

猪场废水厌氧消化液后处理过程中 DOM 变化特征

曾凤^{1,2}, 霍守亮^{2*}, 席北斗², 咎逢宇^{2,3}, 胡翔¹, 李明晓²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 安徽师范大学环境科学学院, 芜湖 241000)

摘要:为了快速表征猪场废水厌氧消化液的后处理过程中有机物的特性变化, 利用离子色谱、荧光光谱和紫外光谱方法对水解酸化-好氧反应器内溶解性有机物(DOM)时空变化进行了系统分析. 水解酸化反应器进水 2 h 和循环 1 h 后, 有机酸产生的总量分别达到 283.6 mg/L 和 305.5 mg/L, 随后降低, 并稳定在 200 mg/L 左右, 而在好氧过程中被快速降解, 未检测出小分子有机酸; 水解阶段污水的同步荧光和三维荧光主要以类蛋白质荧光峰为主, 类蛋白物质的荧光峰强度随着水解时间增加而增强, 而好氧过程中有机物中出现结构复杂的类富里酸荧光峰, 且逐渐增强. 水解阶段同步荧光 277 nm 处的峰强与有机酸浓度总量呈现显著相关关系. 随着水解时间延长, $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 分别由 1.5 和 0.28 增至 1.4 和 0.3, 有机物芳香性和不饱和性增加, 同时芳环物质的稳定性变差, 而好氧反应器中 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 快速变小, 易降解有机物被快速消耗.

关键词:厌氧消化液; 水解酸化; 溶解性有机物; 光谱分析; 有机酸; 三维荧光

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1687-09

Characteristics Variations of Dissolved Organic Matter from Digested Piggery Wastewater Treatment Process

ZENG Feng^{1,2}, HUO Shou-liang², XI Bei-dou², ZAN Feng-yu^{2,3}, HU Xiang¹, LI Ming-xiao²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Environmental Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The main objectives of this study are rapidly revealing the characteristics variation of dissolved organic matter (DOM) in digested piggery wastewater treatment process. The ion chromatography, fluorescence spectra and ultraviolet spectra were used to investigate the space-time changes of DOM in hydrolyze-acidification and aerobic reactors. The results indicated that the concentration of organic acid concentration rapidly reached to the maximum concentration of 283.6 mg/L and 305.5 mg/L respectively in 2 h at the beginning of hydrolyze reaction and 1h after recirculation between two reactors, then reduced to about 200 mg/L and stayed relatively constant, and organic acids were degraded fast and no detection in aerobic reactor. The synchronous and three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of DOM from hydrolyze-acidification reactor was protein-like fluorescence and the fluorescence intensity increased gradually. However, in aerobic reactor, fluorescence peak of DOM appeared Fulic-like fluorescence, and the fluorescence intensity strengthened gradually. The synchronous intensity of 277 nm wavelength was significantly correlated with the concentration of organic acids. $SUVA_{254}$ and E_{253}/E_{203} increased from 1.5 and 0.28 to 1.4 and 0.3 respectively during the hydrolyze reaction, which suggested that aromatic and unsaturated compounds slightly increased and the stability of aromatic compounds was weakened. While $SUVA_{254}$ and E_{253}/E_{203} decreased speedily in aerobic reactor, and easily degradable organic matter have been degraded rapidly in aerobic reactor.

Key words: anaerobic digested wastewater; hydrolyze-acidification; dissolved organic matter; spectral analysis; organic acids; three-dimensional fluorescence spectroscopy

猪场废水厌氧消化液具有有机污染物和氨氮 (NH_4^+-N) 含量高、碱度不足、可生化性差、C/N 低等特点, 严重制约后续处理工艺的去效率和稳定性^[1,2]. 目前, 厌氧消化液处理方法主要有 SBR 和生物接触氧化等工艺^[3,4], 但处理效果均不理想, 尤其是反硝化过程中碳源不足, 总氮去除率不高^[5-7]. 其中, 消化液的后续处理过程中有机物特性变化对整个工艺的稳定性与有机物与氮的去除效率起着决定性作用. 厌氧消化液中有机污染物种类繁多, 组成复

杂, 其中溶解性有机物(DOM)是消化液中有有机物的最主要组成部分, 也是比较难以去除的部分, 同时也是反硝化的重要碳源, 但有关消化液处理过程中有机物特性变化方面主要采用理化参数 BOD_5 、COD

收稿日期: 2010-06-10; 修订日期: 2010-09-06
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-007); 国家自然科学基金项目(40901248); 国家科技支撑计划项目(2009BAD2B01)
作者简介: 曾凤(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yatou_041@163.com
* 通讯联系人, E-mail: huoshouliang@126.com

等的变化来表征,其组分和结构的变化研究方面鲜见报道.

近年来,荧光和紫外光谱具有测试时间短、灵敏度高、不破坏样品、预处理简单等优点,逐渐被应用于天然水和污水中 DOM 的结构和组分表征^[8-11],但在污水处理工艺不同阶段有机物光谱学特征的研究方法研究较少^[12],尤其是消化液后处理过程中有机物光谱学特征的研究鲜见报道.本研究以猪场废水厌氧消化液的水解-生物接触氧化处理过程中水溶性有机物为对象,采用离子色谱、荧光光谱和紫外光谱等方法考察了厌氧消化液在后续处理过程中不同操作方式条件下有机酸和 DOM 特性的空间和时间变化,分析 DOM 的转化过程及影响因素,探讨荧光光谱法快速测定 DOM 组分的可行性,以期厌氧消化液处理工艺运行方式的优化和有机物特性的快速表征奠定基础.

