

DOI:10.11918/201812136

污水生物处理过程中溶解性有机氮分布和转化特征

王小东¹,陈明飞¹,王子文¹,王 燕¹,王 硕^{1,2,3},李 激^{1,2,3}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院,江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室(江南大学),江苏 无锡 214122; 3. 江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心,江苏 苏州 215009)

摘 要:为研究太湖流域城镇污水处理厂溶解性有机氮(dissolved organic nitrogen,DON)的污染现状及迁移转化规律,选取数座典型污水处理厂(wastewater treatment plants,WWTPs),通过长期水质监测研究出水 DON 污染水平及其季节变化,并运用多种方法阐明 WX-A 工艺沿程中 DON 的分子质量(molecular weight,MW)、亲疏水及荧光光谱变化等特性.结果表明:出水中 97.66%~99.22% 的含氮化合物为溶解态,DON/溶解性总氮(soluble total nitrogen,STN)为 21.88%~26.15%,DON 平均质量浓度范围为 2.7~3.4 mg/L.厌氧段 DON 质量浓度出现明显降低趋势,生物膜法(moving bed biofilm reactor,MBBR)工艺段中,分子质量高于 30 ku 的 DON 被降解为低于 3 ku 的 DON.出水中低于 1 ku 的 DON 比例约为 42%,79% 的出水 DON 为亲水性化合物.荧光谱图显示进水 DON 以酪氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢产物为主要组分,总荧光响应百分比($P_{i,n}$,%)达 76.5%,但是进出水中区域Ⅱ(酪氨酸类蛋白质)和区域Ⅳ(溶解性微生物代谢产物)的荧光区域标准体积去除率分别为 77.0% 和 23.7%,进一步表明活性污泥工艺无法实现低分子有机氮的高效去除.

关键词:污水处理厂;溶解性有机氮;分子质量;三维荧光光谱;荧光响应百分比

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:0367-6234(2020)02-0161-08

Distribution and transformation characteristics of dissolved organic nitrogen in wastewater biological treatment process

WANG Xiaodong¹, CHEN Mingfei¹, WANG Ziwen¹, WANG Yan¹, WANG Shuo^{1,2,3}, LI Ji^{1,2,3}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology (Jiangnan University), Wuxi 214122, Jiangsu, China;

3. Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material of Jiangsu Colleges, Suzhou 215009, Jiangsu, China)

Abstract: To investigate the pollution status and migration and transformation rules of dissolved organic nitrogen (DON) in urban wastewater treatment plants (WWTPs) of Taihu Basin, several typical WWTPs were selected. Through long-term wastewater quality monitoring of the DON pollution level and seasonal variation, DON molecular weight, hydrophobicity, and fluorescence spectrum characteristics were studied by multiple methods. Experimental results showed that 97.66%–99.22% of effluent nitrogen were dissolved nitrogen compound, and the proportion of DON to soluble total nitrogen (STN) was 21.88%–26.15%, and the average DON concentration ranged from 2.7 to 3.4 mg/L. A significant decrease of DON was observed in anaerobic tank, and the DON with molecular weight higher than 30 ku was degraded to lower than 3 ku after moving bed biofilm reactor (MBBR) process. In the study, 42% of the DON with molecular weight lower than 1 ku was measured within effluent, and 79% of the effluent DON were hydrophilic compounds. Fluorescence spectrum showed that tyrosine-like proteins and soluble microbial metabolites were the main influent DON components, and the total fluorescence response percentage ($P_{i,n}$, %) reached 76.5%. However, the removal rates of tyrosine protein and soluble microbial metabolite were 77.0% and 23.7% respectively, which further indicated that the activated sludge process was not suitable to the effective removal of low molecular weight organic nitrogen.

Keywords: wastewater treatment plants; dissolved organic nitrogen; molecular weight; three dimensional fluorescence spectrum; fluorescence response percentage

收稿日期:2018-12-18

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202-001);江苏省重点研发计划(社会发展)科技示范工程(BE2015622)

作者简介:王小东(1993—),男,硕士研究生;
李 激(1970—),女,教授,博士生导师

通信作者:李 激,lji@jiangnan.edu.cn

近年来,不断遭到外界干预的氮循环已对人类生产生活造成恶劣的影响^[1],致使生态失衡、水环境破坏等,大规模蓝藻爆发的太湖水危机事件便是典型后果^[2-3].目前,以活性污泥工艺为主体的污水处理系统能够实现无机氮(iorganic nitrogen,IN)的稳定且高效去除^[4],然而,大部分 DON 仍残存于污

水中. Liu 等^[5]研究表明排入某些敏感水域自然水体的污水,含氮污染物 90% 以上为 DON, Brandão 等^[6]研究指出当污水处理厂出水总氮实现超低水平 ($< 3\text{ mg/L}$), DON 便成为主要污染组分 ($> 2.8\text{ mg/L}$). 随着中国工业化的迅猛发展,含氮有机污染物被大量排入市政污水管网,有机氮的去除效率成为制约污水处理厂出水总氮水平进一步提高的瓶颈点.

