

江苏江阴污水处理厂排水的三维荧光光谱特征

程澄^{1,2,3}, 钱玉亭⁴, 黄振荣⁴, 姜静⁴, 邵立⁴, 王忠喜⁴, 吕伟明⁴, 吴静^{1,2,3*}

1. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084
2. 清华大学环境学院环境污染溯源与精细监管技术研究中心, 北京 100084
3. 清华苏州环境创新研究院先进监管技术仪器研发团队, 江苏 苏州 215151
4. 江阴市环境监测站, 江苏 江阴 214433

摘要 纺织印染是江苏省江阴市的主要工业行业之一, 江阴市许多污水处理厂接收印染废水, 其中溶解性有机物是污水处理工艺中的重要去除对象。由于测量快速简便兼具灵敏性和一定选择性, 三维荧光光谱被广泛应用于各类水体溶解性有机物的表征中。该研究主要采用三维荧光光谱分析了江阴市主要污水处理厂排水中溶解性有机物的组成特征。结果表明江阴市主要污水处理厂排水单位溶解性有机碳的 UV254 值为 $1.42\sim 5.71 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$, 其溶解性有机物的芳香化程度比一般生活污水处理厂排水高。江阴市主要污水处理厂排水的三维荧光光谱普遍存在类蛋白荧光团。生化或者“生化+混凝沉淀”工艺出水单位溶解性有机碳的类蛋白荧光强度大于 $2.86 \text{ R. U.} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 而强氧化工艺出水单位溶解性有机碳的类蛋白荧光强度低得多, 小于 $0.60 \text{ R. U.} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 这主要是由于强氧化工艺对类蛋白荧光有机物芳香结构的分解作用所致。约 33% 的污水处理厂排水还存在类腐殖质荧光, 腐殖化指数高于其他污水处理厂排水。通过平行因子法分解, 江阴污水处理厂排水的三维荧光光谱含有 2 个类蛋白组分(峰位置分别位于 225, 280/320 nm 和 230, 285/340 nm)和 1 个类腐殖质组分(峰位置位于 240/415 nm)。江阴市主要污水处理厂排水中的类蛋白荧光团可能主要来源于分散剂 MF。分散剂 MF 是一种常见的商品化染料添加剂, 能够显著提升还原染料和分散染料等的分散性能。其主要成分为洗油磺化后的甲醛缩合物, 难以生化降解。研究发现有深入了解江阴市污水处理厂排水中的有机污染物组成特征, 对于处理工艺优化和深度处理工艺研发具有重要的指导意义。

关键词 污水处理厂排水; 印染废水; 溶解性有机物; 三维荧光光谱

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3791-06

引言

江阴市位于我国江苏南部地区, 是县域经济发展的典型。江阴经济以制造业为支柱, 以黑色金属冶炼、电气机械和器材制造、纺织印染为主要行业, 同时也是江苏省三大千亿纺织服装产业基地之一, 因此印染废水是江阴主要的一种工业废水, 许多污水处理厂需要接收一定比例的印染废水。由于江阴地理位置属于太湖地区且紧邻长江, 辖区内污水处理厂目前执行《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072-2018)中的排放限值, 加上长江大保护的要求, 未来的排放标准将更加严格。

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是污水处理工艺重要的去除对象, 水质参数指标如化学需氧量, 溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)等能够反映某种意义上有机污染物的总量, 但无法给出其组成及结构等更加精细的特征。荧光方法, 特别是三维荧光光谱(excitation emission matrix, EEM), 相比于气相色谱和液相色谱等精密分析方法, 具有测量快速简便兼具灵敏性和一定选择性的优势^[1]。经过二十多年的发展, EEM 的应用逐渐从各类水体中 DOM 的表征分析^[2-3]扩展到城市生活污水和工业废水^[4-5]。通过平行因子等方法的解析, 使得 EEM 中衍生出来的参数能够用于 DOM 的定性和定量分析^[6]。

本文以江阴主要污水处理厂排水为研究对象, 分析其

收稿日期: 2020-11-23, 修订日期: 2021-03-03

基金项目: 国家重点研发计划重大科学仪器设备开发专项(2017YFF0108500, 2017YFF0108501)资助

作者简介: 程澄, 1988年生, 清华大学环境学院博士后 e-mail: chengcheng@mail.tsinghua.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: wu_jing@mail.tsinghua.edu.cn