1 材料与方 法

1.1 实验材料与样品采集

实验装置采用 2 个有效容积为 30 L 的有机玻璃反应器串联,分别为水解酸化和生物接触氧化反应器,通过循环水自动控温.实验装置及工艺流程如图 1 所示.实验用水取自北京市顺义区北郎中种猪养殖场污水处理二次发酵罐的消化液,COD 和 NH_4^+-N 浓度较高,分别为 1 390.4 ~ 2 578.8 mg/L 和 461.12 ~ 395.32 mg/L,且 BOD_5/TN 很低,与报道中同类水的性质相吻合^[2,3,13].处理工艺运行采用 PLC 自动控制,蠕动泵自动进水,反应 10 h,沉淀 2 h 后,两反应器的污水进行一次循环,循环水量为出水量的 1/3,每 1 h 在处理工艺的各节点取样一次.

1.2 样品分析

1.2.1 样品预处理

采集的样品 3 500 r/min 下离心 10 min 后,过 0.45 μm 滤膜,所得滤液 4℃ 下保存,立即测定样品各理化指标,分析方法参见文献[14].

1.2.2 小分子有机酸分析

处理工艺中两反应器中不同时间的小分子有机酸含量采用 DIONEX-ICS-2000 离子色谱仪测定.测试条件为:流动相为 0.50 mmol/L KOH,流速为 1 mL/min,洗脱时间 35 min,抑制电流 2 mA,进样量 25 μL .保留时间定性,外标法峰面积定量.将检测出各种有机酸物质含量转化为碳元素含量.

1.2.3 荧光光谱分析

荧光光谱分析采用高灵敏度荧光光谱分析仪

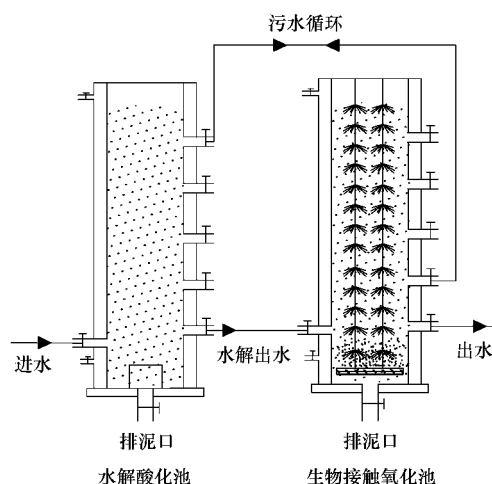


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experiment reactor

(Hitachi F-7000, Japan). 激发光源为 150 W 氙弧灯,激发 (E_x) 和发射 (E_m) 缝隙宽度设为 5 nm 带通 (bandpass),响应时间:0.5 s.用二次蒸馏水作为空白,将待测溶液 TOC 浓度调节至定值,设置扫描速度 2 400 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,激发扫描波长范围 E_x 为 200 ~ 400 nm,发射扫描波长范围 E_m 为 280 ~ 500 nm.同步扫描激发光谱扫描波长从 260 ~ 550 nm, $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$ ^[15].三维荧光 (EEM) 光谱采用椭圆形的等高线形式表示.

1.2.4 紫外光谱扫描

紫外光谱分析采用 UV-4802 紫外光谱仪,扫描波长范围为 200 ~ 700 nm,扫描间距为 0.5 nm.将待测溶液有机物浓度 (以 C 计) 调节至 25 mg/L,分别测定各溶液在 203 nm 和 253 nm 处的吸光度值 (记为 E_{203} 和 E_{253}),并计算 E_{253}/E_{203} 值;然后测定 254 nm 下的吸光度 E_{254} ,并计算 SUVA_{254} ($\text{SUVA}_{254} = E_{254} \times 100/c_{\text{DOC}}$).

2 结果与讨论

2.1 小分子有机酸浓度变化

用离子色谱仪测定了 5 种小分子有机酸,包括甲酸、乙酸、丙酸、草酸和柠檬酸,其中草酸和柠檬酸未检出.水解酸化池不同时间段的小分子有机酸浓度变化如图 2、图 3 所示.从中可以看出,在水解酸化段进水后 2 h 和两反应器污水内循环后 1 h,有机酸产生的总量达到最高.在水解的初始阶段,反应器内活性污泥首先吸附污水中大分子有机物,然后快速分解生成小分子有机酸,其含量高于其他阶段的有机酸,这与 Ahmed 等^[16]的研究结果相一致.反应

5 h 后,随着反应时间延长,小分子酸的总量趋于稳定.刘义等^[17]研究也表明,当 COD 在 1 800 ~ 2 700 mg/L 范围时,水解的适宜时间为 4 h.