目前,污水中溶解性有机氮的分布和转化特性研究是其关注热点,亦是提高其去除效率的关键. DON 为包含各种含氮官能团的化合物,主要有 NH 类、氨基类、腈类、嘌呤、嘧啶和硝基化合物等,通常指通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 无机滤膜的含氮有机化合物,常采用分子质量、来源和含氮有机物极性 etc 划分标准进行描述^[7]. 基于此, Pehlivanoglumantas 等^[8]量化了污水中部分有机氮物质如溶解性结合氨基酸 (dissolved combined amino acids, DCAA) 和溶解性游离氨基酸 (dissolved freed amino acids, DFAA) 等; Keller 等^[9]的研究发现污水处理厂出水中 58% ~ 66% 的 DON 分子质量低于 $1\text{ }800\text{ u}$, 相对低分子质量的物质在出水 DON 中占比较大; Qin 等^[10]的研究指出污水处理厂出水中 64.0% ~ 72.2% 的 DON 为亲水性化合物,该特性或是其难以实现极限去除的原因所在; 三维荧光光谱技术已经成功地应用到环境水体中溶解性有机物的识别和解析^[11], Chen 等^[12]提出的荧光区域积分方法可以相对定量地解析荧光光谱,因此,应用此技术来解析污水中具有荧光特性有机氮物质是较为可行的. 污水生物处理过程中 DON 的分布和转化规律研究相对较少,其在污水处理过程中的行为表征也鲜有研究. 因此,可依托特定含氮化合物、分子质量分布、亲疏水性分级及三维荧光光谱结合荧光区域积分等研究方法初步探究太湖流域典型城镇污水处理厂中溶解性有机氮的分布及转化规律,从而对其性质有较为深入的了解,便于后续强化去除技术的开发与应用.

为此,基于长期水质监测,获取典型城镇污水处理厂二级出水氮组分和 DON 季节性特征,并于 4 个不同月份取得 WX-A 工艺沿程水样完成 DON 的相关表征,并将荧光区域积分方法成功应用于含氮物质荧光光谱的解析,阐明其在污水处理过程中的迁移和转化状态,研究结果对探讨污水处理过程中总氮的强化去除具有指导意义,以期为污水处理厂实现总氮超低排放奠定基础.

1 实 验

1.1 污水处理厂基本信息及样品采集

选取位于无锡市的 4 座典型城镇污水处理厂为对象,依次编号为 WX-A、WX-B、WX-C 和 WX-D,完成连续 9 个月的水质监测,污水处理厂基本信息如表 1 所示. 出水标准为《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》(DB32/1072—2018).

表 1 污水处理厂基本信息
Tab. 1 Basic information of WWTPs

编号	工艺类型	工程规模/ ($10^4\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)	服务人口/ 万人	工业废水 比例/%
WX-A	AAO-MBBR	10	16	5
WX-B	氧化沟	5	12	40
WX-C	CAST	1	4.5	20
WX-D	AAO-MBR	3	6	30

为研究出水 DON 的季节性波动,采样周期设置为 2017 年 12 月—2018 年 8 月,取样频率为 2 ~ 3 次/月. 并分别于 2017 年 12 月、2018 年 3 月、2018 年 6 月和 2018 年 8 月从 WX-A 工艺沿程(进水、厌氧区、缺氧区、好氧区、MBBR、出水)中采集样品. 所有水样取 3 份平行样品,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维膜过滤后保存在聚乙烯容器内,并存储于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$,待测.

1.2 水质分析

采用以下方法完成指标测定:总氮(TN),碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮(NH_3),纳氏试剂比色法;硝氮(NO_3^-),麝香草酚分光光度法;亚硝氮(NO_2^-),N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;总有机碳(TOC)采用国标法测定.

DON(mg/L)的测定方法为 STN 差减溶解性无机氮(dissolved inorganic nitrogen, DIN)^[13],即

$$\rho(\text{DON}) = \rho(\text{STN}) - \rho(\text{DIN}) = \rho(\text{STN}) - \rho(\text{NO}_3^-) - \rho(\text{NO}_2^-) - \rho(\text{NH}_3). \tag{1}$$

1.3 DFAA 及 DCAA 测定

采用 Agilent1260 高效液相色谱仪测定未水解样品中的 DFAA 以及水解后溶解性总氨基酸(dissolved total amino acids, DTAA). DFAA 预处理过程为用等体积 10% (质量分数)的三氯乙酸稀释,记录稀释倍数,过膜离心,取上清液于液相样品瓶. DTAA 预处理过程为在水解管中量取 1 mL 水样样品,加入 1 mL 浓盐酸,再加入 6 mL 6 mol/L HCl,保证总体积为 8 mL, HCl 浓度为 6 mol/L,充 N_2 、封管,离心并装入液相样品瓶^[14]. DCAA 值取自 DTAA 和 DFAA 差值.

1.4 分子质量分级

0.3~0.45 MPa 的氮气压力下,400 mL 水样通过具有不同分子质量截留值(30 ku,10 ku,5 ku,3 ku和1 ku)的超滤膜进行逐层加压过滤.使用 Lee 和 Westerhoff 提出的方法计算各分子质量范围内 DON 的占比^[15].

1.5 亲疏水性分级

首先用 6 mol/L 盐酸溶液将水样 pH 调至 2.然后将水样依次泵入串联的 XAD-8 和阴离子交换树脂柱,控制流速为 1 mL/min,阴离子交换树脂的作用为吸附无机氮组分,其流出溶液为亲水性 DON,然后将串联的 XAD-8 和阴离子交换树脂柱分离开,采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液对 XAD-8 树脂柱进行反冲,控制流速为 0.5 mL/min,反冲溶液为疏水性 DON^[16].亲疏水性组分的总体回收率为 95.3%~114.1%.

1.6 荧光光谱及其解析

待测样品首先需要进行预处理,用超纯水将总有机碳稀释至 10 mg/L 以下.采用的仪器为三维荧光光谱仪(Hitachi F-7000,日本),设置激发波长(λ_{Ex})范围为 200~400 nm,发射波长(λ_{Em})范围为 280~500 nm, λ_{Ex} 和 λ_{Em} 的间隔均为 10 nm,仪器扫描速度设定为 12 000 nm/min^[17].

