

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载铜或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗砷内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)

热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响

代勤^{1,2}, 张文哲^{1,2}, 于潘芬³, 易皓⁴, 刘俊新^{1,2}, 肖本益^{1,2*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 青岛大学纺织服装学院, 青岛 266071; 4. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 污泥有机物的水解是厌氧消化过程中的限速步骤, 预处理可以有效地将污泥固体有机物转化为溶解态有机物, 从而提高有机物降解速率和甲烷转化速率. 本文研究了热、热碱处理(两种常用的预处理方法)对污泥溶胞释放溶解性有机物的组成、相对分子质量分布和结构的影响. 结果表明, 热、热碱处理均能大量释放溶解性有机物, 相比对照组污泥, 溶解性化学需氧量可分别增加 21.9 倍(热处理)和 47.8 倍(热碱处理). 两种预处理会改变溶解性有机物相对分子质量分布, 且含量最多的有机物相对分子质量减小. 两种预处理均对污泥溶解性有机物中的主要组分(蛋白质)有水解作用, 且热碱处理效果更显著. 三维荧光光谱分析表明溶出的有机物中溶解性微生物副产物类物质和胡敏酸类物质难以被两种预处理进一步水解. 另外, 两种预处理不仅使污泥溶解性物质中出现新的有机结构, 还会使原有的有机结构发生变化, 甚至消失.

关键词: 预处理; 污泥溶胞; 溶解性有机物; 相对分子质量分布; 有机结构

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2283-06 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201709052

Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge

DAI Qin^{1,2}, ZHANG Wen-zhe^{1,2}, YU Pan-fen³, YI Hao⁴, LIU Jun-xin^{1,2}, XIAO Ben-yi^{1,2*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Textile and Apparel, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 4. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: The hydrolysis of sludge organic matter is the rate-limiting step of anaerobic sludge digestion. Because pretreatments can effectively convert the solid organic matter into dissolved organic matter, it can improve the degradation rate and methane conversion rate of organic matter. In this study, the effects of heat and heat-alkaline treatments (two common pretreatments) on the composition, relative molecular weight distribution, and structure of dissolved organic matter in sludge were studied. The results showed that the heat and heat-alkaline treatments released a large amount of organic matter, which resulted in the SCOD increasing 21.9 times (heat treatment) and 47.8 times (heat-alkaline treatment). These pretreatments changed the molecular weight distribution of dissolved organic matter and decreased the molecular weight of the organic matter to the greatest degree. The results of three-dimensional fluorescence spectroscopy showed that both of the pretreatments can hydrolyze protein, the main component of sludge soluble organic matter, with the heat-alkaline treatment being more significant. In dissolved organic matter, the byproducts of the microorganisms and humic acids are not easily hydrolyzed further by the two pretreatments. In addition, the two pretreatments led to the appearance of new organic structures and the change and even disappearance of the original organic matter.

Key words: pretreatment; sludge disintegration; dissolved organic matter; molecular weight distribution; organic structures

活性污泥法是应用最为广泛的一种污水生物处理技术, 剩余污泥是该技术的重要副产物, 剩余污泥的处理处置是污水处理厂目前面临的重要问题^[1,2]. 厌氧消化是处理污泥的常用方法, 然而传统厌氧消化存在停留时间长、处理效率低、有机物残留多等不足^[3,4]. 预处理常用来强化污泥厌氧消化, 热、热碱处理是其中常用的方法^[5~9]. 预处理不仅能促进胞外聚合物(EPS)的大分子物质水解, 而且可以破坏污泥微生物的细胞壁, 使得污泥微生物的胞内物质释放, 并进一步将这些物质从大分子转化为小分子, 从而增加污泥的溶解性有机物含量, 提高其水解速率, 改善其厌氧消化性能^[10]. 尽

管目前对污泥预处理已进行了大量研究, 然而对预处理溶胞释放的溶解性有机物(DOM)的相对分子质量分布和结构及不同预处理的影响仍不十分清楚, 缺乏微观角度的解析.

