荧光基团进行表征。对于组成较为复杂水体, 不同物质成分信息常常存在着较高的相关性, 使得光谱信息存在一定程度重叠, 导致不同荧光峰识别不够准确, 仅能选取部分特定荧光峰用于分

收稿日期: 2019-07-03, 修订日期: 2019-11-20

基金项目: 安徽省重点研究和开发计划项目(1804a0802192), 国家自然科学基金项目(61875207, 61805254), 安徽省杰出青年科学基金项目(1908085J23)资助

作者简介: 杨金强, 1992年生, 合肥学院生物与环境学院硕士研究生 e-mail: 2213560538@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

析,还会造成大量光谱信息冗余。针对此问题^[5],论文研究采用三维荧光光谱结合主成分分析法对城市生活污水光谱特征进行分析,基于特定荧光基团位置的不同,对荧光光谱进行分区,求取各区域第一主成分区域值,并利用其值表征污水中 DOM 的含量变化特征,研究建立其与常规水质参数相关性,实现城市生活污水处理过程水质的在线实时监测。

1 实验部分

1.1 样品

实验分析水样取自合肥某生活污水处理厂,处理工艺为 A²/O(Anaerobic-Anoxic-Oxi)。采样点选取为:进水管道口、厌氧池出水口、缺氧池出水口、好氧池出水口、厂区出水口。水样采集时间:2018 年 9 月至 2019 年 3 月,平均每周 1 次,共采取进水管道口、厌氧池出水口、缺氧池出水口、好氧池出水口、厂区出水口各 25 个样本,合计总样本数为 125 个。现场使用聚氯乙烯瓶(PVC)收集原水样,取回后在实验室沉淀 1~2 h 后采用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,去除难溶性杂质,处理后的水样在 5 h 以内分别完成 COD、TN、三维荧光光谱测量。

实验采用重铬酸钾指标法分析测定 COD,过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定 TN,三维荧光光谱采用荧光分光光度计(HITACHI F-7000)进行测量,其参数设置为:发射和激发波长扫描范围 200~500 nm,扫描狭缝宽度 5 nm,扫

描速度 12 000 nm·min⁻¹,扫描间隔 10 nm,PMT 电压为 600 V,空白样为超纯水。

1.2 方法

对水样三维荧光光谱进行预处理,采用超纯水做空白实验去除水拉曼散射影响,获得 200~500 nm 激发/发射波长 61 行×61 列三维荧光矩阵数据 E_{ij}(i 激发波长,j 发射波长),然后利用主成分分析方法对数据 E_{ij} 进行分析,获得样本数据各主成分贡献率 λ 和特征矩阵向量系数 A_{ij}。根据特定荧光峰的位置将三维荧光光谱分成若干光谱区域,通过控制选取的特征矩阵向量系数 A_{ij},求取各区域第一主成分值 ∑_iY₁,并对 Y₁ 进行区域求和得到各区域内第一主成分值 ∑_iY₁,最后研究 ∑_iY₁ 与水样常规指标 COD 和 TN 关系。

对三维荧光矩阵数据 E_{ij} 进行主成分分析^[6],E_{ij} 为一个 61 维向量组,假定二阶矩阵存在,求取其协方差矩阵

$$c_{ij} = cov(X_i, Y_j) = E\{[X_i - E(X_i)][Y_j - E(Y_j)]\} \tag{1}$$

经线性变换得到全新变量 Y₁, Y₂, ..., Y_n(i 为激发波长选取点, j 为发射波长上选取点)。

$$\begin{cases} Y_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = a'_1x \\ Y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = a'_2x \\ \dots\dots\dots \\ Y_n = a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_n = a'_nx \end{cases} \tag{2}$$