EEM 特征,以期更加深入了解其 DOM 的组成特征,研究结果对污水处理工艺优化和深度处理工艺研发具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 采样

水样采集活动从 2018 年 10 月开始至 2019 年 6 月结束,共有 3 次,每次都涵盖了江阴市规模较大的污水处理厂(基本信息如表 1 所示)。水样取自污水处理厂排放口,其常规水质参数化学需氧量、氨氮等满足《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/ 1072-2018)中的排放标准。各个水样经过 0.45 μm 聚醚砜滤膜过滤后在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存待进一步分析。

1.2 方法

DOC 的测量使用德国 Elementar 元素分析系统公司的总有机碳分析仪(liquiTOC II)。样品在 254 nm 处的吸光度 UV254 测量使用瑞士 Mettler Toledo 公司的紫外可见分光光度计(UV5 Bio)。单位 DOC 的 UV254 为 SUV254,单位为 $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 。

EEM 的测量使用日本 HITACHI 公司荧光分光光度计(F-2700),相关的测量参数与先前研究一致^[7]。测量得到的 EEM 需要利用高纯水进行背景扣除和校正^[8]。腐殖化指数(humification index, HIX)用于表征 DOM 的腐殖化程度,其计算方法为:激发波长 E_x 为 254 nm 时,发射波长 E_m 为 435~480 nm 的荧光强度积分与 300~345 nm 的荧光强度积分的比值^[7]。EEM 的平行因子法分解则包含异常数据的剔除、荧光组分数量的确定和有效性的验证等步骤^[9]。

表 1 江阴市污水处理厂基本信息

Table 1 Basic information of the WWTPs in Jiangyin

编号	处理能力 ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	实际处理量 ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	废水来源	处理工艺
W-01	15 000	9 500~12 500	印染废水 88%, 金属表面处理废水 3%, 生活污水 9%	厌氧—好氧—芬顿
W-02	16 000	12 000~14 000	印染废水 95%, 生活污水 5%	厌氧—好氧—芬顿
W-03	10 000	6 500~8 500	印染废水 33%, 生活污水 67%	厌氧—好氧—漂白粉氧化
W-04	20 000	15 000~18 000	印染废水 70%, 生活污水 30%	厌氧—好氧—混凝沉淀—生物滤池
W-05	10 000	6 000~8 500	印染废水 16%, 金属加工与机械制造废水 19%, 生活污水 65%	一级物化—水解—好氧—二级物化
W-06	7500	5 000~7 000	印染废水 20%, 铝型材废水 17%, 生活污水 63%	厌氧—缺氧—好氧—混凝沉淀
W-07	10 000	7 000~9 000	印染废水 45%, 生活污水 55%	厌氧—好氧—接触氧化—混凝沉淀
W-08	5 000	3 500~4 000	印染废水 39%, 铝型材废水 5%, 生活污水 56%	厌氧—SBR—接触氧化
W-09	5 000	3 500~4 500	印染废水 55%, 涂料废水 5%, 生活污水 40%	混凝沉淀—厌氧—好氧—接触氧化
W-10	15 000	10 500~13 500	印染废水 60%, 光伏废水 15%, 生活污水 25%	厌氧—缺氧—好氧
W-11	12 000	6 500~9 500	印染废水 75%, 生活污水 25%	厌氧—缺氧—好氧—曝气生物滤池
W-12	40 000	26 000~34 000	印染废水 90%, 生活污水 10%	厌氧—好氧—膜生物反应器

2 结果与讨论

2.1 污水处理厂排水 UV254 与 SUV254

UV254 能够反映 DOM 中芳香结构的丰度,而 SUV254 能够反映 DOM 的芳香化程度。根据相关文献报道^[1, 10-11],我国一些典型城市污水处理厂排水的 UV254 为 0.073~0.179 cm^{-1} , SUV254 为 0.91~2.35 cm^{-1} 。如图 1 所示, W-01—W-12 中的 UV254 值为 0.114~0.671 cm^{-1} , 中位数是 0.251 cm^{-1} 。SUV254 值为 1.42~5.71 $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$, 中位数是 0.328 $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ 。由此表明, W-01—W-12 中大多数污水处理厂排水中 DOM 芳香化程度比一般城市污水处理厂排水 DOM 都要高,这可能与原水中印染废水存在大量诸如染料、助剂等芳香族有机物以及污水处理工艺难以完全去除相关。