因此, 本文通过对热、热碱处理前后污泥 DOM 的组成、相对分子质量分布、主要成分——蛋白质和有机基团的变化, 来解析这两种预处理对污泥

收稿日期: 2017-09-06; 修订日期: 2017-11-15

基金项目: 中国科学院 STS 计划项目

作者简介: 代勤(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥生物处理及资源化, E-mail: qindai_st@reces.ac.cn

* 通信作者, E-mail: byxiao@reces.ac.cn

DOM 的影响,以期了解预处理对污泥有机物的微
观作用机制.

1 材料与方法

1.1 污泥

试验用污泥取自北京市某污水处理厂的二沉
池,该污水处理厂采用 A²/O 工艺.自污水处理厂

取得污泥后,先沉淀浓缩,然后过 40 目筛去除污
泥中的大颗粒物,4℃ 冰箱保存备用.浓缩过筛的污
泥性质如表 1 所示.

1.2 污泥预处理

取浓缩、过筛污泥分别加入到 3 组反应瓶中,
其中两组污泥分别进行热处理和热碱处理,另一组
不处理,为对照污泥.具体预处理方法如下.

表 1 剩余污泥性质

Table 1 Excess sludge properties

pH	TCOD/mg·L ⁻¹	SCOD/mg·L ⁻¹	TSS/g·L ⁻¹	VSS/g·L ⁻¹
6.82 ± 0.05	15 105 ± 500	181 ± 20	16.97 ± 0.15	11.59 ± 0.15

(1) 热处理 温度为 135℃,处理时间为 60
min(热处理污泥).

(2) 热碱处理 pH 12(用 6 mol·L⁻¹ NaOH 调
节),温度 135℃,处理时间为 60 min(热碱处理污
泥).

每种预处理设 3 个平行.预处理后,当污泥温
度降到室温后取样进行相关分析.

1.3 分析方法

pH 采用 pH 计(BANTE 900,上海般特)测
定,TSS 和 VSS 采用重量法测定^[11],总化学需氧
量(TCOD)及溶解性化学需氧量(SCOD)采用重
铬酸钾法测定^[12].蛋白质采用福林酚试剂法测
定^[13],多糖采用蒽酮-硫酸法测定^[14].对于溶解
性有机物,先将样品用 0.45 微孔滤膜过滤之后
测定.DOM 的相对分子质量分布采用 C10 凝胶
液相色谱仪(日本岛津)测定.溶解性蛋白的相
对分子质量采用十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝
胶电泳(SDS-PAGE)法分析^[15].污泥 DOM 的三
维荧光光谱(3D-EEM)采用 F-2700 型荧光光度
计(日本日立)分析.激发波长 E_x 为 220 ~ 450
nm,发射扫描波长 E_m 为 250 ~ 550 nm,激发和
发射狭缝宽度为 5 nm,激发波长扫描间隔为 5
nm,发射波长扫描间隔为 1 nm,扫描速度为
1 500 nm·min⁻¹.荧光光谱区域积分法(FRI)将
激发、发射波长所形成的 3D-EEM 区域分成了 5
个部分(表 2),采用 FRI 荧光区域积分计算 3D-
EEM 中每个区域体积百分比以及响应值^[16~18].
污泥 DOM 的功能基团采用傅立叶红外光谱仪
(TENSER27,德国)分析.分析过程中每个样品
均设 3 个平行,试验结果为 3 个分析结果的平
均值.

