

试验研究

水力水质条件对重力排水管道碳排放的影响研究

汪钟凝¹,陈浩²,周雅菲¹,薛罡¹,叶建锋^{2,1}

(1.东华大学环境科学与工程学院,上海201620;2.上海市环境科学研究院,上海200233)

摘要:在重力流管道条件下,通过短期降解实验分析了水力剪切力、温度、外源 SO_4^{2-} 及COD浓度对重力排水管道产排 CH_4 和 CO_2 的影响,探讨了溶解性有机物(DOM)的变化规律。结果表明, CH_4 和 CO_2 的产排能力随着水力剪切力的增大而增强,但剪应力大于 0.0748 N/m 后 CH_4 产排无明显提高; $37\text{ }^\circ\text{C}$ 为 CH_4 和 CO_2 产排的最适温度,低于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下降低温度则会明显抑制 CH_4 的产生;外源 SO_4^{2-} 浓度增大显著抑制 CH_4 产排,但其与 CO_2 产排无明显相关性;外源COD浓度增大会同时增强 CH_4 和 CO_2 产排。

关键词:重力流排水管道;碳排放;甲烷;二氧化碳

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)03-0015-08

A study on the influence of hydraulic condition and water quality on carbon emission of gravity sewer

WANG Zhong-ning¹, CHEN Hao², ZHOU Ya-fei¹, XUE Gang¹, YE Jian-feng^{2,1}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Short-term degradation experiments were carried out under gravity flowed pipe condition to simulate and analyze the effects of hydraulicshear force, temperature, exogenous sulfate and COD on CH_4 and CO_2 emissions in gravity sewers. The change rules of dissolved organic matter (DOM) were analyzed. The data showed that the production and emission capacity of CH_4 and CO_2 increased with the increase of hydraulic shear force, but the CH_4 production and emission capacity did not increase significantly when the shear stress was greater than 0.0748 N/m^2 . $37\text{ }^\circ\text{C}$ was the optimum temperature for the production and emission of CH_4 and CO_2 . The generation of CH_4 would be inhibited by decreasing temperature when the temperature was below $37\text{ }^\circ\text{C}$. The increase of exogenous SO_4^{2-} concentration significantly inhibited CH_4 production and emission, but it had no significant correlation with CO_2 production and emission. The increase of exogenous COD concentration would enhance the production and emission capacity of CH_4 and CO_2 simultaneously.

Key words: Gravity sewer; Carbon emission; Methane; Carbon dioxide

0 引言

近年来研究表明,排水管道碳排放是城市温室气体的重要来源之一,尤其是甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2),是城市排水系统面临的广泛而严峻的

问题^[1]。大量的有机碳基质在管道传输过程中被持续降解形成 CH_4 和 CO_2 排放,造成环境负面效应,并显著影响管网安全和下游污水厂的正常运行。在当前我国城市现代化大幅加速的背景下,市政排水系统高体量高覆盖,且愈呈扩张态势,污水输

收稿日期:2019-03-20

第一作者简介:汪钟凝(1994-),男,陕西汉中,人,硕士。E-mail: 465349403@qq.com

引用格式:汪钟凝,陈浩,周雅菲,等.水力水质条件对重力排水管道碳排放的影响研究[J].能源环境保护,2019,33(3):15-22.

送量巨大,沿程沉积严重,极大加剧了管道碳排放的实际风险,因此,对排水管道碳排放的研究刻不容缓。排水管道中的水力水质因素,如水力剪切力、温度、外源 SO_4^{2-} 及 COD 浓度等,都会通过影响管道微生物的增殖及生化活动而影响管道的碳循环过程,并最终导致碳排放的变化。Sun^[2]等人研究发现压力管道中随着流速的降低,污水中 CH_4 浓度逐渐增加;Czepiel^[3]等人研究发现污水生物处理工艺中曝气区与非曝气区的 CH_4 排放通量与温度有较高的相关性。另外也有研究表明硫酸盐浓度和外源性碳浓度对 CH_4 和 CO_2 的产排有着重要的影响^[4-6]。

目前,相关研究主要关注污水处理厂生物净水过程、河流及压力管道等自然或人工水环境系统。相比这些系统,重力流管道内部环境条件复杂,存在外源上覆水和内源沉积物同时作用等多种独特工况,水质、水力剪切力及温度波动幅度大,因此有必要对重力排水管道中影响 CH_4 和 CO_2 产排的关键水力水质因素进行系统分析。本研究应用气相色谱、荧光光谱等技术方法,通过模拟重力污水管道内部环境条件,控制水力剪切力、温度、外源 SO_4^{2-} 及 COD 浓度等四个水力水质因素,进行生活污水(外源碳)及沉积物(内源碳)的短期降解的培养实验,以探究这些水力水质条件对重力污水管道碳排放的影响规律,并关联分析溶解性有机物(DOM)的相应变化规律。

