

水力停留时间对溶解性有机物特性的影响

吴志超, 何 磊, 王志伟

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 借助凝胶过滤色谱(GFC)和三维荧光光谱, 研究膜-生物反应器处理餐饮废水中水力停留时间 t_{hr} 对溶解性有机物特性的影响. 研究表明, 随着 t_{hr} 的减少, 膜出水 GFC 图谱中的第二个峰值不断向小分子量方向迁移, 且分子量分布范围逐渐变宽; t_{hr} 对污泥胞外聚合物的分子量分布影响较小; 进水中主要荧光物质是高、低激发波长类色氨酸, 出水中主要荧光物质是紫外区和可见区类富里酸, 且随着 t_{hr} 的减少, 4 号和 5 号装置的膜出水中出现高激发波长类色氨酸, 同时峰值的发射波长较进水分别红移 5 nm 和 10 nm.

关键词: 水力停留时间; 溶解性有机物; 膜-生物反应器; 餐饮废水

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Influence of Hydraulic Retention Time on Characteristics of Dissolved Organic Matter

WU Zhichao, HE Lei, WANG Zhiwei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The influence of hydraulic retention time (t_{hr}) on characteristics of dissolved organic matter (DOM) in membrane bioreactor used for restaurant wastewater treatment was studied through gel filtration chromatography (GFC) and excitation-emission matrix fluorescence spectra analysis. Results show that the second peaks in GFC spectra of the effluent samples gradually move to the direction of the smaller molecular weight distribution. The molecular weight distribution becomes broader with the decreasing of t_{hr} . Meanwhile, molecular weight distribution of extracellular polymeric substances (EPS) in sludges is less affected by t_{hr} . The main fluorescent materials in raw water are high- and low-excitation wavelength tryptophan. However, the primary fluorescent substances in effluents are UV- and visible fulvic-like. With the decrease of t_{hr} , high-excitation wavelength tryptophan occurs in effluents of No. 4, 5 experimental

devices. It is also found that the center of this tryptophan peaks are red-shifted by 5 nm and 10 nm along the emission axis compared with the influent wastewater, respectively.

Key words: hydraulic retention time; dissolved organic matter; membrane bioreactor; restaurant wastewater

膜-生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是膜技术和污水生物处理技术有机结合产生的废水处理新工艺, 近年来已经逐步应用于城市污水和工业废水的处理^[1]. 然而, 膜污染问题一直制约着 MBR 的进一步推广应用^[2]. 据文献报道, MBR 中溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)约占到总有机物的 30%~40%, 对膜污染的贡献很大^[3], 且膜过滤阻力的 26%~52% 来自于 DOM^[4-5]. 在膜-生物反应器处理餐饮废水方面已有较多的研究, 但是对不同水力停留时间(t_{hr})下 MBR 处理餐饮废水过程中 DOM 特性的研究还很匮乏, 而 DOM 的物质组成及结构变化与污染物的降解和膜污染速率密切相关. 因此, 研究 MBR 处理餐饮废水时 t_{hr} 对溶解性有机物迁移变化特性的影响, 很有意义.

借助凝胶过滤色谱(GFC)和三维荧光(EEM)光谱技术, 研究 MBR 在不同 t_{hr} 下处理餐饮废水时各种水样中 DOM 的特性, 深入剖析 DOM 的分子量和荧光物质的迁移变化特性及其与膜污染速率间的关系, 以期为 MBR 处理餐饮废水工艺的参数优化和膜污染控制提供指导.

1 试验装置与方法

1.1 试验工艺流程

试验采用浸没式平板膜-生物反应器(MBR), 工艺流程如图 1 所示.