2.2 污水处理厂排水主要荧光组分及其特征

EEM 中不同位置的荧光团能够反映不同种类的荧光物质,其中绝大多数具有共轭 π 键等刚性平面结构。针对荧光团发射波长的不同, EEM 被划分为类蛋白区域($E_m < 380 \text{ nm}$)和类腐殖质区域($E_m > 380 \text{ nm}$)^[12]。如图 2 所示,污水处理厂 W-01—W-12 排水的典型 EEM 均含有明显的类蛋白荧光。两个类蛋白荧光团的峰位置分别位于 230/340 和 275/320 nm 附近,荧光团内荧光强度的极大值分别记作 I_1 和 I_2 。

如图 3 所示,不同污水处理厂排水之间单位 DOC 的类蛋白荧光强度差别很大, W-01, W-02 和 W-03 都小于 0.60 $\text{R. U.} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 其余污水处理厂排水对应值都大于 2.86 $\text{R. U.} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。荧光有机物具有富电子结构(一般是芳香环), W-01, W-02 和 W-03 所在污水处理厂采用了“生化+强化氧化”组合工艺,相比于其他污水处理厂采用的生化或者“生化+混凝沉淀”工艺,对荧光有机物中芳香结构的分解作用

更强,所以 W-01, W-02 和 W-03 单位 DOC 的类蛋白荧光强度显著低于 W-04—W-12。但受工艺条件和处理成本限制,荧光有机物难以矿化彻底。

除了明显的类蛋白荧光, W-01—W-04 还具有明显的类

腐殖质荧光(图 2), 它们的 HIX 值均大于 0.39, 其余污水处理厂排水的 HIX 值均小于 0.30(图 4)。结合大多数污水处理厂排水 DOM 芳香化程度高的情况, 由此表明 W-05—W-12 中非腐殖质类物质的芳香族有机物含量可能较高。