表 2 三维荧光光谱的 5 个荧光区域

Table 2 Three-dimensional fluorescence spectra
of five fluorescence regions

区域	物质	E _x /E _m 波长/nm
I	酪氨酸类蛋白	220 ~ 250/280 ~ 330
II	色氨酸类蛋白	220 ~ 250/330 ~ 380
III	富里酸类物质	220 ~ 250/380 ~ 500
IV	微生物副产物	250 ~ 280/280 ~ 380
V	胡敏酸类物质	250 ~ 400/380 ~ 500

2 结果与讨论

2.1 热、热碱处理对污泥有机物溶出的影响

预处理会使一部分污泥有机物从不溶态转化
为溶解态,从而增加污泥 DOM 含量,图 1 总结了
两种预处理对污泥有机物溶出的影响.从中可以
看出,污泥经热处理和热碱处理后,污泥的 SCOD
、溶解性蛋白质、溶解性多糖均明显增加.经热、
热碱处理后,污泥 SCOD、溶解性蛋白质、溶解
性多糖比对照分别提高了 21.9、46.7、36.4 和
50.7、92.8、47.8 倍.热碱处理溶出的污泥有机
物更多,说明热碱处理对污泥有机物的溶解作
用大于热处理.

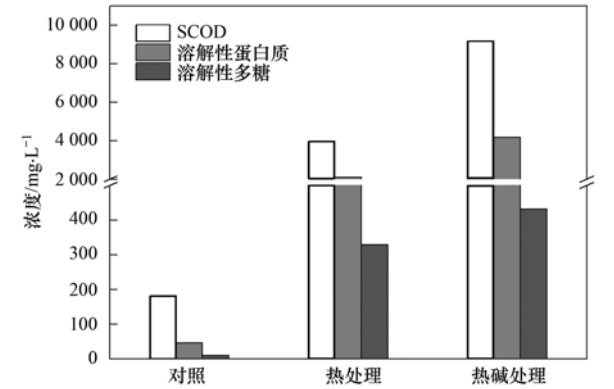


图 1 预处理对污泥 DOM 的影响

Fig. 1 Effect of pretreatment on dissolved organic matter in sludge

处理作用更强的原因是污泥在热和碱双重作用下，污泥絮体和细胞结构更易受到损伤破坏，相比热处理，在强碱的化学、电离(—OH—O—)双重作用下污泥微生物细胞更易发生膨胀、溶解并最终释放出更多的胞内成分及 EPS^[19]。

2.2 热、热碱预处理对污泥 DOM 的相对分子质量分布的影响

热、热碱处理可使污泥溶出大量的有机物，图 2 总结了两种预处理前后污泥 DOM 的相对分子质量分布情况。从中可以看出，污泥经热、热碱处理无论是大分子(>10)还是小分子(<10)有机物均大量增加。对照污泥含量最多的有机物的相对分子质量(峰 1)经热、热碱处理发生不同程度地向左偏移(峰 2 和峰 3)，偏移强度热碱处理 $>$ 热处理，这说明随着预处理强度的增加含量最多的有机物的相对分子质量值随之减小。表 3 是预处理前后污泥中不同相对分子质量 DOM 的百分比。从中可以看出，热处理污泥溶解性有机物在相对分子质量 0~100 最少(39%)，而热碱处理污泥最多(56%)，比对照污泥高 12%。以上结果表明，热、热碱处理使污泥溶胞产生大量不同相对分子质量的 DOM，且改变了 DOM 在各相对分子质量区间的比例。

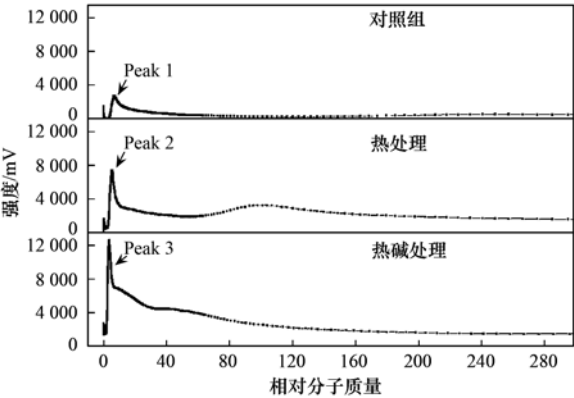


图 2 预处理前后 DOM 相对分子质量分布

Fig. 2 Relative molecular weight distribution of DOM before and after pretreatment