收稿日期: 2010-03-07

基金项目: 上海市科委项目(08231200200; 09DZ1204200)

第一作者: 吴志超(1966—)男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制工程. E-mail: wuzhichao@tongji.edu.cn

通讯作者: 王志伟(1980—), 男, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制. E-mail: zwwang@tongji.edu.cn

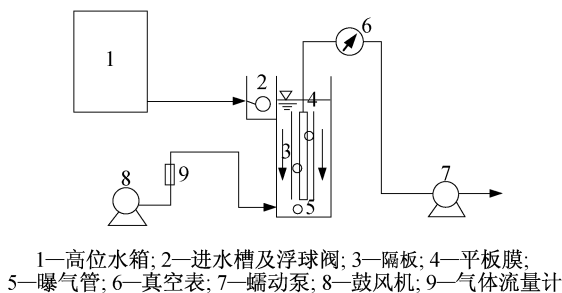


图 1 试验工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of the MBR process

试验原水从高位水箱自流进入进水箱,通过进水箱内的浮球阀来维持 MBR 内液面的恒定.蠕动泵对膜抽真空运行,真空表显示膜过滤操作的压力,由继电器控制蠕动泵的抽停.膜片两侧设置隔板,以控制升流区和降流区的比例为 1:2,营造较好的水力条件.膜组件运行模式为间隙抽吸(抽吸 10 min,停抽 2 min),鼓风机通过设在膜组件正下方的穿孔曝气管向池内供氧并冲刷膜面,设计气水比为 100:1,由气体流量计控制曝气量.运行模式为恒通量.

进水箱的有效容积为 4 L,反应器有效容积为 36.45 L.平板膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),膜组件为自行研制,孔径为 0.2 μm ,膜的有效过滤面积为 0.2 m^2 ,清水通量为 330 $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,膜组件直接浸没在池中.

试验装置启动后经过 8 d 的调试进入稳定运行阶段.其中,第 1~3 d 将污泥放入装置中进水后曝气,但蠕动泵关闭;第 5~8 d 开启蠕动泵,并逐渐增大运行通量,直至第 8 d 调至设计通量.本研究时段为稳定运行阶段.

1.2 试验原水水质

试验原水为某餐饮废水处理工程的调节池出水.水质概况为:COD 值(化学耗氧量)为 $1\,683 \pm 290 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,TN(总氮)值为 $27.28 \pm 7.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 值为 $10.92 \pm 4.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 试验设计参数

5 套试验装置(1#~5#)的设计水力停留时间 t_{hr} 不同,相应地膜通量、COD 容积负荷等参数均不同.主要设计参数如表 1 所示.

1.4 测试项目与方法

COD, TN, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 各值的测定采用国家环保局的《水和废水监测分析》标准方法^[6].

污泥滤液为污泥混合液经 0.45 μm 滤膜过滤所得滤出液(简称滤液),污泥混合液的胞外聚合物

(EPS)采用热提取法^[7].进水从高位水箱中取出,膜出水为蠕动泵抽吸所得.

表 1 各试验装置设计参数

Tab.1 The operational parameters of MBR

项目	1#	2#	3#	4#	5#
t_{hr}/h	36.45	18.23	12.15	9.11	7.29
膜通量/ ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	5	10	15	20	25
污泥龄/d	15	15	15	15	15
COD 容积负荷/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.11	2.21	3.3	4.43	5.61

溶解性膜污染物的收集及预处理方法为:对膜化学清洗之前,将平板膜表面的污染物用薄片小心刮下,悬浮于 500 mL 蒸馏水中,用 JB-2 型磁力搅拌器搅拌 30 min,使其中的 DOM 充分溶解于水中,经 0.45 μm 滤膜过滤后,取滤液测定.

分子量测定采用日本岛津 Lc-10ADVP 凝胶过滤色谱分析仪,TSK4000 柱子,分子量测试范围为 10^6 以下.分子量标样采用 Merck 公司聚乙二醇的混合标样,分子量分别为 460 000, 25 820, 1 470, 106 u.污水样品经 0.45 μm 滤纸过滤,并超声脱气,以防气泡带入.

三维荧光光谱采用 F-4500 型荧光光度计(HITACHI)测定,仪器光源为 150 W 氙灯,光电倍增管电压为 400 V,激发和发射狭缝宽度均为 10 nm.激发波长 λ_{ex} 与发射波长 λ_{em} 扫描范围分别为 200~500 nm 和 200~550 nm,扫描间隔均为 5 nm.三维荧光数据采用 Origin 8.0 软件处理,以等高线图表征,每条等高线间隔代表 5 个单位荧光强度.污水样品经 0.45 μm 滤纸过滤.