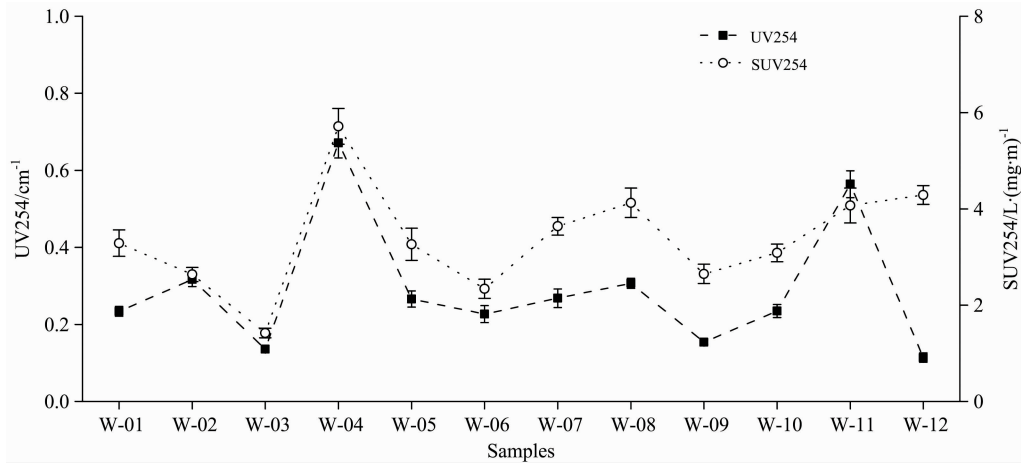


图 1 污水处理厂排水的 UV254 和 SUV254 值

Fig. 1 UV254 and SUV254 values of the effluents from the WWTPs

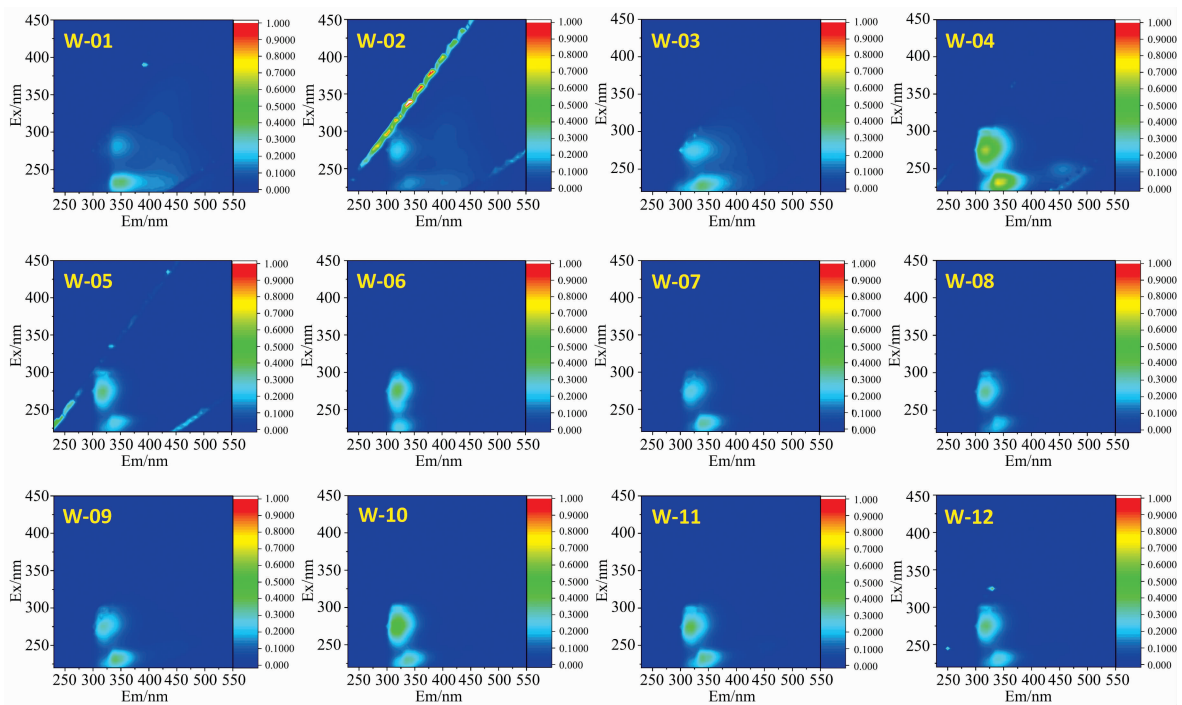


图 2 污水处理厂排水的 EEMs

Fig. 2 EEMs of the effluents from the WWTPs

通过对 W-01—W-12 的 EEM 进行平行因子法分解, 可以得到 3 种荧光组分: 峰位置分别位于 225, 280/320 nm 的 C1, 230, 285/340 nm 的 C2 以及 240/415 nm 的 C3(图 5)。根据城市污水中荧光组分的研究报道^[13], C1 主要来源于城市污水中的类酪氨酸物质, C2 主要来源于城市污水中的类色氨酸物质, 而 C3 主要来源于城市污水处理过程中的类腐殖质微生物代谢产物。由于 W-01—W-12 排水中都含有印染

废水处理后的组分, 所以 C1 和 C2 应该还来源于一种染料分散剂 MF, 其一般为商品化染料中的添加剂, 其用量一般为染料质量的 60%~200%, 能够显著提升还原染料、分散染料等的分散性能^[14]。分散剂 MF 主要成分为洗油磺化后的甲醛缩合物, 属于芳香磺酸的聚合物, 难以生化降解^[15], 对于深度处理工艺去除分散剂 MF 不充分的情况下, 排水中分散剂 MF 的含量会较高。