表 3 预处理前后 DOM 各相对分子质量分布/%

Table 3 Proportion of molecular weight distribution of dissolved organic matter before and after pretreatment/%

样品	相对分子质量		
	0~10	10~100	100~300
对照污泥	9	36	55
热处理污泥	6	33	61
热碱处理污泥	9	47	44

图 1 表明蛋白质是剩余污泥有机物质中的主要

组分^[20,21]，且是后续厌氧消化产甲烷主要的贡献物质和影响产甲烷菌活性的重要物质^[22,23]，因此有必要了解溶解性蛋白质在预处理前后的相对分子质量分布(图 3)。从图 3 可以看出，对照污泥的溶解性蛋白质主要以 45×10^3 、 35×10^3 、 10×10^3 和少量的 140×10^3 、 100×10^3 、 80×10^3 存在。经热处理后，污泥的溶解性蛋白质在 $60 \times 10^3 \sim 140 \times 10^3$ 和 $25 \times 10^3 \sim 35 \times 10^3$ 增加了几条条带，而颜色较深的 45×10^3 条带颜色加深且变宽， 35×10^3 和 $15 \times 10^3 \sim 25 \times 10^3$ 处的条带变淡或消失，说明热处理溶出了新的蛋白质，且对部分原有蛋白质(如 $<35 \times 10^3$)有水解作用。热碱处理使蛋白质条带完全消失形成涂带，且在相对低分子质量颜色较深，这说明热碱处理使污泥的大分子蛋白质水解成小分子蛋白质，且在本试验热碱处理条件下对蛋白质水解有明显效果^[24]。

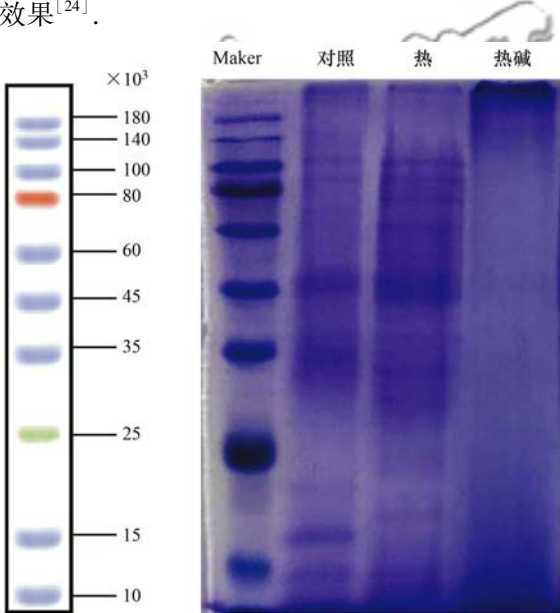


图 3 预处理前后 SDS-PAGE 图

Fig. 3 SDS-PAGE before and after pretreatments

2.3 热、热碱处理对污泥 DOM 组成的影响

如前所述污泥中 DOM 主要为蛋白质，而三维荧光光谱由于其快速性、选择性和敏感性等优点被广泛用于研究蛋白类物质和腐殖类物质等荧光物质^[25]，因此采用三维荧光光谱分析热、热碱处理对污泥 DOM 组成的影响，结果如图 4 所示。从中可以看出，对照污泥 DOM 的三维荧光光谱图存在 4 个峰：微生物副产物类物质($E_x = 275 \text{ nm}$, $E_m = 300 \text{ nm}$)(A 峰)和($E_x = 275 \text{ nm}$, $E_m = 325 \text{ nm}$)(B 峰)、色氨酸类物质($E_x = 225 \text{ nm}$, $E_m = 330 \text{ nm}$)(C 峰)和胡敏酸类物质($E_x = 325 \text{ nm}$, $E_m = 400 \text{ nm}$)(D 峰)，其中胡敏酸类物质(D 峰)较其他 3 个峰不明

显. 这说明对照污泥的 DOM 构成是以色氨酸类物质、微生物副产物为主, 而胡敏酸类物质较少. 热、热碱预处理后, 污泥 DOM 的三维荧光光谱特征发生明显变化, 微生物副产物(A 峰)发生猝灭现象, 而微生物副产物(B 峰)发生右偏移, 且微生物副产物(B 峰)、色氨酸类物质(C 峰)和胡敏酸类物质

(D 峰)显著增强. 导致污泥溶解性有机物荧光光谱特征发生变化的原因可能是因为微生物副产物类物质(峰 A)与微生物副产物类物质(峰 B)之间发生了电子转移^[26,27], 同时经两种预处理使污泥大量释放出微生物副产物类物质、色氨酸类物质和胡敏酸类物质.