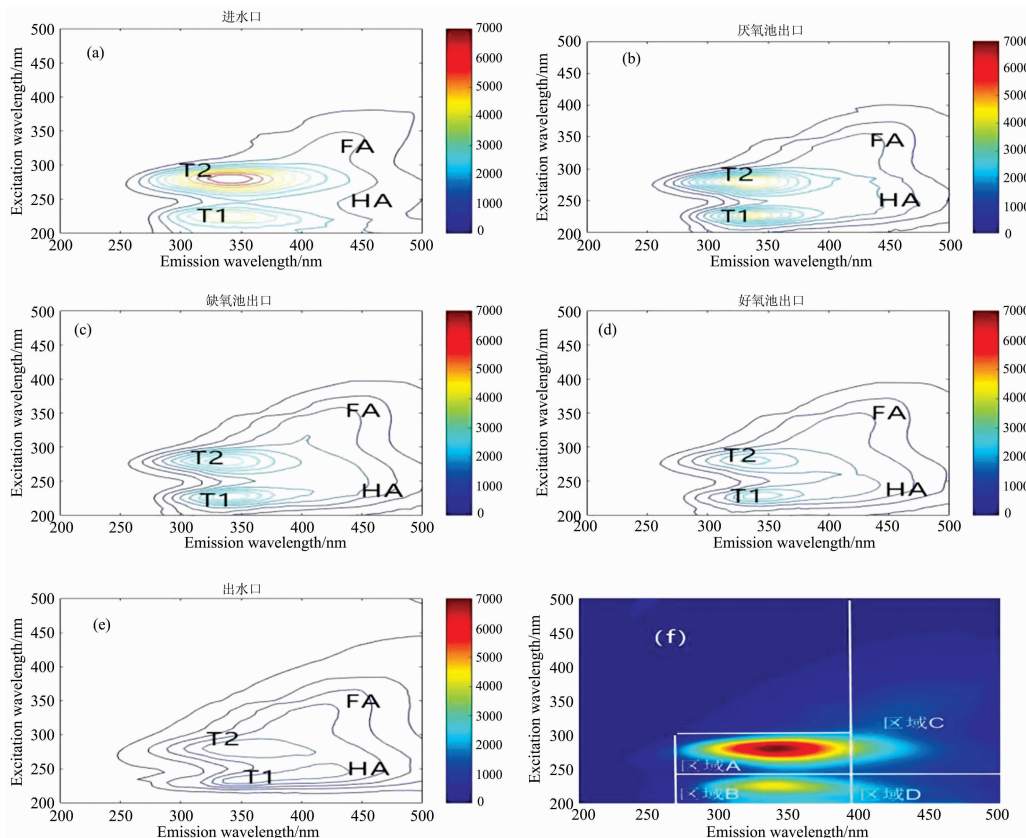


图 1 污水处理各流程三维荧光光谱

Fig. 1 Three dimensional fluorescence spectra of sewage treatment processes

满足以下两个条件

$$a'_{ij}a_{ij} = 1, i = 1, 2, \dots, n \quad \text{cov}(Y_1, Y_2) = 0 \quad (3)$$

其中第 i 主成分 $Y_i = t_i x_i$, 方差 $\lambda_i, i = 1, 2, 3, \dots, n$, 其中第一主成分为 Y_1 , 其特征向量系数为 $A_{1j} = (a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1j})$ 。为验证方法的有效性引入主成分贡献率 λ , 见式(4)

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 光谱分区

污水处理各流程三维荧光光谱如图 1(a) — 图 1(e) 所示。

从图中可以看出, 荧光光谱中主要包含 T1, T2, FA 和 HA 四个荧光峰。结合文献可知^[7-8], 四个荧光峰依次为芳香性蛋白类物质 T₁、微生物代谢产物 T₂、腐殖酸类物质 FA 和富里酸类物质 HA。随处理流程各荧光峰强度不断变化, 其中荧光峰 T₁ 与 T₂ 在整个流程中降低明显, 好氧工段 T₁ 降幅最大, 厌氧工段 T₂ 降幅最大; 荧光峰 FA 和 HA 在各工段均有降低, 但降低幅度较小。

根据各荧光峰位置, 对激发波长(EX)和发射波长(EM)所形成的荧光区域进行分区, 如图 1 中(f)所示。将荧光光谱分成区域 A(Ex: 250~300 nm, Em: 280~380 nm)、区域 B(Ex: 200~250 nm, Em: 280~380 nm)、区域 C(Ex: 250~500 nm, Em: 380~500 nm)和区域 D(Ex: 200~250 nm, Em: 380~500 nm)四个区域, 各区域代表性物质依次为: 微生物代谢产物、芳香性蛋白类物质、类腐殖酸和富里酸类物质。

2.2 指示性特征分析

研究分析了 25 次采样 100 个样本成分贡献率 λ , 对于样本数据 E_{ij} , λ 均超过 85%, 因此可以采用第一主成分 Y_1 描述样本所有信息。利用水体各荧光峰所在区域的不同, 控制选取区域范围中特征矩阵向量系数 A_{ij} , 分别求出区域 A, B, C 和 D 第一主成分荧光区域值如图 2 所示。