采用荧光区域积分(fluorescence regional integration,FRI)方法解析光谱.划分光谱图为 5 大基本区域(表 2)^[12].代表有机氮化合物的各个及总体区域的标准体积计算公式如下^[18]:

$$\Phi_{i,n} = F_{Mi} \Phi_i = F_{Mi} \sum \sum I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em}) \Delta \lambda_{Ex} \Delta \lambda_{Em},$$
$$\Phi_{T,n} = \sum \Phi_{i,n}.$$
 (2)

式中: $\Delta \lambda_{Ex}$ 为激发波长间隔(10 nm), $\Delta \lambda_{Em}$ 为发射波长间隔(10 nm), $I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em})$ 为各个激发发射波长区域的荧光强度, F_{Mi} 为倍增因子,相当于各荧光区域面积与总荧光区域面积比值的倒数.

荧光响应百分比($P_{i,n},\%$)按照下式计算:

$$P_{i,n} = \Phi_{i,n} / \Phi_{T,n} \times 100\%.$$
 (3)

表 2 荧光区域的 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$
Tab.2 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ of fluorescence regions

区域	物质	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}/nm$
I	色氨酸类蛋白质	200~250/280~330
II	酪氨酸类蛋白质	200~250/330~380
III	富里酸类物质	200~250/380~500
IV	微生物代谢产物	250~280/280~380
V	腐殖酸类有机物	250~400/380~500

2 结果与讨论

2.1 4 座污水处理厂的 DON 污染特征

4 座污水处理厂二级出水 DON 质量浓度如表 3 所示.含氮污染物以溶解态为主,STN 与 TN 比高达 97.66%~99.22%,而 DON 与 STN 比为 21.88%~26.15%,DON 平均质量浓度范围为 2.7~3.4 mg/L,这与 Pagilla 等^[19]有关 DON 污染水平的研究结果较为一致.污水中无机氮($NO_3^- - N$ 等)的理化特性和强化去除研究已较为深入^[20-21],相较之下,溶解性有机氮的研究尚不深入,其在污水中的分布和转化过程亦不明确.出水 DON 质量浓度的季节性变化规律如图 1 所示(冬季 2017/12,夏季 2018/8),冬季期间 DON 的波动范围为 3.5~4.2 mg/L,夏季为 1.7~2.7 mg/L,表明冬季低温环境一定程度上抑制了微生物活性,进而可能降低了有机氮的氨化效率^[22].初期监测中发现,WX-A 的 DON 质量浓度水平相对较高,因此,基于 WX-A 开展 DON 分布和转化特性研究.

表 3 二级出水氮组分 $mg \cdot L^{-1}$
Tab.3 Nitrogen components of secondary effluent from WWTPs

编号	总氮	STN	颗粒性氮	DIN	DON
WX-A	13.2±3.5	13.0±3.2	0.2±0.1	9.6±1.3	3.4±0.8
WX-B	12.4±2.4	12.3±3.4	0.1±0.1	9.6±1.4	2.7±0.9
WX-C	12.8±3.2	12.5±2.2	0.3±0.2	9.6±2.2	2.9±1.2
WX-D	12.9±1.1	12.8±1.2	0.1±0.1	9.7±2.1	2.8±0.8

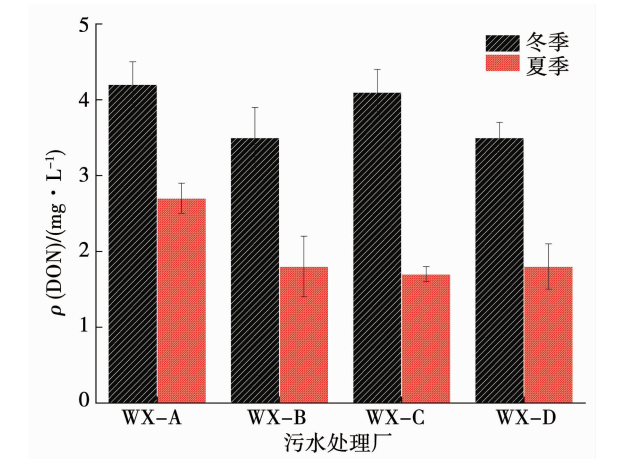


图 1 DON 季节变化特性

Fig.1 Seasonal variation of DON concentration

2.2 WX-A 污水处理厂 AAO-MBBR 工艺沿程 DON 变化

工艺沿程中 DON 的质量浓度变化如图 2 所示.进出水 DON 平均质量浓度分别为 9.1,3.5 mg/L,WX-A 现有工艺能够去除进水中 60% 的 DON,且经回流比核算可知 DON 最明显的去除过程均发生在

厌氧池,后续处理单元中 DON 的质量浓度几乎不变. Pehlivanoglu 等^[23]研究指出赋存于二级出水中的 DON,约 10% 源于进水中的不可氨化有机氮,其余 90% 则是微生物代谢副产物,例如氨基酸与核酸等^[24]. 探究二级出水中的 DON 是源于污水本身还是微生物代谢活动,以便确定工艺运行参数或采取强化去除措施,进而降低其出水质量浓度水平.