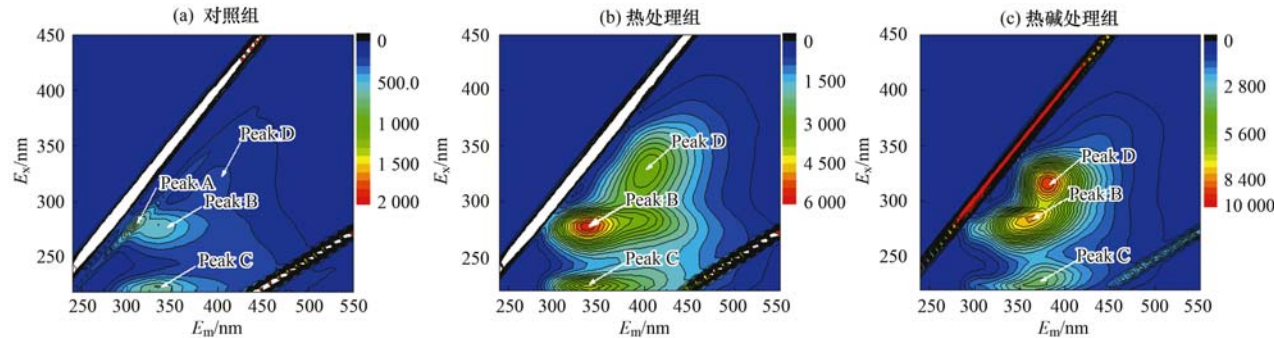


图4 预处理前后三维荧光光谱图

Fig. 4 3D-EEMs fluorescence spectra before and after pretreatment

计算 3 种污泥 DOM 的三维荧光光谱中 5 个区域体积百分比和响应值, 可以得到特定荧光区域积分标准体积($\phi_{i,n}$)^[16~18](表 4), 以反映这一区域的特定有机物的相对含量. 从表 4 中可以看出, 热、热碱处理污泥 DOM 的总荧光区域积分标准体积值远远高于对照污泥, 说明污泥经热、热碱预处理后 DOM 含量显著增加, 且热碱处理增加更多, 这个结果与图 1 中的结果一致. 而从各个荧光区域积分的标准体积上看, 热、热碱处理污泥 DOM 中微生物副产物类物质(区域 IV)和胡敏酸

类物质(区域 V)比例最高, 且随着预处理强度的增强而增加. 而热、热碱处理后, 酪氨酸类物质(区域 I)和富里酸类物质(区域 III)比例降低, 且热碱处理污泥的酪氨酸类物质(区域 I)和富里酸类物质(区域 III)比例最低. 以上结果表明, 经热、热碱处理污泥 DOM 中 5 种物质的含量显著增高, 而热、热碱处理难以水解某些微生物副产物类物质和胡敏酸类物质; 热碱处理还会导致酪氨酸类物质和富里酸类物质大量溶出且一部分可能被水解^[28].