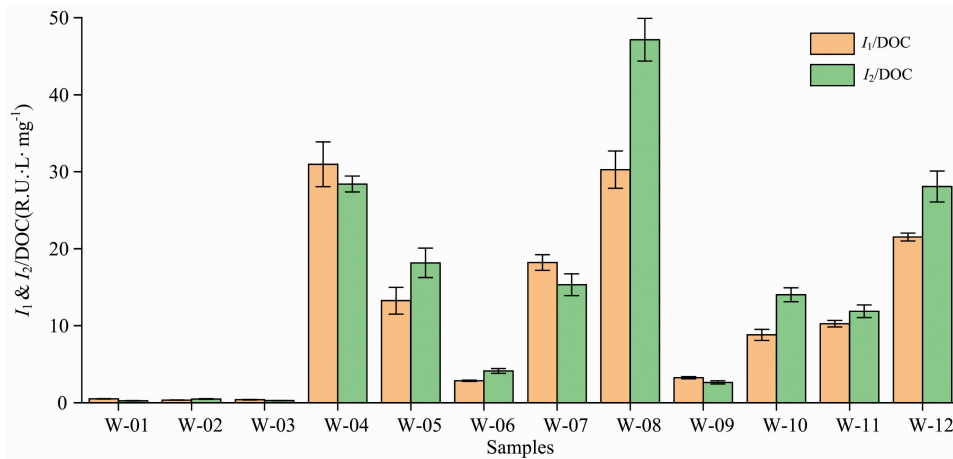


图 3 单位 DOC 的蛋白荧光强度

Fig. 3 Protein-like fluorescence intensity per unit of DOC

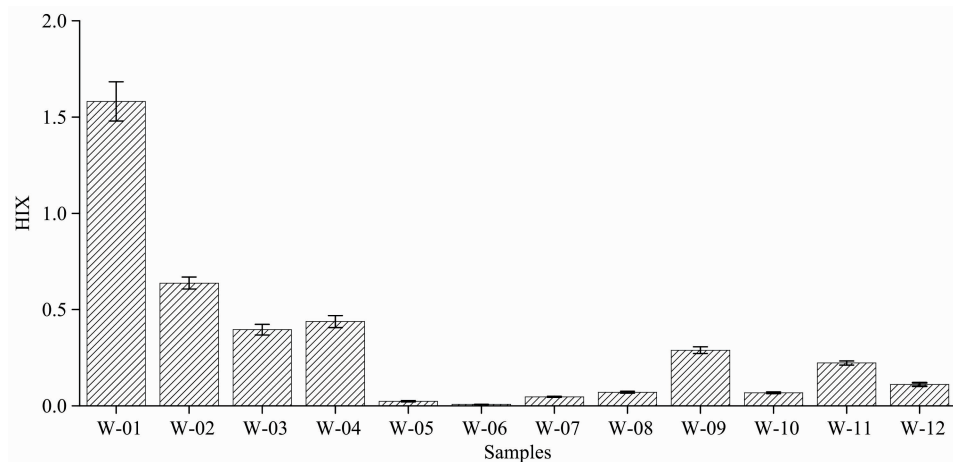


图 4 污水处理厂排水的腐殖化指数

Fig. 4 HIX of the effluents from the WWTPs

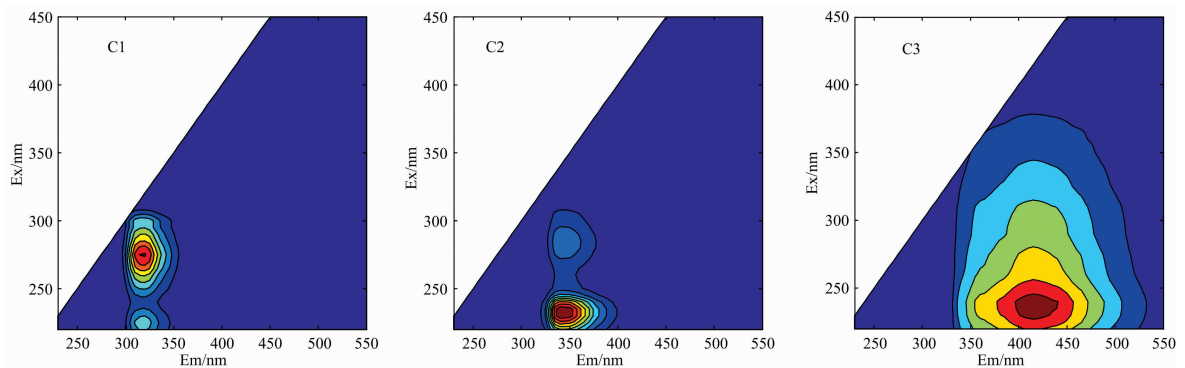


图 5 EEM 平行因子法分解得到的荧光组分

Fig. 5 Fluorescent components derived from EEM-PARAFAC

3 结 论

(1) 江苏省江阴市主要污水处理厂接收印染废水, 其排

水 EEM 普遍存在明显的类蛋白荧光团, 大多数污水处理厂的排水荧光强度高而腐殖化指数低;

(2) 相比于生化或者“生化+混凝沉淀”工艺, 具有强氧化工艺的污水处理厂排水的单位 DOC 的类蛋白荧光强度低

得多;

(3) 通过平行因子法分解, 江阴市主要污水处理厂排水中存在 2 个类蛋白荧光组分(峰位置分别位于 225, 280/320 nm 和 230, 285/340 nm)和 1 个类腐殖质荧光组分(峰位置位

于 240/415 nm);