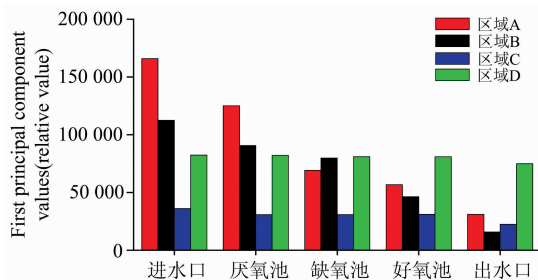


图 2 污水处理流程中各物质主成分区域值

Fig. 2 The area value of the principal component of each substance in the sewage treatment process

由图 2 可知, 随着污水处理流程各物质第一主成分区域值不断变化, 其中芳香性蛋白类物质(区域 B)第一主成分区域值减少量达 86%, 在好氧工段降幅最大; 微生物代谢产物(区域 A)第一主成分区域值减少量到达 81.3%, 在厌氧工段

降幅最大; 腐殖酸类(区域 C)和富里酸类物质(区域 D)第一主成分区域值在各流程较为稳定。结合相关研究^[9-11]: 对于芳香性蛋白类物质, 在污水处理各流程物质含量都会降低, 尤其在好氧工段, 由于好氧类细菌大量吸收小分子蛋白释放无机物导致其降低明显; 微生物代谢类产物在厌氧工段为厌氧类细菌提供物质和能量进行硝化反应, 被大量分解吸收导致其含量下降明显; 城市生活污水中的腐殖酸和富里酸类物质主要来源于人类代谢产物和土壤, 在生物处理阶段含量较为稳定。可以看出, 各区域主要污染物含量变化与各区域第一主成分区域值变化规律相符。通过余弦相似度方法对不同流程各区域主成分区域值与各区域主荧光峰峰值作相似性分析, 结果如表 1 所示。

表 1 第一主成分区域值与各区域荧光峰相似度分析结果
Table 1 The first principal component region value and the fluorescence peak similarity analysis results of each region

相似度	芳香性蛋白类物质区域值/%	微生物代谢产物区域值/%	富里酸类物质区域值/%	腐殖酸类物质区域值/%
进水口	98.43	99.72	93.21	93.17
厌氧池	98.76	98.95	91.42	94.17
缺氧池	97.96	99.63	93.34	92.97
好氧池	98.77	99.11	92.91	91.57
出水口	98.21	99.22	91.89	91.83

从表 1 可以看出, 四个物质荧光峰所在区域第一主成分区域值 $\sum Y_1$ 与荧光峰峰值具有很高的相似度。因此, 可以利用第一主成分区域值对污水处理各流程物质进行分析, 其不仅包含了区域峰值点信息, 还包含了不同激发发射波长下物质信息, 避免了有效光谱信息浪费。

2.3 处理过程指标相关性分析

对于城市生活污水, COD 和 TN 是评价污水处理效果和有机物去除能力的重要指标^[12-14], 代表了城市生活污水水体有机物污染程度。由相关研究可知, 类蛋白类物质含量与 COD 具有较好的相关性, 而 TN 主要来源于溶解性有机物, 水体溶解性有机物主要由芳香性蛋白类物质、微生物代谢产物、腐殖酸类物质和富里酸类物质等构成。因此, 研究选取芳香性蛋白类物质主成分区域值(S_1)以及各物质主成分区域值比 Y_p/Y_f (芳香性类蛋白和微生物代谢产物第一主成分区域值之和与腐殖酸类和富里酸类物质主成分区域值之和的比值)与水体 COD 及 TN 作相关性分析, 并对比了各流程中芳香性蛋白类物质的主成分区域值及各物质主成分区域比值 (Y_p/Y_f)与水体 COD 及 TN 在各流程变化趋势。结果如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知, 伴随着污水不同处理流程, 利用主成分分析得到的荧光参数变化趋势与常规水质指标变化趋势具有很高的一致性。芳香性蛋白类物质第一主成分区域值 (S_1)与 COD 呈多项式相关, 相关系数可以达到 97.63%, 微生物代谢产物主成分区域值之和以及各物质主成分区域比值