表 4 预处理前后不同区域荧光区域积分标准体积及总体积/au·nm²

Table 4 Standard volume and the total volume of the fluorescence region in different regions before and after the pretreatment/au·nm²

项目	区域 I	区域 II	区域 III	区域 IV	区域 V	$\phi_{T,n}$
对照组	6 583.9	9 433.1	13 604.1	22 153.9	17 940.1	69 715.1
热处理	34 754.3	62 163.1	53 895.9	148 746.2	192 415.2	491 974.6
热碱处理	23 024.35	70 032.3	42 472.33	184 892.1	219 399.2	539 820.3

2.4 热、热碱预处理对 DOM 有机基团的影响

采用傅里叶红外光谱分析热、热碱处理前后污泥 DOM 功能基团的变化, 结果如图 5 所示. 从中可以看出, 污泥 DOM 的主要特征吸收峰包括 3 420 cm⁻¹ (O—H 或 N—H 伸缩振动)、1 640 cm⁻¹ (C=O 伸缩振动)、1 427 cm⁻¹ (C=O 伸缩或 O—H 变形振动)、1 070 cm⁻¹ (C—O—C 伸缩振动) 和 862 cm⁻¹ (指纹区域)^[29,30]. 热、热碱处理导致 1 640 cm⁻¹、1 420 cm⁻¹ 处的吸收峰向左或向右偏移, 这可能是因为产生了诱导效应或共轭效应, 使吸收峰波数发生变化. 经过 2 种预处理后, 在 2 920 cm⁻¹ (C—H 伸缩振动)、1 575 cm⁻¹ (N—N)、1 244

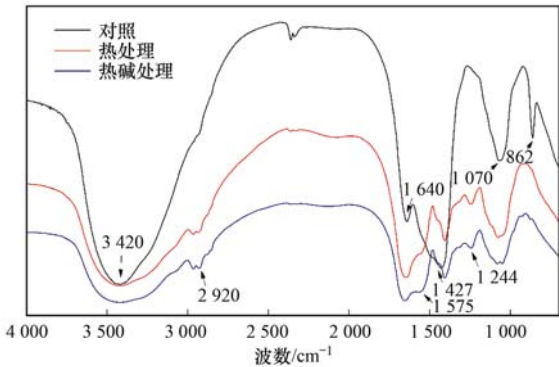


图5 预处理前后傅里叶红外光谱图

Fig. 5 Fourier transform infrared spectroscopy before and after pretreatment

cm^{-1} (脂肪醚) 处有新峰出现, 而在 862 cm^{-1} 处指纹区域峰消失. 以上结果说明, 经热、热碱处理后污泥 DOM 中不仅会出现新的有机基团, 还会使原有的有机基团发生变化, 甚至消失.

3 结论

热、热碱处理均会使部分污泥有机物从不溶解态转化为溶解态, 释放出不同相对分子质量的 DOM, 并改变其各区间相对分子质量分布比例. 蛋白质作为污泥 DOM 的重要组分, 经热、热碱处理后相对分子质量均发生改变, 其中相对分子质量 $< 35 \times 10^3$ 蛋白质在热处理条件下容易发生水解, 而热碱处理对不同相对分子质量的蛋白质均有较好的水解作用. 热、热碱处理不仅使某些微生物副产物猝灭, 还会使另一些微生物副产物发生偏移和增加. 溶出的 DOM 中某些微生物副产物类物质和胡敏酸类物质难以被两种预处理水解, 热碱处理还会导致酪氨酸类物质和富里酸类物质大量溶出且一部分可能被水解. 热、热碱处理使污泥溶解出含新有机基团的有机物, 并使某些有机物变化, 甚至消失.

参考文献:

- [1] Paul E, Camacho P, Sperandio M, *et al.* Technical and economical evaluation of a thermal, and two oxidative techniques for the reduction of excess sludge production[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, **84**(4): 247-252.
- [2] Tang B, Zhang Z. Essence of disposing the excess sludge and optimizing the operation of wastewater treatment: Rheological behavior and microbial ecosystem[J]. *Chemosphere*, 2014, **105**: 1-13.
- [3] Ahn H K, Smith M C, Kondrad S L, *et al.* Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass-animal manure mixtures [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010, **160**(4): 965-975.
- [4] Zhang M, Yang C M, Jing Y C, *et al.* Effect of energy grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2016, **58**: 316-323.
- [5] Ruffino B, Campo G, Cerutti A, *et al.* Preliminary technical and economic analysis of alkali and low temperature thermo-alkali pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2016, **7**(4): 667-675.
- [6] Wang Q L, Jiang G M, Ye L, *et al.* Enhancing methane production from waste activated sludge using combined free nitrous acid and heat pre-treatment[J]. *Water Research*, 2014, **63**: 71-80.
- [7] 肖本益, 刘俊新. 不同预处理方法对剩余污泥性质的影响研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 2327-2331.
Xiao B Y, Liu J X. Impacts of different pretreatments on characteristics of excess sludge [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(2): 2327-2331.
- [8] 肖本益, 阎鸿, 魏源送. 污泥热处理及其强化污泥厌氧消化的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(4): 673-682.
Xiao B Y, Yan H, Wei Y S. State of the art of thermal sludge pretreatment and its enhancement for anaerobic sludge digestion [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(4): 673-682.
- [9] 杨世东, 陈霞, 刘操, 等. 热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 619-624.
Yang S D, Chen X, Liu C, *et al.* Impacts of alkaline thermal treatment on characteristics of sludge from sewage treatment plant [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 619-624.
- [10] Neumann P, Pesante S, Venegas M, *et al.* Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/technology*, 2016, **15**(2): 173-211.
- [11] 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.
- [12] HJ/T 399-2007, 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
- [13] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1951, **193**(1): 265-275.
- [14] Raunkjær K, Hvitved-Jacobsen T, Nielsen P H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater [J]. *Water Research*, 1994, **28**(2): 251-262.
- [15] Schägger H. Tricine-SDS-PAGE[J]. *Nature Protocols*, 2006, **1**(1): 16-22.
- [16] Zhou J, Wang J J, Baudon A, *et al.* Improved fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for fluorescent dissolved organic matter [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, **42**(3): 925-930.
- [17] Guo L, Lu M M, Li Q 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**: 22-28.
- [18] 王静, 吴丰昌, 王立英, 等. 超滤、三维荧光光谱与高效体积排阻色谱联合表征地表水环境中溶解有机质的性质[J]. *环境科学*, 2008, **29**(11): 3027-3034.
Wang J, Wu F C, Wang L Y, *et al.* Combining ultrafiltration, fluorescence spectroscopy and hpsec to characterize dissolved organic matter in surface waters [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(11): 3027-3034.
- [19] 盛广宏, 陈蓓蓓, 刘金凤. 热碱处理破解污泥效果研究[J]. *环境科技*, 2013, **26**(2): 38-42.
Sheng G H, Chen B B, Liu J F. Investigation on sludge hydrolysis by alkaline-thermal treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **26**(2): 38-42.
- [20] Su R J, Li D X. Determination of main components in the excess activated sludge[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, **534**: 249-252.
- [21] Inoue S, Sawayama S, Ogi T, *et al.* Organic composition of liquidized sewage sludge[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1996, **10**(1): 37-40.
- [22] Fountoulakis M S, Drakopoulou S, Terzakis S, *et al.* Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**(2): 155-

- 161.
- [23] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(10): 4044-4064.
- [24] Tan R, Miyanaga K, Uy D, *et al.* Effect of heat-alkaline treatment as a pretreatment method on volatile fatty acid production and protein degradation in excess sludge, pure proteins and pure cultures[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 390-398.
- [25] Yamashita Y, Jaffé R. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7374-7379.
- [26] Prütz W A, Land E J. Charge transfer in peptides. Pulse radiolysis investigation of one-electron reactions in dipeptides of tryptophan and tyrosine[J]. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry, and Medicine*, 1979, **36**(5): 513-520.
- [27] Faraggi M, Klapper M H. Intramolecular long-range electron transfer in the α -hemoglobin subunit [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**(17): 5753-5756.
- [28] 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): 5701-5710.
- [29] Zhu L, Qi H Y, Lv M L, *et al.* Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **124**: 455-459.
- [30] Schmitt J, Flemming H C. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, **41**(1): 1-11.



CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)