(4) 江阴市主要污水处理厂排水 EEM 中类蛋白荧光团可能主要来源于染料分散剂 MF。

References

- [1] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(5): 2603.
- [2] Yan C, Liu H, Sheng Y, et al. *Sci. Total. Environ.*, 2018, 637-638: 1311.
- [3] Song K, Shang Y, Wen Z, et al. *Water Res.*, 2019, 150: 403.
- [4] Carstea E M, Bridgeman J, Baker A, et al. *Water Res.*, 2016, 95: 205.
- [5] Shen J, Liu B, Wu J, et al. *Chemosphere*, 2019, 239: 124703.
- [6] Sgroi M, Roccaro P, Korshin G V, et al. *J. Hazard Mater.*, 2017, 323: 367.
- [7] HUANG Zhen-rong, CHENG Cheng, TANG Jiu-kai, et al(黄振荣, 程 澄, 汤久凯, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(10): 3118.
- [8] Lawaetz A J, Stedmon C A. *Appl. Spectrosc.*, 2009, 63(8): 936.
- [9] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(11): 572.
- [10] Sun Y X, Gao Y, Hu H Y, et al. *Chemosphere*, 2014, 117: 545.
- [11] Han Q, Yan H, Zhang F, et al. *J. Hazard Mater.*, 2015, 297: 119.
- [12] Li W T, Jin J, Li Q, et al. *Water Res.*, 2016, 93: 1.
- [13] Murphy K R, Hambly A, Singh S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(7): 2909.
- [14] Cheng C, Wu J, You L, et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, 335: 13.
- [15] Ruckstuhl S, Suter M J, Kohler H P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(15): 3284.

Fluorescence Excitation Emission Matrix Properties of the Effluents From the Wastewater Treatment Plants in Jiangyin City, Jiangsu Province

CHENG Cheng^{1,2,3}, QIAN Yu-ting⁴, HUANG Zhen-rong⁴, JIANG Jing⁴, SHAO Li⁴, WANG Zhong-xi⁴, LÜ Wei-ming⁴, WU Jing^{1,2,3*}

1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Research Center of Environmental Technology in Pollution Source Identification and Precise Supervision, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China
3. Research and Development Center of Advanced Environmental Supervision Technology and Instrument, Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou 215151, China
4. Jiangyin Environmental Monitoring Station, Jiangyin 214433, China

Abstract Textile printing and dyeing is one of the major industrial sectors in Jiangyin City, Jiangsu Province and textile wastewater was received by many wastewater treatment plants (WWTPs) in Jiangyin City. Dissolved organic matter (DOM) was the major removal target during the wastewater treatment process. Due to fast and convenient measurement, high sensitivity and moderate selectivity, excitation-emission matrix (EEM) has been extensively used to characterize DOM in various water bodies. In this study, the DOM components of the effluents from the main WWTPs in Jiangyin were investigated by EEM. The SUV₂₅₄ values of the effluents were 1.42~5.71 L · (mg · m)⁻¹, which indicated higher aromaticity than treated municipal wastewater. The effluents generally exhibited two protein-like fluorophores. The protein-like fluorescence intensity per unit of DOC of the effluents from the WWTPs employing biological or “biological + coagulation” process (>2.86 R. U. · L · mg⁻¹) was much higher than that of the effluents from the WWTPs with strong oxidation process (<0.60 R. U. · L · mg⁻¹), which was ascribed to the decomposition of aromatic structure of protein-like fluorescent DOM by strong oxidation. The effluents from about 33% of the WWTPs showed humic-like fluorescence with a higher humification index than the effluents from the other WWTPs. Two parallel factor analysis obtained two protein-like components with the peaks at 225, 280/320 nm and 230, 285/340 nm and one humic-like component with the peak at 240/415 nm. These protein-like fluorophores could be mainly ascribed to

Dispersant MF, a kind of common commercial dye additives to improve the dispersion performance of vat and disperse dyes. The main components of Dispersant MF are the formaldehyde condensates of sulfonated washing oil, which are poorly biodegradable. The findings of this work contributed to a profound understanding of the DOM composition in the effluents from the WWTPs in Jiangyin, which was significant to optimization of the treatment process and development of advanced treatment process.

Keywords Effluents from the WWTPs; Textile wastewater; Dissolved organic matter; Excitation emission matrix

(Received Nov. 23, 2020; accepted Mar. 3, 2021)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, **突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 建议经专业英语翻译机构润色, 与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。