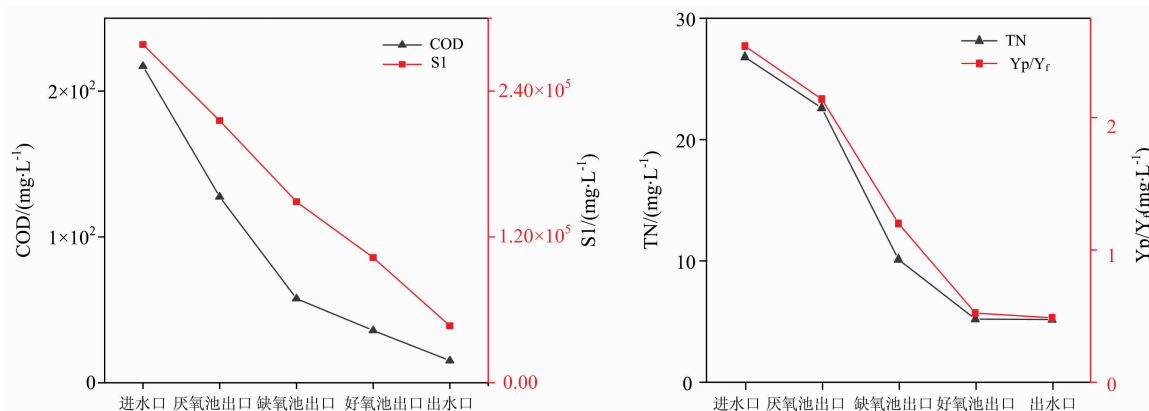


图 3 水质参数变化趋势对比图

Fig. 3 Water quality parameters change trend comparison chart

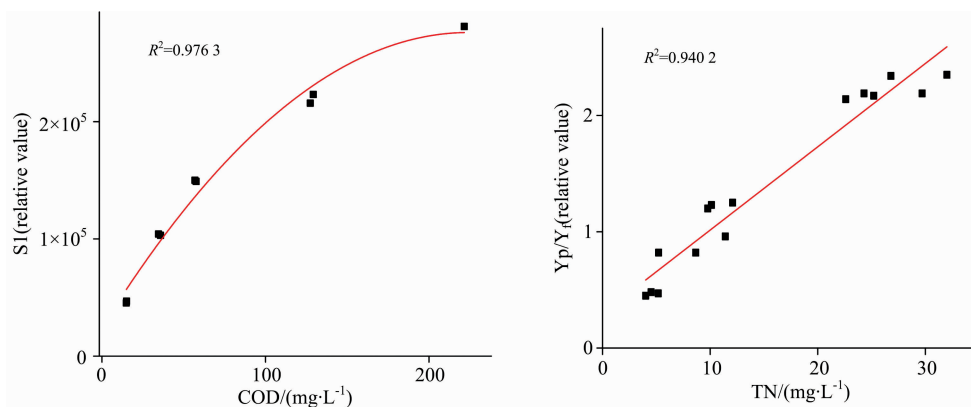


图 4 S₁, Y_p/Y_r 与 COD 及 TN 相关性

Fig. 4 The correlation between the main component region value of aromatic Y_p/Y_r proteins and COD and TN

(Y_p/Y_r) 与水体 TN 呈线性相关, 其相关系数可以达到 94.02%。

3 结论

采用三维荧光光谱结合主成分分析方法对城市生活污水处理厂各处理流程水样进行了研究, 将污水三维荧光光谱分为芳香性蛋白类物质、微生物代谢产物、腐殖酸类和富

里酸类物质四个区域, 采用主成分分析法对四个光谱区域进行分析, 研究了各荧光光谱区主成分区域值与物质变化规律, 通过与水质常规指标相关分析, 表明水体芳香性蛋白类物质第一主成分区域值与 COD 具有良好相关性, 相关系数 *r* 为 97.63%, 各物质主成分区域比值 Y_p/Y_r 与 TN 相关系数 *r* 达 94.02%。因此, 三维荧光光谱结合主成分分析可为城市生活污水处理各工艺流程水质监测、工艺优化以及处理效果评估提供快速在线分析方法。