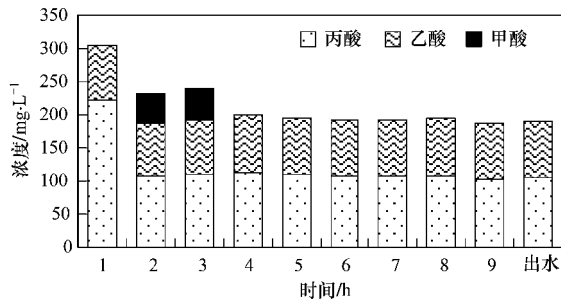


图 2 循环前厌氧有机酸变化

Fig. 2 Organic acid changes in anaerobic period before

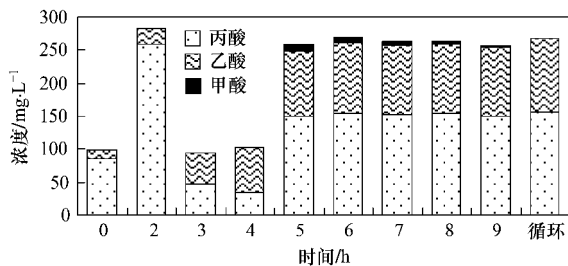


图 3 循环后厌氧段有机酸变化

Fig. 3 Organic acid changes in anaerobic period after circulation

有机酸总量浓度最高阶段的丙酸含量最高,随着反应时间的增长,乙酸含量逐渐增多,当水解到 5 ~ 6 h,出现甲酸,循环 3 h 后,已检测不出甲酸,说明水解酸化过程中甲酸极易被降解.整个反应过程中好氧反应器没有检测到小分子有机酸,说明水解酸化产生的小分子有机酸进入好氧池后被快速降解.而水解过程中产生的小分子有机酸可以作为反硝化过程的碳源,增强脱氮效果^[18,19],并且乙酸和丙酸也可以增强生物释磷和吸磷效果^[20,21].因此,可以考虑在水解酸化池小分子有机酸含量最高的时候开始将好氧池的消化液回流到水解酸化池,提高反硝化效率,水解酸化反应器中水解细菌、产酸菌对饱和和非饱和长链脂肪酸、环状有机物均有较好的分解效果^[22,23],同时可将不溶性有机物水解为溶解性有机物,提高了污水的可生化性,增强了消化液中有机物的去除效果^[24].同时,水解酸化池产生的小分子有机酸可以作为反硝化过程的做碳源,有利于增强处理工艺的脱氮效果.因此,水解酸化-生物接触氧化工艺有利于有机物降解同时,也为工艺脱氮除磷提供了合适的碳源.

2.2 荧光光谱分析

2.2.1 同步荧光光谱分析

同步荧光光谱被广泛地用于评价水溶性有机质的结构和组分^[25,26].所研究样品的同步荧光扫描光谱图出现 4 个明显的荧光峰:Peak I (250 ~ 280 nm)、Peak II (330 ~ 340 nm)、Peak III (350 ~ 370 nm)和 Peak IV (460 ~ 490 nm).其中,Peak I 代表类蛋白质^[27,28],Peak II、Peak III 和 Peak IV 是由腐殖质产生的荧光峰^[29].Ahmad 等^[30]在对比研究酪氨酸、腐殖酸、下水道污水的同步荧光光谱时,发现在 280 nm 处均有一个强荧光峰,由可生物降解的芳香性氨基酸引起;而在 340、380、480 nm 处的荧光峰则由溶解态腐殖质的存在所引起^[31].图 4 所示为在厌氧水解阶段某一时间的同步荧光扫描光谱,溶解性有机质中含有极强的类蛋白峰,相比之下,类腐殖酸峰的强度则明显较低,表明在水解阶段,污水中的溶解性有机物主要是以类蛋白质为主.

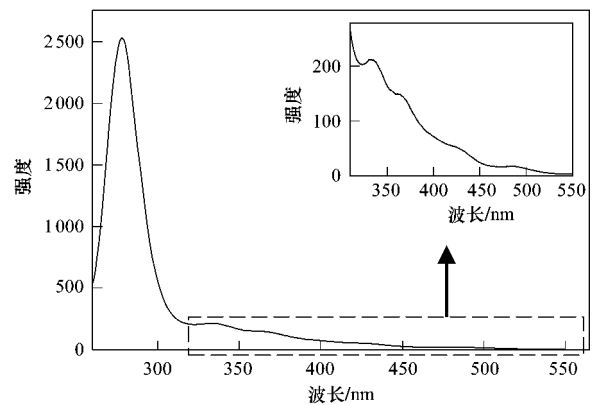


图 4 水解阶段 DOM 同步荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence synchronous spectra of DOM in hydrolysis stage

如图 5 所示,好氧段污水中类蛋白质荧光峰强度与水解阶段相比强度变弱,高波长的荧光峰强度受类蛋白峰影响较小,出峰比较明显,但强度较水解阶段低.好氧阶段出现了明显的类腐殖酸荧光峰,说明污水在曝气充氧过程中生物降解简单有机物,同时难降解有机质出现了累积.

如图 6(a) 所示,水解反应器内污水的类蛋白质荧光强度总体逐渐升高,在进水 2 h 时强度最高,简单有机物质增多,这与小分子有机酸的分析结果相符.将同步荧光 277 nm 处的峰强度与水解阶段有机酸浓度总量(以 C 计)进行相关性分析,发现二者呈现显著相关关系,循环前和循环后的相关系数分别为 $R^2 = 0.6842$ ($p = 0.003$) 和 $R^2 = 0.5694$ ($p =$

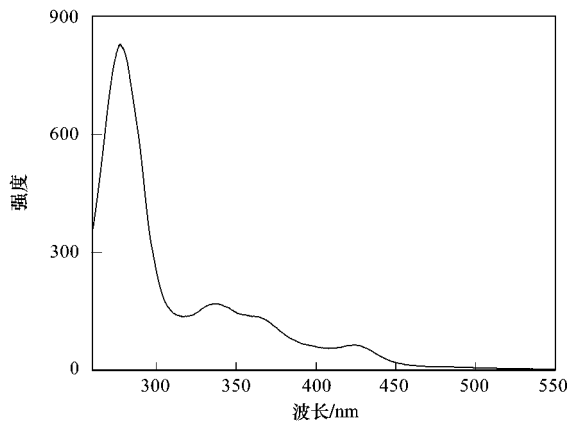


图 5 好氧阶段 DOM 同步荧光光谱

Fig. 5 Synchronous fluorescence spectra of DOM in aerobic stage

0.012), 线性回归方程分别为 $y = 0.73x + 2380.5$ 和 $y = 2.6974x + 1683.9$ (y 为 277 nm 峰强度, x 为有