2 结果与讨论

2.1 分子量迁移变化

DOM(溶解性有机物)包含的分子量从几十到几十万,而一定分子量区间内的有机物,往往表现出类似的物理化学性质.所以,依据分子量对有机物分类,能了解污水中有机物特性及污水处理过程中有机物降解机制.在凝胶过滤色谱测定分子量过程中,分子量较大的物质先分离出来,随着析出时间的增加,析出物质的分子量不断减少^[8].由图 2 可知,进水、各装置膜出水的有机物析出时间接近,均在 12 min 以后才开始.进水中仅有一个峰值,出现在 15.27 min,对应 DOM 的分子量为 39.8 ku;各装置

的出水中均出现两个峰值,第一个出现在 14.7 min 附近,对应分子量在 60 ku 左右,且峰强变化不大;第二个则随着 t_{hr} 的减小而不断向小分子量方向迁移,出峰时间依次为 15.65, 15.90, 16.09, 16.38, 16.46 min, 对应的分子量依次为 30.25, 25.19, 21.90, 17.68, 16.64 ku. 5 套装置膜出水中,第一个峰值对应的分子量在 60 ku 的物质含量均低于进水中该分子量物质含量,表明该分子量的物质部分被降解或截留. 同时,进水的出峰时间介于出水中两个峰值出峰时间之间. 由此推断,进水中分子量在 39.8 ku 附近的有机物部分被降解,形成小分子,形成出水中的第二个峰值;进水中未降解的部分大分子(>39.8 ku)有机物和微生物代谢产物中的大分子有机物共同作用,形成出水中的第一个峰值. 另外,膜出水中有机物的含量均明显低于进水,这是由 MBR 工艺中微生物的降解和膜的拦截共同造成的.

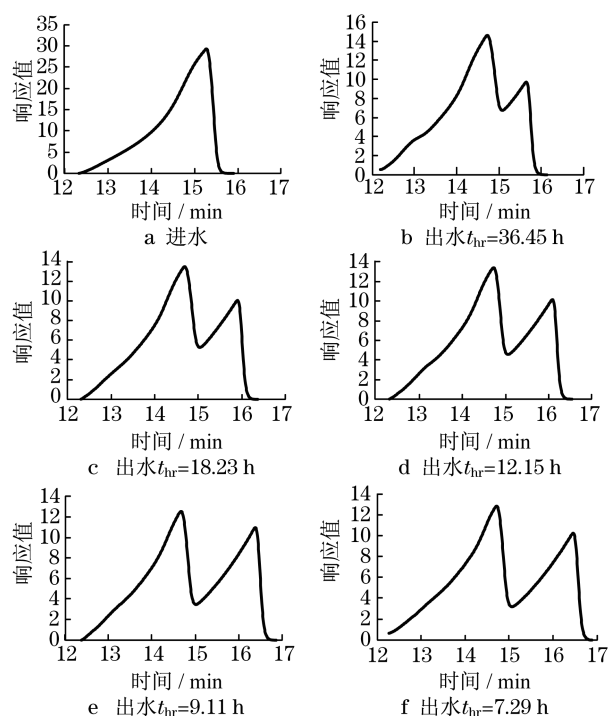


图 2 进水及出水的 GFC 图谱

Fig.2 GFC spectrum of raw water and effluent

用于评价分子量分布的指标中,最常用的是重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)的比值(M_w/M_n)^[9]. 为方便进一步对比分析,将 MBR 工艺中的进水及不同 t_{hr} 下膜出水的 M_w , M_n 以及 M_w/M_n 等指标列于表 2.

M_w/M_n 越大,表明分子量分布范围越宽^[10]. 由表 2 可知,膜出水中 DOM 的分子量分布范围明显高于进水,且随着 t_{hr} 的减小,分子量分布范围不断变

宽. 原因可能是进水 DOM 中的有机物以餐饮废水中的多糖类、蛋白质等有机污染物为主,种类相对较单一,分子量分布较为集中;由于 MBR 工艺中微生物的降解作用,各种微生物代谢产物的产生导致膜出水中物质种类有所增加,DOM 的分子量分布范围变宽;同时,随着 t_{hr} 的减小,膜出水的分子量分布范围逐渐变宽. 具体机理有待进一步研究.