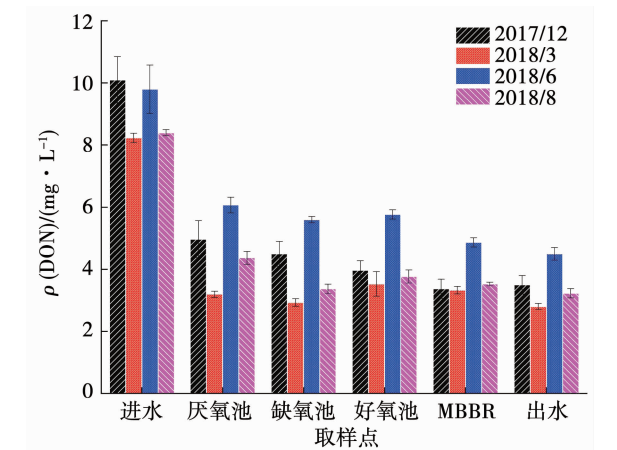
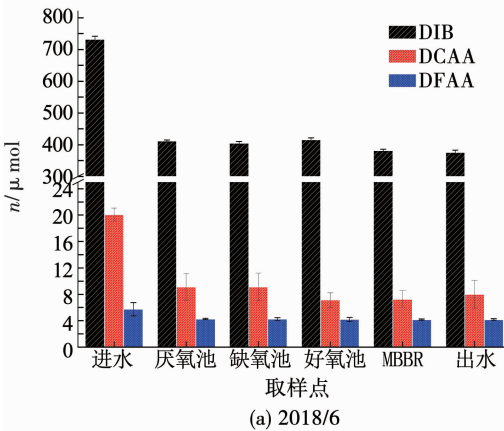


图 2 工艺沿程 DON 质量浓度变化

Fig. 2 Variation of DON concentration along the wastewater treatment process

2.3 WX-A 污水处理厂 AAO-MBBR 工艺沿程氨基酸变化

DCAA 和 DFAA 是污水中较为典型的溶解性有机氮^[25]. 如图 3 所示,经过生物处理,进水中 DCAA 及 DFAA 浓度分别削减了 40% 和 66%. DCAA 在进水和二级出水中物质的量范围分别为 17.2 ~ 20.1 和 8.01 ~ 13.7 μmol,其在进水和二级出水 DON 中的占比依次为 2.75% ~ 2.99% 和 4.25% ~ 5.69%, DFAA 在进水和二级出水中的物质的量范围分别为 5.75 ~ 5.92 和 0.9 ~ 4.2 μmol,其在进水和二级出水 DON 中的占比依次为 0.78% ~ 1.01% 和 0.39% ~ 1.07%,WX-A 工艺沿程中 DCAA 的浓度



明显高于 DFAA,这与 Confer 的研究结果一致^[26-27]. 污水中氨基酸的含量分布规律与季节的关联性较小,并且其含量水平可能与微生物代谢活性、进水氨基酸水平等相关^[28]. 游离态的氨基酸属于绝大部分小分子有机氮化合物,因其具有较好亲水性而不易去除^[29]. 微生物能够通过代谢增殖过程将易降解的氨基酸合成自身蛋白质,因此,推测出水中赋存的氨基酸是微生物代谢产物^[30]. 工艺沿程中 DFAA 组分的变化如图 4 所示,共检测到 17 种氨基酸,这与黄满红等^[31]研究的污水中氨基酸组分相似,进出水 DFAA 总质量浓度范围分别为 10.08 ~ 10.2,5.94 ~ 3.21 mg/L,且均以异亮氨酸、天冬氨酸和谷氨酸为主,推测该 3 种氨基酸在微生物代谢活动中发挥重要作用. 氨基酸组分及浓度波动性较大,可能与微生物代谢活动的活跃程度有关.

2.4 WX-A 污水处理厂 AAO-MBBR 工艺沿程分子质量分布

工艺沿程中 DON 的分子质量分布如图 5 所示. 进水、厌氧池、缺氧池、好氧池、MBBR 和出水中 <3 ku 的 DON 组分平均占比分别高达 59%、57%、71%、69%、67% 和 82%,表明 WX-A 工艺沿程中的大部分 DON 分子质量低于 3 ku,而在 MBBR 工艺段中,高于 30 ku 的 DON 被微生物降解为低于 3 ku 的化合物.

Pagilla 等^[32]研究发现低分子质量 (< 3 ku) DON 以尿素、氨基酸、DNA、多肽以及多种合成化合物等组分为主,高分子质量 (> 3 ku) DON 则以富里酸和腐殖酸等组分为主,且活性污泥工艺能够有效去除低分子质量 DON,而无法实现高分子质量 DON 的彻底去除^[33]. 低分子质量 DON (< 3 ku) 在出水中占比较大,无法被活性污泥工艺高效去除,其原因可能是污水处理过程中衍生出来的低分子微生物代谢产物等赋存在污水中,难以被进一步降解去除^[8],而高分子质量 DON (> 3 ku) 可以进一步被微生物降解利用,其在出水 DON 平均占比低于 20%.

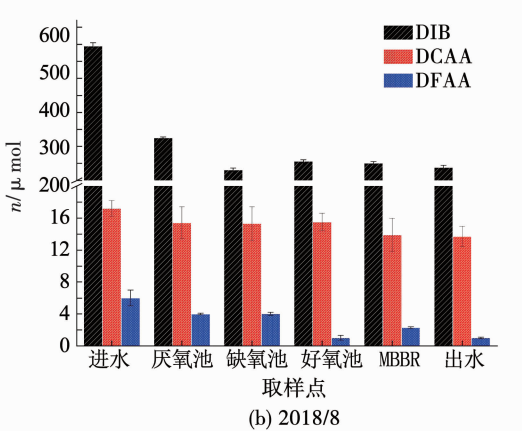


图 3 工艺沿程氨基酸变化

Fig. 3 Variation of amino acid concentrations along the wastewater treatment process