References

[1] SHI Jun, WANG Zhi-gang, XIAO Yong-hui, et al(施俊, 王志刚, 肖永辉, 等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学学报), 2012, 7(1): 31.
 [2] LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, et al(李璐璐, 江韬, 卢松, 等). Environmental Sciences(环境科学), 2014, 35(9): 3408.
 [3] OUYANG Er-ming, ZHANG Xi-hui, WANG Wei, et al(欧阳二明, 张锡辉, 王伟, 等). Water Resources Protection(水资源保护), 2007, (3): 56.
 [4] Jacquin C, Lesage G, Traber J, et al. Water Res., 2017, 118: 82.
 [5] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Chemosphere, 2006, 63(3): 530.
 [6] Zhou Jie, Wang Junjian, Antoine Baudon, et al. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(3): 925.
 [7] Yang J, Zhang D, Frangi A F, et al. IEEE Trans PAMI, 2004, 26(1): 131.
 [8] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, et al(赵南京, 刘文清, 崔志成, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2005, 25(5): 687.

- [9] Green S A, Blough N V. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39(8): 1903.
- [10] YAO Lu-lu, TU Xiang, YU Hui-bin, et al(姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等). *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2013, 7(2): 411.
- [11] CHEN Mao-fu, WU Jing, LÜ Yan-li, et al(陈茂福, 吴静, 律严励, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2008, 28(3): 578.
- [12] Ohno T, Bro R. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 2028.
- [13] Cory R M, Mcknight D M. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 8142.
- [14] Stedmon C A, Markager S. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(5): 973.

On-Line Monitoring and Analysis Method of Three-Dimensional Fluorescence Spectrum in Urban Domestic Sewage Treatment Process

YANG Jin-qiang^{1,2,4}, ZHAO Nan-jing^{1,4*}, YIN Gao-fang^{1,4}, YU Zhi-min², GAN Ting-ting^{1,4}, WANG Xiang^{1,3,4}, CHEN Min^{1,3,4}, FENG Chun^{1,3,4}

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optic and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Department of Biological and Environmental Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China
3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
4. Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment, Hefei 230031, China

Abstract Three-dimensional fluorescence spectrum (3D-EEMs) and principal component analysis (PCA) were used. The three-dimensional fluorescence spectrum of urban sewage was divided into four spectral regions: aromatic proteins, microbial metabolites, humic acids and fulvic acids. Determine the regional principal component contribution rate of the lambda λ . Calculate the value of the first principal component area of each area, to establish it with water chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (TN), studies the urban sewage treatment effect rapid analysis and evaluation method. The results show that the urban sewage fluorescent material is mainly composed of aromaticity protein material, microbial metabolites, humic acid and fulvic acid material, regional fluorescent distribution is different, the material in the process of sewage treatment aromaticity protein material area spectral changes obviously, and the microorganism metabolites humic acid and fulvic acid material area spectral changes smaller, Spectral regions the value of the first principal component area and water body has a good correlation between COD and TN, aromaticity of protein material spectrum coefficient of the value of the first principal component areas related to the COD reached 97.63%, aromaticity protein material and the sum of the value of the first principal component area microbial metabolites and humic acid and fulvic acid material ratio of the sum of the value of the first principal component area (Y_p/Y_f) and TN correlation coefficient reached 94.02%. By combining the three-dimensional fluorescence spectrum of water with the principal component analysis method, the dimensionless extraction of fluorescence spectrum information of each process of sewage treatment is realized, the overlapping of fluorescence peaks and redundancy of spectral information of each substance are avoided. Through the spectral characteristics of each substance in the water, the spectrum is divided into different material regions, the first principal component region value of each region is obtained, which improves the accuracy of substance identification and effectively solves the problem of spectral information identification of each substance. By using the correlation analysis of the first principal component area value of aromatic protein spectrum and Y_p/Y_f and the conventional water quality indexes COD and TN, it provides a real-time and effective method for monitoring the quality of domestic sewage and solves the problem that the sewage treatment process is difficult to accurately monitor in real-time. Therefore, the three-dimensional fluorescence spectrum combined with principal component analysis method can be used for fast discrimination of urban domestic sewage treatment process, providing a new fast on-line monitoring and analysis method for water quality monitoring, process optimization and treatment effect evaluation in the sewage treatment process.

Keywords Municipal sewage; Three-dimensional fluorescence spectrum; Principal component analysis; Dissolved organic matter

* Corresponding author

(Received Jul. 3, 2019; accepted Nov. 20, 2019)