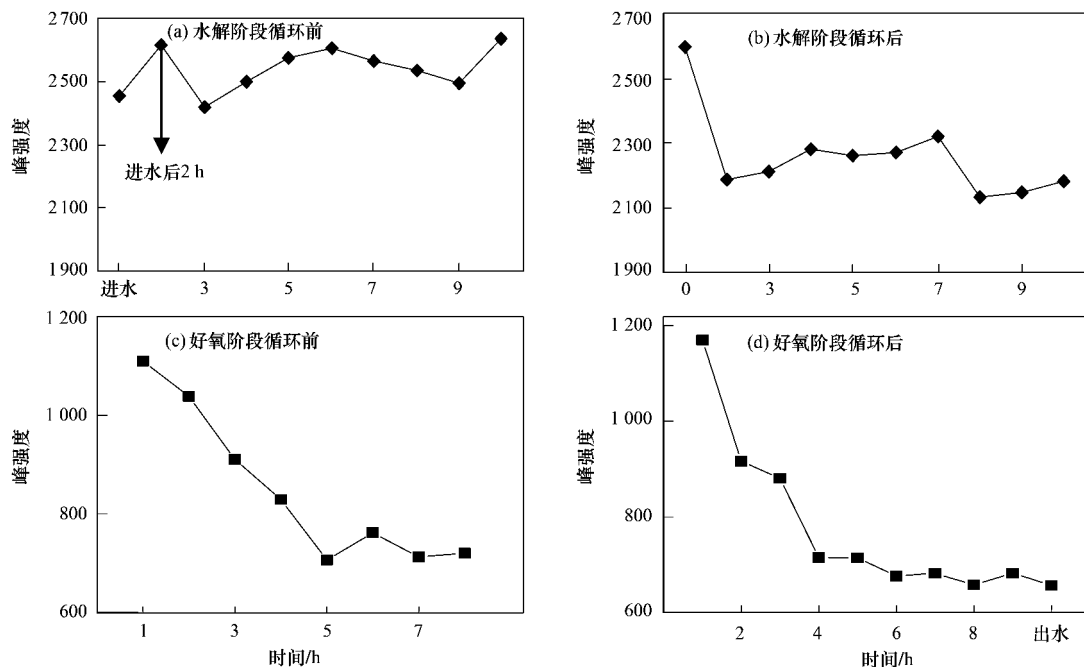


图 6 各个阶段 DOM 同步荧光 277 nm 处荧光峰强度变化

Fig. 6 Variation of synchronous fluorescence intensity of DOM in 277 nm

图 7 为污水在水解酸化反应器内反应不同时间 DOM 的三维荧光图. 从中看出, 在污水水解初始阶段仅出现的 2 个峰 (Peak A 和 Peak B), Peak A 和 Peak B 分别出现在 $E_x/E_m = 270 \text{ nm}/340 \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = 225 \text{ nm}/350 \text{ nm}$ 处. E_x/E_m 为 $240 \sim 270 \text{ nm}/300 \sim 350 \text{ nm}$ 范围内的荧光峰为类蛋白荧光 (protein-like); 另外, 当 E_x/E_m 为 $220 \sim 240 \text{ nm}/300 \sim 350 \text{ nm}$ 以及 E_x/E_m 为 $220 \sim 240 \text{ nm}/280 \sim 300 \text{ nm}$ 也是微生物降解而产生的类蛋白质^[34-36]. 因此,

机酸总量). 说明同步荧光扫描光谱中的类蛋白质大部分为水解产生的小分子有机酸, 同时也表明采用同步荧光光谱可以快速量化反应过程中有机酸含量的变化, 为污水处理工艺中有机酸的快速在线测定提供了可能. 好氧阶段类蛋白质荧光峰强度随着时间的延伸呈下降趋势, 在好氧阶段微生物对简单有机物有较高的降解速率.

2.2.2 DOM 三维荧光光谱分析

采用三维荧光光谱技术研究 DOM 的组成和结构是基于其组分中含有大量带有各种低能量 $\pi-\pi$ 跃迁的芳香结构或共轭生色团以及未饱和脂肪链, 可将不同激发波长和发射波长下的溶解性有机物的荧光峰进行定性表征. 一般而言, DOM 的组分除了含有腐殖酸、富里酸以外, 还含有一些亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物等^[32, 33].

Peak A 和 Peak B 均为类蛋白荧光峰, 但不同时间 2 个峰的荧光强度不同, 随着反应时间的增加, 荧光强度和复杂化程度都有不同程度的增加, 直至反应结束, 类蛋白荧光强度达到最大.