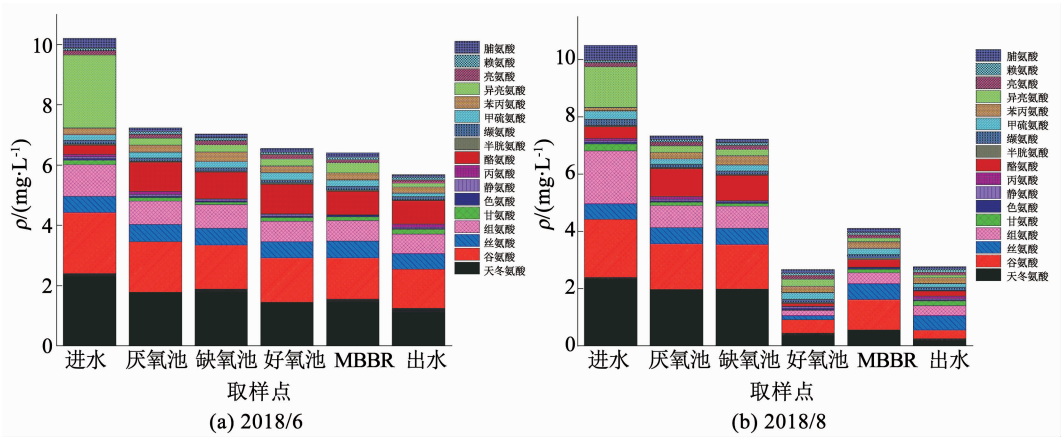


图 4 工艺沿程 DFAA 组分变化

Fig. 4 Variation of DFAA components along the wastewater treatment process

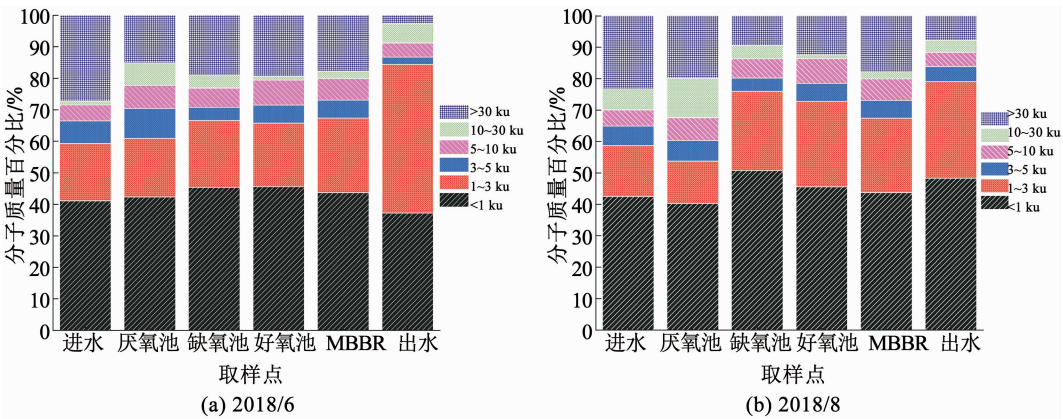


图 5 工艺沿程 DON 分子质量分布

Fig. 5 Molecular weight distribution of DON along the wastewater treatment process

2.5 WX-A 污水处理厂 AAO-MBBR 工艺出水亲疏水性分布

DON 的亲疏水性分布如图 6 所示。亲水性 DON 为主要组分,平均占比为 79.2%,这与 Liu 等^[5]的研究结果保持一致,推测是由于疏水性 DON 更易被微生物所吸收和利用,而亲水性 DON 与活性污泥絮体表面的亲和力较小而利用度较差^[34]。污水处理厂出水 DON 以亲水性为主的特性,使得常规污水处理工艺难以实现其高效去除。此外,研究发现亲疏水性 DON 的碳氮比分别为 5.7 ± 2.3 和 15.7 ± 4.5 ,亲水性 DON 相对较低的碳氮比也说明其不易被微生物利用,推测该部分含有不可氨化蛋白质等难生物降解的物质^[35]。

2.6 WX-A 污水处理厂 AAO-MBBR 工艺沿程荧光光谱特征及解析

利用三维荧光光谱结合荧光区域积分的方法,研究污水中 DON 的降解和转化特性^[36]。图 7 为 2018 年 8 月期间工艺沿程中溶解性有机氮的三维荧光图谱。进出水中具有荧光特性的溶解性有机氮种类较多、荧光强度较高;且进入生物单元后,区域 II (酪氨酸类蛋白质) 和区域 IV (溶解性微生物代谢

产物) 等主要有机氮组分的荧光强度都出现明显降低,与前述厌氧池中有机氮含量显著降低相互印证。缺氧池和好氧池中各区域的荧光强度均较低,推测是具有荧光特性的有机氮被微生物同化为自身蛋白质^[37];MBBR 池的荧光强度有所增强,可能是由于 MBBR 池较长的污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 导致部分活性污泥解体,释放出大量的微生物代谢产物^[38]。