表 2 M_w , M_n , M_w/M_n 变化情况

Tab.2 Changes of M_w , M_n , M_w/M_n

水样来源	M_n /kua	M_w /kda	M_w/M_n
进水滤液	59.14	75.34	1.27
1# 膜出水	62.73	89.18	1.42
2# 膜出水	53.76	78.27	1.46
3# 膜出水	49.00	75.12	1.53
4# 膜出水	40.64	69.24	1.70
5# 膜出水	41.10	75.28	1.83

不同 t_{hr} 条件下,污泥滤液及胞外聚合物的 GFC (凝胶过滤色谱)图谱非常相似. 对比图 2,3 可知,污泥滤液的 GFC 图谱与膜出水非常相似,这表明,在 MBR 处理餐饮废水过程中,膜出水中大分子有机物的减少主要由微生物的降解造成. 由图 3 可知,污泥胞外聚合物的分子量变化曲线从 11.57 min 附近开始有溶解性大分子有机物析出,在 16.93 min 附近出现峰值,对应 DOM 的分子量为 11.82 ku. 与进水相比,胞外聚合物的分子量分布范围较广,这是由于其中既包含了分子量较大的糖类、蛋白质,也包含了分子量相对较小的腐殖酸、富里酸类物质.

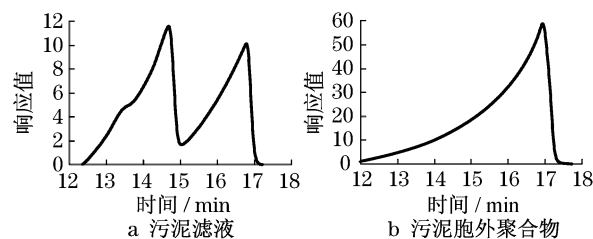


图 3 污泥滤液和胞外聚合物的 GFC 图谱

Fig.3 GFC spectrum of filtrate and EPS in sludge

由图 4 可知,不同 t_{hr} 下污泥胞外聚合物的分子量分布很相似,分子量在 10~50 ku 的有机物所占比重最大,在 74% 左右;分子量在 50~100 ku 和 100 ku 以上有机物次之,依次约为 14%, 11%;分子量小于 10 ku 的最少,均小于 1%. 可见, t_{hr} 的变化对污泥胞外聚合物的分子量分布影响不大.

同时,为了更直观地反映不同分子量 DOM 对膜污染的影响,采用 SPSS 软件对不同分子量 DOM 与膜污染速率的相关性统计分析. 皮尔逊系数

(Pearson Correlation, r_p)可以反映2组数据集合的相关程度。 $|r_p| < 0.4$ 代表相关度很弱,可以忽略不计; $0.4 < |r_p| < 0.7$,代表中度相关; $0.7 < |r_p| \leq 1.0$ 代表强相关.结果显示,分子量分布在100 ku以上、50~100 ku, 10~50 ku, 10 ku以下的DOM,与膜污染速率相关的 r_p 依次为:0.824, 0.967(显著性水平 $P < 0.01$), -0.882($P < 0.05$), -0.795.由此可知,分子量在50~100 ku的DOM与膜污染速率呈强烈正相关,对膜污染的影响最大,也即该分子量段的DOM含量越多,膜污染速率越大;而分子量在10~50 ku的DOM与膜污染速率呈强烈的负相关性,对膜污染的影响次之,即该分子量段的DOM含量越多,膜污染速率越小.