图 8 为在水解-好氧反应器污水循环后水解酸化池内污水 DOM 三维荧光光谱, 当污水循环后, 谱图中出现了另一个峰 (Peak C), Peak C 同为类蛋白类荧光峰, 但它代表的有机物比 Peak B 表征的物质结构较为复杂. Peak C 随着水解反应的增加不断

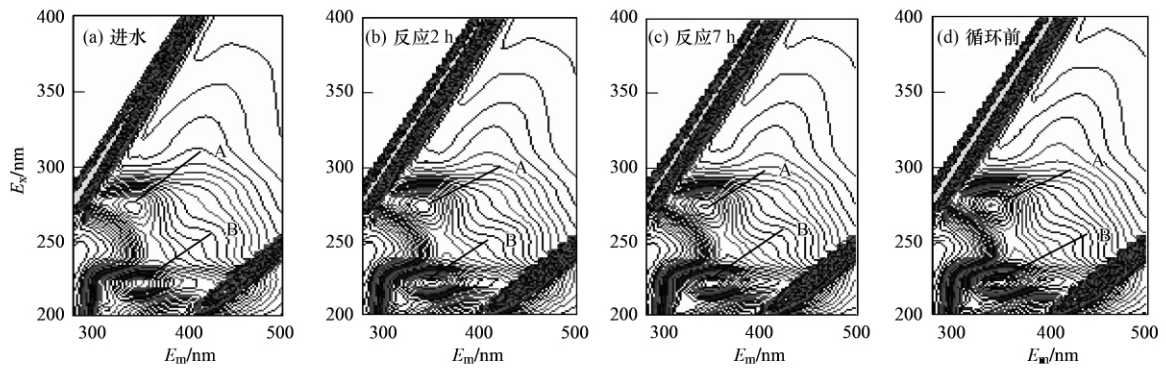


图 7 污水循环前水解阶段不同反应时间 DOM 三维荧光分析

Fig. 7 Fluorescence spectra of DOM in hydrolysis stage before circulation

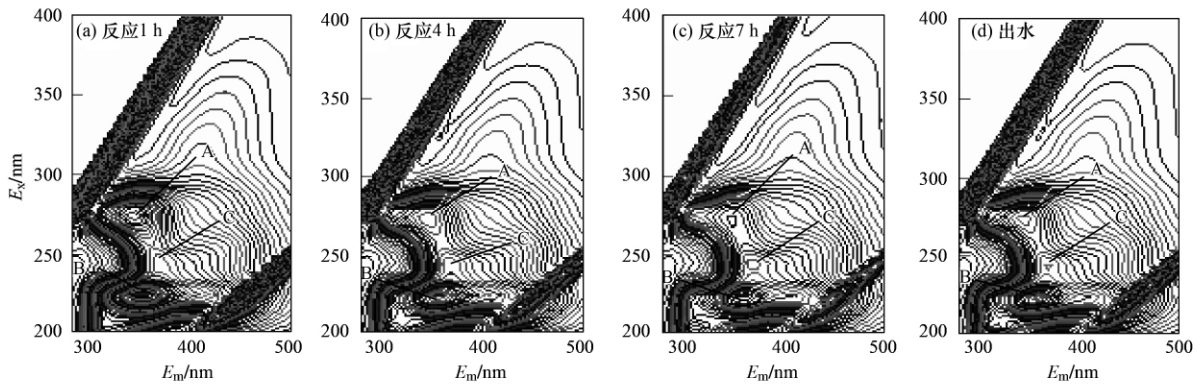


图 8 污水循环后水解阶段中不同反应时间 DOM 三维荧光分析

Fig. 8 Fluorescence spectra of DOM in hydrolysis stage after circulation

增强,而 Peak A 和 Peak B 有不同程度的降低.这就说明当污水循环后,水解池内的微生物除了分解高分子有机物,同时也消耗了部分简单有机物,这与小分子酸的分析结果相一致.图 9、10 为污水循环前和循环后好氧段 DOM 三维荧光光谱特性变化,从

中可以看出 3 个不同的荧光峰,分别为 E_x/E_m 210 ~ 230 nm/340 ~ 360 nm (Peak A), E_x/E_m 270 ~ 280 / 340 ~ 380 nm (Peak B), E_x/E_m 310 ~ 340/420 ~ 440 nm (Peak C). Peak A 和 B 为类蛋白荧光峰^[9, 25, 37], Peak C 为类富里酸荧光峰^[38, 39].