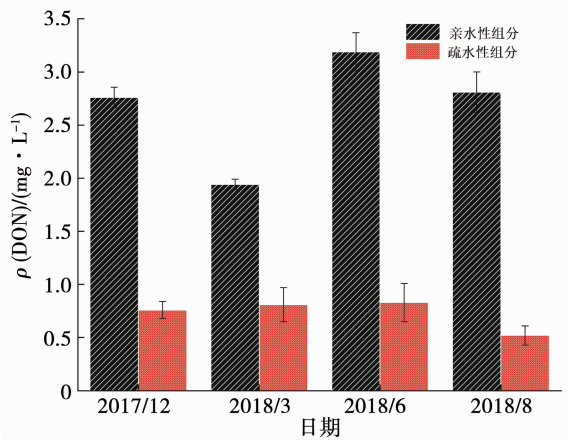


图 6 出水 DON 亲水性和疏水性组分

Fig. 6 Hydrophilic and hydrophobic fractions of effluent DON

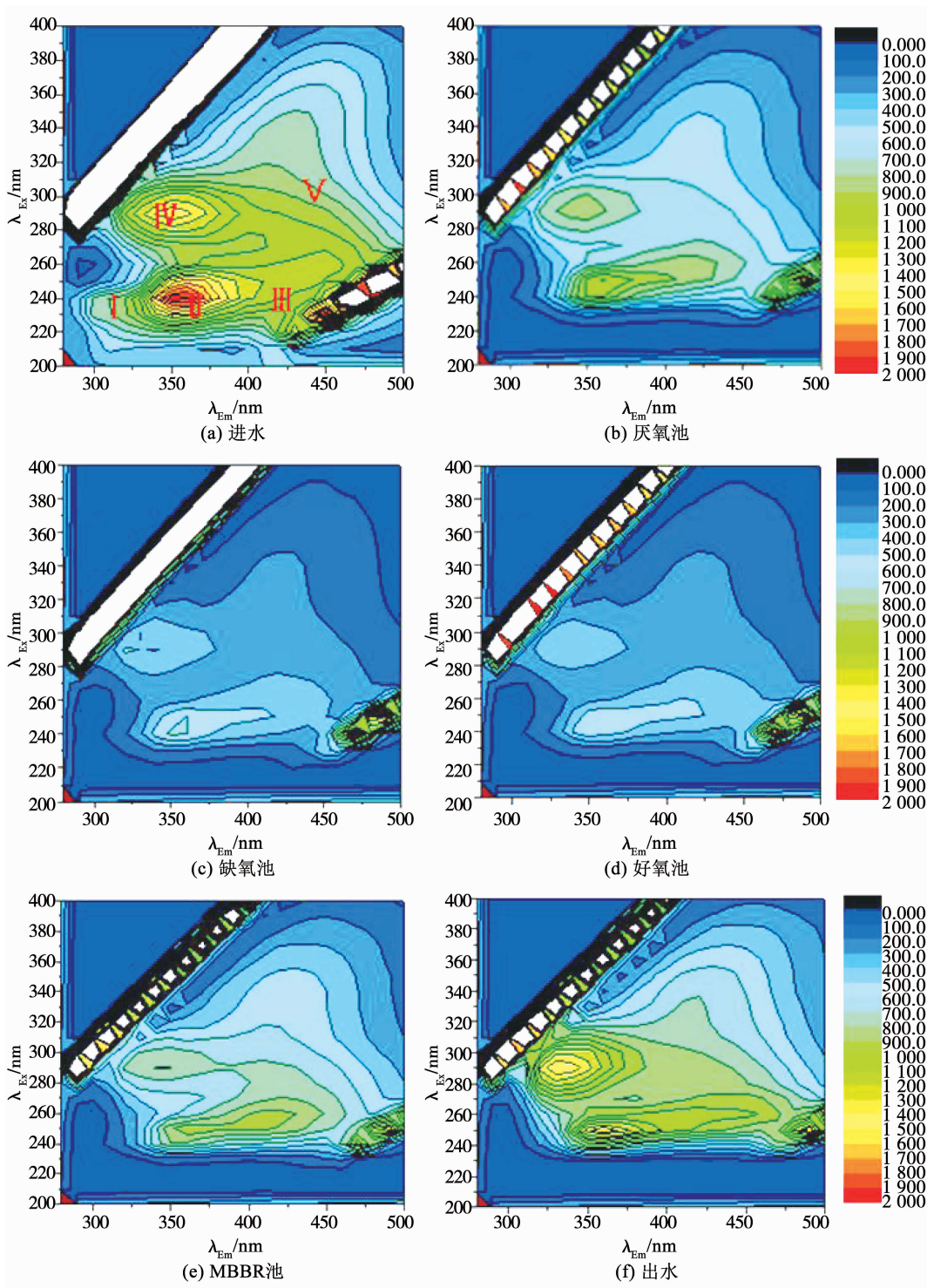


图 7 工艺沿程 DON 荧光光谱

Fig. 7 EEM of DON along the wastewater treatment process

荧光响应百分比 ($P_{i,n},\%$) 分布如图 8 所示. 进出水中区域 I (色氨酸类蛋白质)、区域 II (酪氨酸类蛋白质)、区域 III (富里酸类有机物)、区域 IV (溶解性微生物代谢产物)、区域 V (腐殖酸类有机物) 的荧光响应百分比 ($P_{i,n}$) 依次为 6.2%, 31.2%, 11.1%, 45.3%, 6.2% 和 2.1%, 22.2%, 17.2%, 45.2%, 13.3%, 表明进水的溶解性有机氮以酪氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢产物为主要组分, 总

占比达 76.5%, 出水中主要的有机氮组分为微生物代谢产物, 其他荧光区域占比较均匀, 表明大分子蛋白质在生物处理过程中被逐步降解为小分子化合物 (氨基酸等)^[39]. 进出水中区域 II 和区域 IV 的荧光区域标准体积的去除率分别为 77.0% 和 23.7%, 进一步表明活性污泥工艺无法实现低分子有机氮的高效去除, 与前述低分子质量 DON 在出水中占比较大, 无法被活性污泥工艺高效去除相互印证.