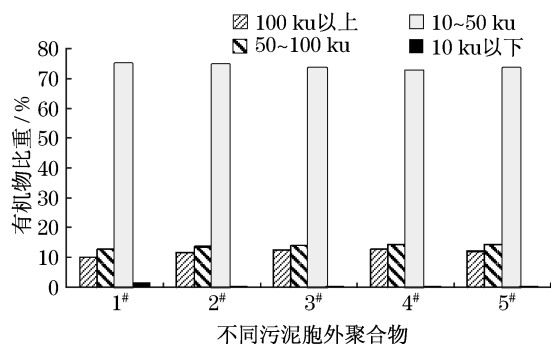


图4 胞外聚合物分子量迁移变化图

Fig.4 Transformation of molecular weight of EPS

2.2 三维荧光分析

由于不同 t_{hr} 条件下,出水DOM的三维荧光(EEM)图谱比较相似,故以图5中的5#装置出水为例.由图5可知,进水DOM中只含有低激发波长类色氨酸荧光峰和高激发波长类色氨酸荧光峰^[11-12],其在EEM光谱上的中心位置(激发波长/发射波长,即 E_X/E_M)分别位于(220~230)nm/(320~350)nm

和(270~280)nm/(320~350)nm.出水中均含有紫外区类富里酸荧光峰^[11-12]和可见区类富里酸荧光峰^[13-14],其在EEM光谱上的中心位置(E_X/E_M)分别位于(235~255)nm/(320~350)nm和(310~360)nm/(370~450)nm;部分出水中可能由于MBR装置的 t_{hr} 较小,相应地COD容积负荷较高,而不能有效地去除进水中的蛋白质类污染物,导致出水的EEM光谱中出现高激发波长类色氨酸荧光峰.图中所示的5#出水即含有该荧光峰.

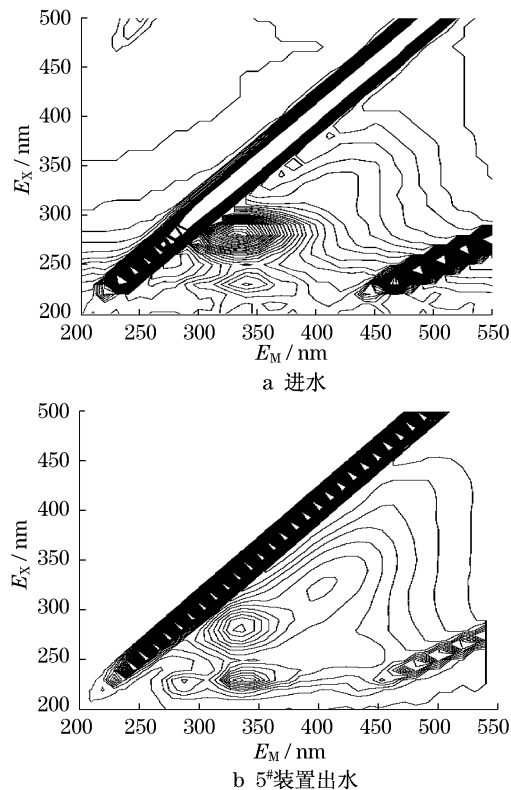


图5 不同水质DOM的EEM图谱

Fig.5 EEM spectrum of DOM in MBR

表3 进、出水中荧光物质表

Tab.3 Fluorescent substances in raw water and effluents

水样	低激发波长类色氨酸		紫外区类富里酸		高激发波长类色氨酸		可见区类富里酸	
	E_X/E_M	峰强	E_X/E_M	峰强	E_X/E_M	峰强	E_X/E_M	峰强
进水滤液	230/335	96.2			280/330	168.5		
1#出水			235/345	40.8			340/420	50.0
2#出水			235/345	44.1			335/415	39.5
3#出水			235/345	64.6			325/410	43.4
4#出水			235/345	63.7	280/335	45.5	335/415	45.7
5#出水			235/345	60.8	280/340	63.6	320/410	36.1

由表3可知,进水中含有的高、低激发波长类色氨酸荧光峰,表征了类蛋白质物质,且强度较出水中荧光峰强;出水中均含有紫外区和可见区类富里酸,

但4#、5#的出水中还出现高激发波长类色氨酸荧光峰,标志着蛋白质类物质的存在.这表明,在较高 t_{hr} 条件下,进水中的蛋白质类物质能较好地被降解去

除;但随着 t_{hr} 的减小,污泥容积负荷增大,微生物不能有效地去除蛋白质类荧光物质,致使出水中出现该峰值.虽然由于 t_{hr} 较短,导致蛋白质类降解不彻底,但是由于微生物的作用,出水中的高激发波长类色氨酸荧光峰的中心位置较进水分别红移了 5 和 10 nm,且峰强严重削弱.红移与荧光基团中羰基、羧基、羟基和胺基的增加有关^[15-16].在 MBR 处理过程中,高激发波长类色氨酸中的羰基、羧基等官能团的含量增多,导致荧光峰的红移.