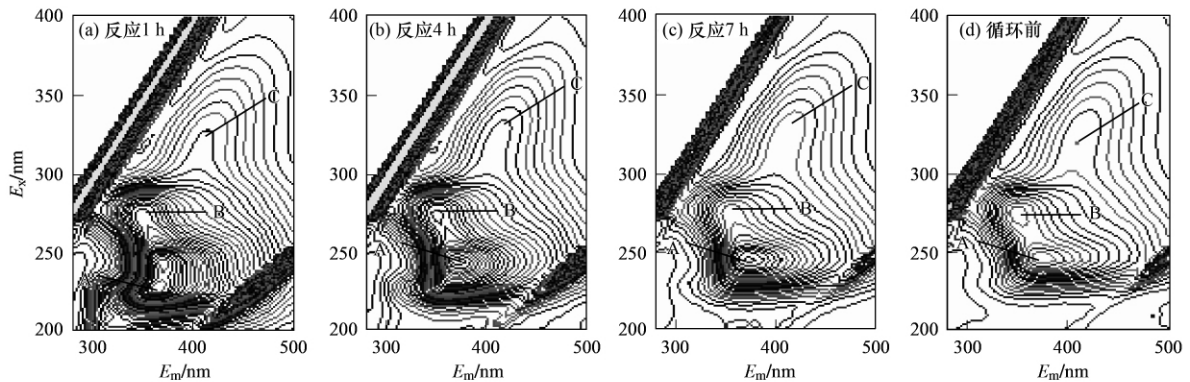


图 9 污水循环前好氧段 DOM 三维荧光特性

Fig. 9 Fluorescence spectra of DOM in aerobic stage before circulation

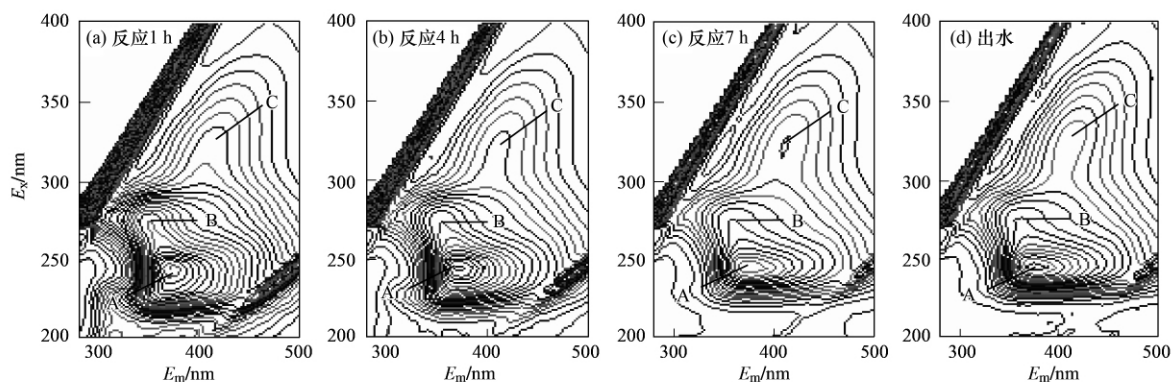


图 10 污水循环后好氧段 DOM 三维荧光特性

Fig. 10 Fluorescence spectra of DOM in aerobic stage after circulation

生物接触氧化反应器进水的 DOM 荧光峰主要是类蛋白荧光峰,轻微的红移到类富里酸荧光,而好氧处理过程随着反应时间的延长,反应器内 DOM 荧光逐渐出现类富里酸荧光,类富里酸荧光强度逐渐加强,而类蛋白峰荧光强度逐渐减弱,荧光光谱特性表明好氧生物处理很容易去除类蛋白物质,而难以去除类富里酸物质.对于好氧段出水的有机物都是较难降解的大分子有机物,难以为反硝化过程使用,因此在生物接触氧化反应器中实现同时硝化反硝化难以解决反应后期反应器内反硝化碳源不足问题,造成脱氮效果较差,而将两反应器中污水回流可以有效解决反硝化过程中碳源不足的问题.

2.3 紫外光谱分析

2.3.1 紫外吸收光谱变化

从图 11、12 可以看出,不同时间段的污水紫外吸收曲线相差不大,随着波长的增加,紫外吸收强度曲线呈下降趋势,所有吸收光谱均在 280 nm 附近有

一吸收平台.水解过程中,随着反应时间的增加,紫外吸收强度有少许的增加,而好氧过程却相反.280 nm 附近的吸收平台为腐殖质中的木质素磺酸及其衍生物对光吸收所致^[40],也有研究者认为该处吸收可表征为溶解性有机碳芳环性有机物^[41].本研究发现随着反应时间增加,水解酸化反应器中腐殖质芳香度和不饱和度有少量的增加,而生物接触氧化反应器呈相反趋势,但两者变化均不明显.另外,紫外吸收波长在低波长范围(200~260 nm)时,主要为硝酸盐离子的吸收^[42],尤其在好氧阶段硝酸盐离子吸收更为明显(图 12),说明生物接触氧化池存在较多的硝酸盐没有完成反硝化转化,可以通过两反应器间的污水循环有效解决消化液反硝化的问题.