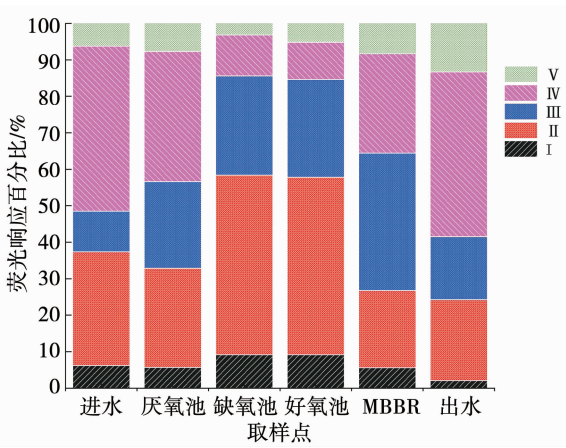


图 8 工艺沿程荧光响应百分比

Fig. 8 Distribution of fluorescence response percentage along the wastewater treatment process

3 结 论

1) 太湖流域城镇污水处理厂出水 DON 与 STN 比为 21.88% ~ 26.15%, DON 平均质量浓度为 2.7 ~ 3.4 mg/L, DON 季节性变化规律为冬季质量浓度高于夏季; WX-A 工艺沿程中 DCAA 的质量浓度明显高于 DFAA, 进出水 DFAA 总质量浓度分别为 10.08 ~ 10.2, 5.94 ~ 3.21 mg/L, 且均以异亮氨酸、天冬氨酸和谷氨酸为主。

2) WX-A 工艺沿程中的大部分 DON 分子质量低于 3 ku, 而在 MBBR 工艺段中, 高于 30 ku 的 DON 被微生物降解为低于 3 ku 的化合物; 亲水性 DON 为主要组分, 平均占比为 79.2%。

3) 进出水中区域 I (色氨酸类蛋白质)、区域 II (酪氨酸类蛋白质)、区域 III (富里酸类有机物)、区域 IV (溶解性微生物代谢产物)、区域 V (腐殖酸类有机物) 的荧光响应百分比依次为 6.2%, 31.2%, 11.1%, 45.3%, 6.2% 和 2.1%, 22.2%, 17.2%, 45.2%, 13.3%, 进水的 DON 以酪氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢产物为主要组分, 总占比达 76.5%, 出水的主要组分为微生物代谢产物, 其他荧光区域占比较均匀, 荧光光谱结合区域积分分析证明活性污泥工艺无法实现低分子有机氮的高效去除。

参考文献

[1] GRUBER N, GALLOWAY J N. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle[J]. Nature, 2008, 451(7176): 293. DOI: 10.1038/nature06592

[2] 孔繁翔. 太湖水危机的警示[J]. 中国科学院院刊, 2007, 22(4): 267

KONG Fanxiang. Warning of Taihu Lake water crisis[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2007, 22(4): 267. DOI:10.3969/j.issn.1000-3045.2007.04.004

[3] 朱伟, 谈永琴, 王若辰, 等. 太湖典型区 2010-2017 年间水质

变化趋势及异常分析[J]. 湖泊科学, 2018, 30(2): 296

ZHU Wei, TAN Yongqin, WANG Ruochen, et al. The trend of water quality variation and analysis in typical area of Lake Taihu, 2010-2017[J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(2): 296. DOI: 10.18307/2018.0202

[4] 任武昂. 城市污水输送、处理过程中氮组分的迁变特性及转化规律研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015

REN Wuang. The study of migration characteristics and transforming discipline of nitrogen components in the transportation and treatment process of urban wastewater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015

[5] LIU H, JEONG J, GRAY H, et al. Algal uptake of hydrophobic and hydrophilic dissolved organic nitrogen in effluent from biological nutrient removal municipal wastewater treatment systems [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(2): 713. DOI: 10.1021/es203085y

[6] BRANDAO D N, SPANJERS H, VAN LIER J B. Dissolved organic nitrogen (DON) during batch denitrification of low concentrations of nitrate using suspended and attached biomass[J]. Water Science and Technology, 2015, 72(11): 1896. DOI: 10.2166/wst.2015.380

[7] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 359

HE Wei, BAI Zelin, LI Yilong, et al. Research progress on analysis and source analysis of dissolved organic matter [J]. Journal of Environmental Science, 2016, 36(2): 359. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0117

[8] PEHLIVANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: Concentrations, size distribution and NDMA formation potential[J]. Water Research, 2008, 42(14): 3890. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.017

[9] KELLER J V, LECKIE J O, McCARTY P L. Investigation of soluble organic nitrogen-compounds in municipal secondary effluent [J]. Water Pollution Control Federation, 1978, 11(50): 2522. DOI: 10.2307/25040183

[10] QIN C, LIU H, LIU L, et al. Bioavailability and characterization of dissolved organic nitrogen and dissolved organic phosphorus in wastewater effluents[J]. Science of the Total Environment, 2015, 511: 47. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.005

[11] PEIRIS R H, BUDMAN H, MORESOLI C, et al. Identification of humic acid-like and fulvic acid-like natural organic matter in river water using fluorescence spectroscopy [J]. Water Science and Technology, 2011, 63(10): 2427. DOI: 10.2166/wst.2011.439

[12] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701. DOI: 10.1021/es034354c

[13] 党琦, 于涌杰, 程谊, 等. 过硫酸钾氧化法测定溶解性有机氮含量和 ~(15)N 丰度方法研究[J]. 土壤, 2013(6): 999

DANG Qi, YU Yongjie, CHENG Yi, et al. Determination of dissolved organic nitrogen and ~(15)N abundance by potassium persulfate oxidation method[J]. Soils, 2013(6): 999. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9829.2013.06.007

[14] 于红蕾, 霍守亮, 张靖天, 等. 污水中溶解游离氨基酸和结合氨基酸测定方法研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11): 4333

YU Honglei, HUO Shouliang, ZHANG Jingtian, et al. Determination of free amino acids and bound amino acids in sewage [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(11): 4333