在进水 DOM 的 EEM 光谱中,指示富里酸物质的荧光区域内有成峰的趋势,但是较强的色氨酸荧光峰将富里酸荧光峰掩蔽,伴随着微生物的降解和膜的拦截作用,色氨酸物质减少,峰强度严重削弱,出水中富里酸物质的荧光峰才显现出来.

由表 4 可知,污泥 EPS 中主要有类色氨酸荧光峰和可见区类富里酸荧光峰,其在 EEM 光谱上的中心位置 E_X/E_M 分别位于 (270~290) nm/(320~350) nm 和 (310~360) nm/(370~450) nm.在 EPS 的主要荧光物质中,类色氨酸的强度明显高于富里酸和腐殖酸,表明在 EPS 中仍是蛋白质类物质为主,这些物质可能是导致膜污染的原因之一.1[#],2[#],3[#] 的膜出水中没有类腐殖酸荧光物质出现,只在 4[#],5[#] 的膜出水中才出现类腐殖酸物质,表明受 t_{hr} 变化的影响,4[#],5[#] 装置(t_{hr} 较小)的 EPS 物质的结构组成与 1[#],2[#],3[#] 不同.同时发现,随着 t_{hr} 的减小,污泥 EPS 中荧光物质的强度总体呈现增大趋势.另外,受 t_{hr} 影响,膜出水中同种荧光物质峰值的中心位置发生了一定的红移或蓝移.

表 4 污泥 EPS 中荧光物质表

Tab.4 Fluorescent substances of EPS in sludge

装置	类色氨酸		可见区类富里酸		类腐殖酸	
	E_X/E_M	峰强	E_X/E_M	峰强	E_X/E_M	峰强
1 [#]	285/350	262.3	345/440	49.2		
2 [#]	285/345	299.0	340/430	47.7		
3 [#]	290/350	440.8	350/445	96.5		
4 [#]	290/350	417.2	350/440	101.2	435/515	55.9
5 [#]	290/350	408.5	350/440	111.0	440/515	65.8

不同 t_{hr} 条件下,溶解性膜污染物的 EEM 图谱非常相似,峰值的中心位置相同,峰强有微小变化.由图 6 可知,其图谱中主要有高激发波长类色氨酸和低激发波长类色氨酸的荧光峰,峰的中心位置(E_X/E_M)分别位于 230 nm/335 nm 和 280 nm/330 nm.不同 t_{hr} 条件下,荧光物质的峰强分布在 118.8

~126.3 和 103.2~114.5 之间.由此可知,虽然 t_{hr} 差异较大,但膜污染物中荧光物质的种类相同,而且含量差异不大,表明 t_{hr} 对膜污染物中荧光物质的种类无影响,对荧光物质含量的影响较小.将 MBR 处理餐饮废水过程中的膜污染物的 EEM 图谱与处理城市生活污水过程中的膜污染物的 EEM 图谱^[17] 对比,发现虽然二者的进水水质差异巨大,但是膜污染物均以蛋白质类为主;然而,两种水质条件下溶解性膜污染物的 EEM 图谱显示,两种荧光物质峰值的中心位置发生一定的蓝移或红移,表明两种荧光物质的化学结构、官能团类型及数量存在一定差异.这可能缘于进水水质不同.