2.3.2 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 变化

波长 254 nm 处的紫外吸收强度主要表示包括芳香族化合物在内的具有不饱和碳碳键且难生物降解的化合物,该波长处紫外吸收强度增大表明这类

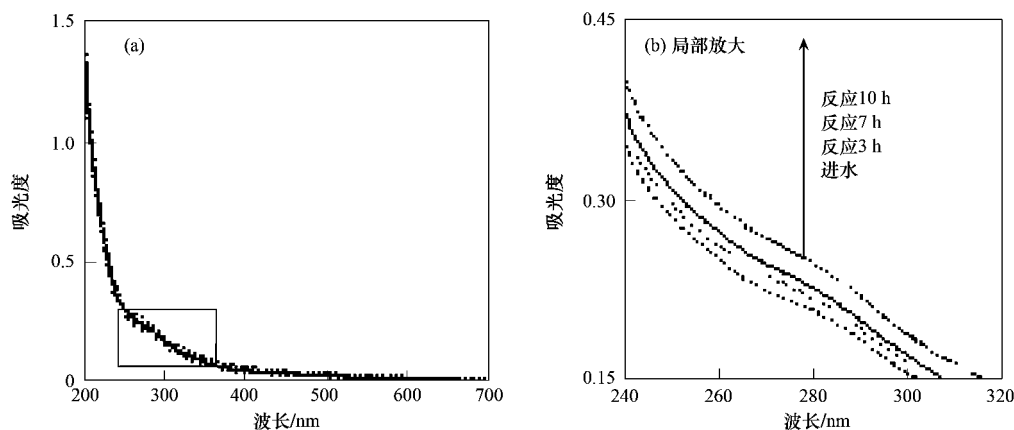


图 11 水解酸化池中不同反应时间 DOM 紫外吸收曲线

Fig. 11 UV-spectra of DOM in hydrolysis stage

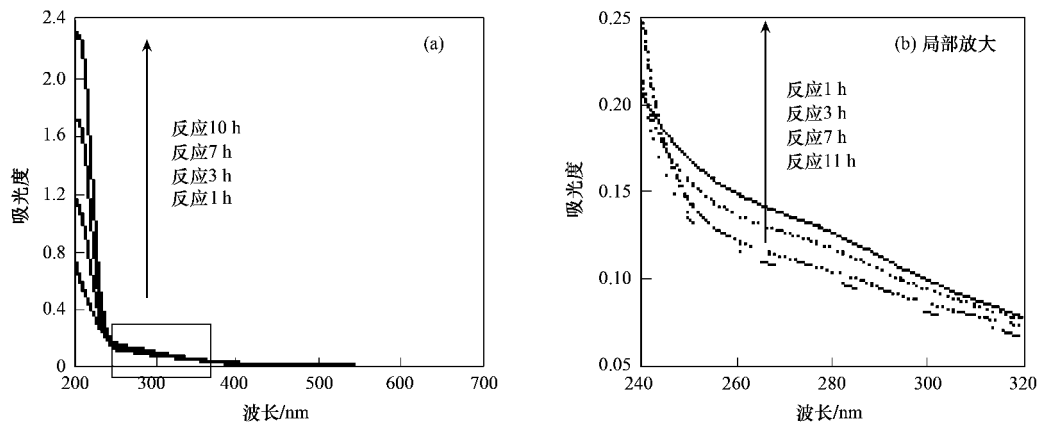


图 12 生物接触氧化池中不同反应时间 DOM 紫外吸收曲线

Fig. 12 UV-spectra of DOM in aerobic stage

化合物增多^[43]。另外,溶解性有机物的 E_{253}/E_{203} 比值可以反映出芳环上取代基的取代程度和取代基种类,若芳环上的取代基主要为脂肪链时, E_{253}/E_{203} 比值较小,当芳环上的取代基中羰基、羧基、羟基、酯类含量较高时, E_{253}/E_{203} 值比较高^[44]。

水解酸化反应器内不同反应时间污水的 $SUVA_{254}$ 和 E_{253}/E_{203} 比值都呈逐渐上升趋势(图 13),这表明反应时间越长,污水中的芳香族化合物越多,并且芳环上的取代基类型增多,芳环取代基增多,则化合物的稳定性变差,更有利于后续好氧过程对有机物的降解。芳环取代基的增多,也表明在水解酸化池内污泥对高分子有机物的分解导致污水中游离的取代基增多并且附着在芳环化合物上。好氧过程中 $SUVA_{254}$ 和 E_{253}/E_{203} 比值呈相反变化,随着曝气时间增长,易降解有机物被逐渐消耗(图 14)。

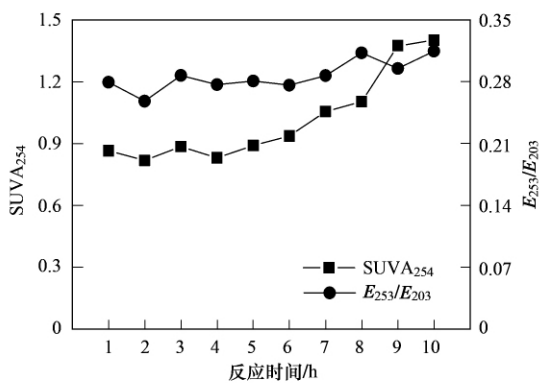


图 13 水解酸化池中不同反应时间 DOM 时 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 变化

Fig. 13 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} of DOM in hydrolysis stage

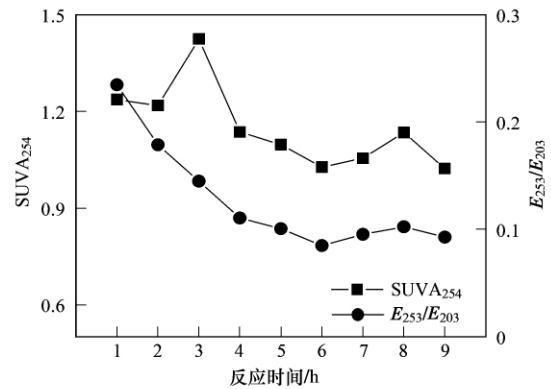


图 14 生物接触氧化池中不同反应时间 DOM 的 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 变化

Fig. 14 $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} of DOM in aerobic stage

3 结论

(1) 水解-生物接触氧化处理猪场废水厌氧消化液过程中,在水解酸化段进水后 2 h 和两反应器内污水循环后 1 h,有机酸产生的总量达到最高,反应 5 h 后,随着反应时间延长,小分子酸的总量趋于稳定。有机酸总量最高阶段的丙酸含量最高,随着反应时间的增长,乙酸含量逐渐增多。整个反应过程中好氧反应器没有检测到小分子有机酸,说明水解酸化产生的小分子有机酸进入好氧池后被快速降解。

(2) 荧光光谱结果显示,同步荧光 277 nm 处的峰强度与水解阶段有机酸浓度总量呈现显著相关关系;水解阶段污水中有机物主要以类蛋白质物质为主,水解反应时间增加,类蛋白质物质的荧光峰强度和复杂化程度则越大,简单有机物逐渐增多;好氧过程微生物对简单有机质有较快的降解速率,污水中类富

里酸物质增多。

(3) $SUVA_{254}$ 、 E_{253}/E_{203} 变化表明污水中溶解性有机物的芳香性和不饱和性随着水解时间增长而增加,芳环上取代基种类和数量也增多,芳环物质的稳定性变差有利于后续好氧过程对有机物的去除。

参考文献:

- [1] 邓良伟,操卫平,孙欣,等. 原水添加比例对猪场废水厌氧消化液后处理的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 588-593.
- [2] 邓良伟,蔡昌达,陈铭铭,等. 猪场废水厌氧消化液后处理技术研究及工程应用[J]. 农业工程学报, 2002, **18**(3): 92-94.
- [3] 邓良伟,孙欣,陈子爱. 基于碱度平衡与反硝化动力学的厌氧-加原水-间歇曝气工艺配水比例模型[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(10): 1643-1651.
- [4] 邓良伟,郑平,李淑兰,等. 添加原水改善 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液性能[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 105-109.
- [5] Edgerton B D, McNevin D, Wong C H, *et al.* Strategies for dealing with piggery effluent in Australia: The sequencing batch reactor as a solution [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **41**(1): 123-126.
- [6] Bernet N, Delgenes N, Akunna C, *et al.* Anerobic aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater [J]. *Water Research*, 1999, **34**(2): 611-619.
- [7] Su J J, Liu Y L, Shu F J, *et al.* Treatment of piggery wastewater by contact aeration treatment in coordination with the anaerobic fermentation of three-step piggery wastewater treatment (TPWT) process in Taiwan [J]. *Journal of Environmental Science Health A*, 1997, **32**(1): 55-73.
- [8] Huo S L, Xi B D, He L S, *et al.* Characteristics of dissolved organic matters (DOM) in leachate with different landfill ages [J]. *Journal of Environmental Science*, 2008, **20**:492-498.
- [9] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills [J]. *Water Research*, 2004, **38**(10): 2605-2613.
- [10] Baker A. Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter [J]. *Water Research*, 2005, **39**(18): 4405-4412.
- [11] Marhuenda-Egea F C, Martínez-Sabater E, Jordá J, *et al.* Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: Evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(2): 301-309.
- [12] Huo S L, Xi B D, Liu H L, *et al.* Dissolved organic matters (DOM) in leachates from different treatment processes [J]. *Water and Environmental Journal*, 2009, **23**:15-22.
- [13] 孟海玲,董红敏,朱志平,等. 运行条件对膜生物反应器处理猪场厌氧消化液效果的影响[J]. 农业工程学报, 2008, **24**(9): 179-183.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 43-46.
- [15] Lu X Q, Jaffe R. Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter: a. fluorescence spectroscopy based study [J]. *Water Research*, 2001, **35**(7): 1793-1803.
- [16] Ahmed S U, Mogens H. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids [J]. *Water Research*, 2008, **42**(14): 3729-3738.
- [17] 刘义,张兆昌. 水解酸化-气浮-SBR 工艺处理乳品废水的研究[J]. 环境工程, 1998, **16**(5): 19-21.
- [18] Qin L, Liu Y. Aerobic granulation for organic carbon and nitrogen removal in alternating aerobic-anaerobic sequencing batch reactor [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(6): 926-933.
- [19] Yang S F, Tay J H, Liu Y. A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater [J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, **106**(1): 77-86.
- [20] Chen Y G, Chen Y S, Xu Q, *et al.* Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic-aerobic transformations in the biological removal of phosphorus [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 723-732.
- [21] Chen Y G, Randall A A, McCue T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratio of acetic to propionic acid [J]. *Water Research*, 2004, **38**(1): 27-36.
- [22] Beccari M, Majone M, Torrisi L. Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents [J]. *Water Science and Technology*, 1998, **38**(4-5): 53-60.
- [23] 马文林,王晋,梁存珍,等. 土霉素结晶母液酸化水解过程的研究[J]. 环境科学, 2001, **22**(5): 41-43.
- [24] Ince O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater [J]. *Water Research*, 1998, **32**(9): 2707-2713.
- [25] 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 and Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [26] Hur J, Kim G. Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 483-490.
- [27] De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M, *et al.* Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters [J]. *Marine Chemistry*, 1994, **47**(2): 127-144.
- [28] Lombardi A T, Jardim W J. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials [J]. *Water Research*, 1999, **33**(2): 512-520.
- [29] Peuravuori J H, Koivikko R, Pihlaja K. Characterization, differentiation, and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy [J]. *Water Research*, 2002, **36**

- (18): 4552-4562.
- [30] Ahmad S R, Reynolds D M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents [J]. *Water Research*, 1995, **29**(6): 1599-1602.
- [31] Ma X D, Green S A. Fractionation and spectroscopic properties of fulvic acid and its extract [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(10): 1425-1434.
- [32] Leenheer J A, Croué J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(1): 19A-26A.
- [33] Jaffé R, Boyer J N, Lu X, *et al.* Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **84**(3-4): 195-210.
- [34] Chen J, Gu B, LeBoeuf E J, *et al.* Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(5): 639-647.
- [35] Leenheer J A, Croué J P. characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(1): 19-26.
- [36] 欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 城市水体有机污染类型的三维荧光光谱分析法 [J]. *水资源保护*, 2007, **23**(3): 56-19.
- [37] Yamashita Y H, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 255-271.
- [38] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [39] David J, Burdige S W K, Chen W H. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 289-311.
- [40] 张甲, 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.
- [41] Magnus S, Klaus K, Rolf D, *et al.* Estimating nitrate, dissolved organic carbon and DOC fractions in forest floor leachates using ultraviolet absorbance spectra and multivariate analysis [J]. *Geoderma*, 2005, **124**(1-2): 157-168.
- [42] 郝瑞霞, 曹可心, 赵钢, 等. 用紫外光谱参数表征污水中溶解性有机污染物 [J]. *北京工业大学学报*, 2006, **32**(12): 1062-1066.
- [43] Nishijima W, Speitel G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(2): 113-119.
- [44] 张军政, 杨谦, 席北斗, 等. 垃圾填埋渗滤液溶解性有机物组分的光谱学特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(11): 2583-2587.