[15] LEE W, WESTERHOFF P. Dissolved organic nitrogen removal

- during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation[J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3767. DOI: 10.1016/j.watres.2006.08.008
- [16] HU H, DING L, GENG J, et al. Effect of coagulation on dissolved organic nitrogen (DON) bioavailability in municipal wastewater effluents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 2536. DOI: 10.1016/j.jece.2016.04.036
- [17] NGUYEN P T, GUO Y, BONNOT C, et al. Characterisation of dissolved organic matter (DOM) in the Seine River catchment (France) by excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy combined with PARAFAC and PCA analyses [Z]. *Geophysical Research Abstracts*, 2014; 16
- [18] GUO L, LU M, LI Q, et al. Three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectroscopy with regional integration analysis for assessing waste sludge hydrolysis treated with multi-enzyme and thermophilic bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 22. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.025
- [19] PAGILLA K R, URGUN-DEMIRTAS M, RAMANI R. Low effluent nutrient technologies for wastewater treatment[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2006, 3(53): 165. DOI: 10.2166/wst.2006.089
- [20] 吴兴海, 李咏梅. 碳氮比对不同滤料反硝化滤池脱氮效果的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 55
WU Xinghai, LI Yongmei. Effect of carbon to nitrogen ratio on denitrification of different filter materials in denitrification filter[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 55. DOI: 10.12030/j.cjee.201509116
- [21] 章启帆. 两种氧化剂结合金属氧化物催化剂处理无机氮废水的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017
ZHANG Qifan. Study on the treatment of inorganic nitrogen wastewater by two oxidants combined with metal oxide catalyst[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2017
- [22] 张燕燕, 刘加刚, 郑少奎, 等. 低温下浮水植物型表面流人工湿地中有机氮的去除[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(4): 47
ZHANG Yanyan, LIU Jiagang, ZHENG Shaokui, et al. Study on organic nitrogen removal in floating-plant-type surface flow constructed wetland at a low water temperature[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(4): 47. DOI: 10.3321/j.issn:1001-6929.2006.04.009
- [23] PEHLIVANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. The fate of wastewater-derived NDMA precursors in the aquatic environment[J]. *Water Research*, 2006, 40(6): 1287. DOI: 10.1016/j.watres.2006.01.012
- [24] NAM S, AMY G. Differentiation of wastewater effluent organic matter (EfOM) from natural organic matter (NOM) using multiple analytical techniques[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(7): 1009
- [25] KEIL R G, KIRCHMAN D L. Dissolved combined amino-acids in marine waters as determined by a vapor-phase hydrolysis method[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 33(3): 243. DOI: 10.1016/0304-4203(91)90070-D
- [26] CONFER D R, LOGAN B E, AIKEN B S, et al. Measurement of dissolved free and combined amino-acids in unconcentrated wastewaters using high-performance liquid-chromatography [J]. *Water Environment Research*, 1995, 67(1): 118. DOI: 10.2175/106143095X131268
- [27] SUN J, KHAN E, SIMSEK S, et al. Bioavailability of dissolved organic nitrogen (DON) in wastewaters from animal feedlots and storage lagoons [J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 695. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.153
- [28] 周君薇, 陈一, 闻岳, 等. 污水生物处理系统中溶解性微生物产物的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(7): 6
ZHOU Junwei, CHEN Yi, WEN Yue, et al. Advances on the soluble microorganism products in biological wastewater treatment system[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(7): 6
- [29] 卢宁, 刘茵. 长江口原水中溶解性有机氮类化合物分析[J]. *人民长江*, 2013, 44(21): 104
LU Ning, LIU Yin. Analysis on dissolved organic nitrogen (DON) in the raw water of Yangtze River Estuary [J]. *Yangtze River*, 2013, 44(21): 104. DOI: 10.3969/j.issn.1001-4179.2013.21.027
- [30] XU K, ZHANG L, WANG S, et al. Bioavailability of dissolved organic nitrogen in sediment from Erhai Lake: A comparative study on bacterial and algae incubation [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 6: 874
- [31] 黄满红, 李咏梅, 顾国维. 生活污水中蛋白质测试方法研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(3): 417
HUANG Manhong, LI Yongmei, GU Guowei. Study on protein testing methods in domestic sewage [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(3): 417
- [32] PAGILLA K R, CZERWIONKA K, URGUN-DEMIRTAS M, et al. Nitrogen speciation in wastewater treatment plant influents and effluents-the US and Polish case studies [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(10): 1511. DOI: 10.2166/wst.2008.213
- [33] 薛爽. 土壤含水层处理技术去除二级出水中溶解性有机物[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008
XUE Shuang. Soil aquifer treatment technology to remove dissolved organic matter in secondary effluent[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008
- [34] 朱哲. 活性污泥絮体表面性质、形态结构及其沉降行为的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008
ZHU Zhe. Study on surface properties, morphological structure and sedimentation behavior of activated sludge flocs [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2008
- [35] LEENHEER J A, DOTSON A D, WESTERHOFF P. Dissolved organic nitrogen fractionation[J]. *Annals of Environmental Science*, 2007(2007): 45
- [36] 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果[J]. *给水排水*, 2012, 38(10): 51
GAO Lianjing, DU Erden, CUI Xufeng, et al. Evaluation of organic matter removal in water purification plant by three-dimensional fluorescence combined with fluorescence region integration method [J]. *Water and Wastewater*, 2012, 38(10): 51. DOI: 10.1007/s11783-011-0280-z
- [37] 金鹏康, 石彦丽, 任武昂. 城市污水处理过程中溶解性有机物转化特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 1
JIN Pengkang, SHI Yanli, REN Wuang. Conversion characteristics of dissolved organic matter in municipal wastewater treatment process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 1
- [38] 翟天恩. 典型来源溶解性有机氮的生物有效性研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017
ZHAI Tianen. Bioavailability of typical sources of dissolved organic nitrogen [D]. Beijing: Chinese Academy of Environmental Sciences, 2017
- [39] SARDANA A, AZIZ T N, COTTREL B A. Application of fluorescence spectroscopy for dissolved organic matter characterization in constructed wetlands [C]//Fall Meeting 2017. American Geophysical Union, 2017