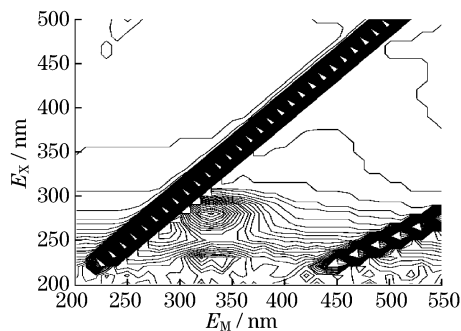


图 6 溶解性膜污染物的 EEM 光谱

Fig.6 EEM spectrum of dissolved membrane foulants

3 结论

(1) 出水的分子量分布范围均宽于进水,缘于进水中有机物以多糖类和蛋白质为主,种类相对较单一,而经 MBR 工艺中微生物降解后,出水中代谢产物的种类增多,导致分子量分布变宽.

(2) 不同分子量的 DOM 对膜污染速率的影响不同,其中分子量在 50~100 ku 的 DOM 与膜污染速率呈强烈的正相关,且对膜污染的影响最大;而分子量 10~50 ku 的 DOM 与膜污染速率呈强烈的负相关,对膜污染的影响次之.

(3) 进水中的主要荧光物质是高激发波长和低激发波长的类色氨酸,表明蛋白质是主要污染物;而出水中主要荧光物质是紫外区和可见区类富里酸,只有在较小的 t_{hr} (9.11, 7.29 h) 下才出现高激发波长类色氨酸,表明 MBR 工艺在大 t_{hr} (36.45, 18.23, 12.15 h) 下能高效去除进水中的蛋白质类污染物,而在小 t_{hr} 下去除能力受到限制.同时, t_{hr} 对污泥 EPS 和膜污染物中荧光物质的影响较小.

参考文献:

- [1] Hong S P, Bae T H, Tak T M, et al. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors [J]. Desalination, 2002, 143(3): 219.
- [2] Wang Z W, Wu Z C, Mai S H, et al. Research and applications of membrane bioreactors in China: progress and prospect [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(2): 249.
- [3] Liang S, Song L. Characteristics and fouling behaviors of dissolved organic matter in submerged membrane bioreactor systems [J]. Environmental Engineering Science, 2007, 24(5): 652.
- [4] Bouhabila E H, Aim R B, Buisson H. Fouling characterisation in membrane bioreactors [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22-23(1-3): 123.
- [5] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216(1/2): 21.
- [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- Chinese NEPA. Water and wastewater monitoring methods[M]. 4th ed. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing House, 2002.
- [7] Chang I S, Lee C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling [J]. Desalination, 1998, 120(3): 221.
- [8] Wang Z W, Wu Z C. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3): 396.
- [9] 李宇虹. 凝胶过滤色谱测定高分子量聚乙烯醇分子量和分子量分布[J]. 天然气化工, 2003, 28(1): 57.
- LI Yuhong. Determination of formula weight molecular weight distribution of high polymer PVA by GFC [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2003, 28(1): 57.
- [10] 吴志超, 尹星, 王志伟, 等. A/O-膜生物反应器和 A²O 系统中有机物分子量分布的对比研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 35(6): 61.
- WU Zhichao, YIN Xing, WANG Zhiwei, et al. Comparison of A/O-MBR and A²O process through molecular weight distribution of organic matters[J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 35(6): 61.
- [11] Baker A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. Water Research, 2002, 36(1): 189.
- [12] 吉芳英, 谢志刚, 黄鹤, 等. 垃圾渗滤液处理工艺中有机污染物的三维荧光光谱[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1783.
- JI Fangying, XIE Zhigang, HUANG He, et al. Three dimensional excitation-emission fluorescence spectra of dissolved organic matter in landfill leachates treatment process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10): 1783.
- [13] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 18A.
- [14] Wu F C, Tanoue E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(18): 3646.
- [15] Swietlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone [J]. Water Research, 2004, 38(17): 3791.
- [16] Uyguner C S, Bekbolet M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy[J]. Catalysis Today, 2005, 101(3/4): 267.
- [17] 唐书娟, 王志伟, 吴志超, 等. 膜-生物反应器中溶解性有机物的三维荧光分析[J]. 中国环境科学, 2009, 29(3): 290.
- TANG Shujuan, WANG Zhiwei, WU Zhichao, et al. Excitation-emission matrix fluorescence spectra analysis of dissolved organic matter in membrane bioreactor [J]. China Environmental Science, 2009, 29(3): 290.