1 材料与方法

1.1 研究管道与样品采集

研究区域为上海市某分流制排水系统,汇水面积为 3.74 km^2 。本研究管道为该排水系统中一条自西向东敷设的重力流污水管道(图 1),管道所在区域为居民住宅区。培养实验所用沉积物和上覆生活污水样品均于旱季在该管道的 9 个检修井中采集,前期旱天数大于 14 d。生活污水通过水质采样器采集于酸洗过的 HDPE 瓶中,混合均匀后于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 储存待用。沉积物通过绞车清淤的方法采集,然后用 16 目筛网进行预筛来去除石块、树叶等杂质。在实验前通过预培养来使沉积物中微生物处于相对稳定的状态^[7],即在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 黑暗条件下进行至少一个月的培养,培养过程中间歇向培养反应器内注入水质稳定的新鲜生活污水。

为确保采集样品的代表性,即确保样品 DOM 为典型的生活污水及沉积物成分,样品采集后利用三维荧光(EEM)方法进行测定分析与数据比对^[8,9],以确定是否能用于后续培养试验。一般来说,管道沉积物 DOM 主要成分是色氨酸成分($\text{ex}=275 \text{ nm}$, $\text{em}=340 \text{ nm}$)与酪氨酸成分($\text{ex}=275 \text{ nm}$, $\text{em}=320 \text{ nm}$),新鲜生活污水 DOM 则以色氨酸成分为主^[10-12]。

1.2 碳排放实验

碳排放模拟反应器如图 1 所示。反应器由有机玻璃搭建,内部容积为 3.7 L (内径 14 cm ,高 24 cm)。装置上部密封盖设有氮气通入口、气体检测口和水样采集口,同时还配有温度计与搅拌器。实验前可通过氮气通入口和气体检测口通入 N_2 来排出反应器内空气,使反应器迅速进入厌氧状态。实验过程中用铝箔纸包裹周围及顶部,以模拟管道黑暗环境。通过气体检测口和水样采集口收集气相

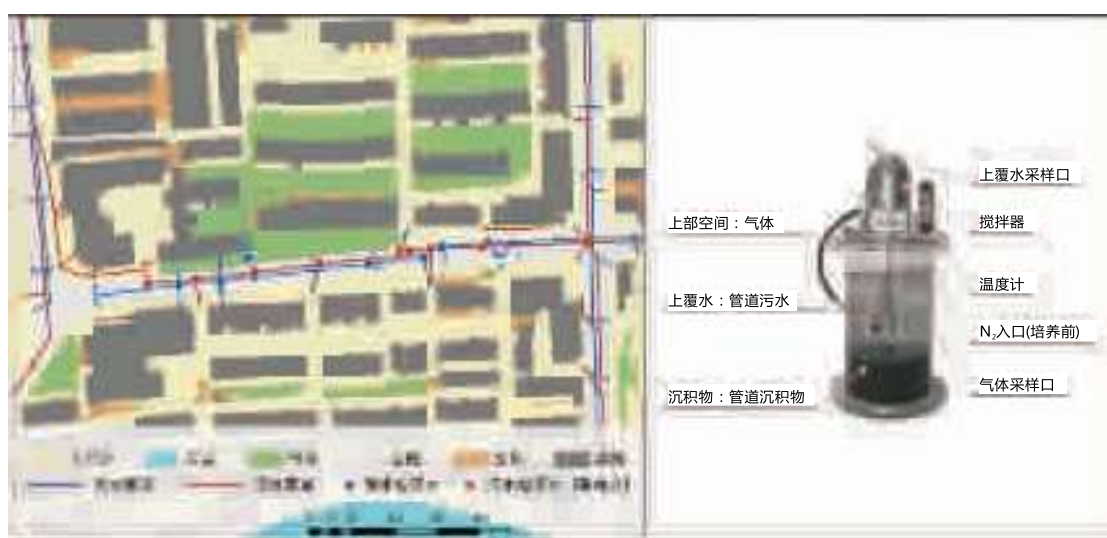


图 1 研究污水管道、采样点位及碳排放模拟反应器

样品和水样。

实验设置外源上覆水和内源沉积物体积分别为 3.08 L 和 0.62 L, 上部空间气体体积为 0.77 L。上覆生活污水的初始水质如表 1 所示。通过改变搅拌器转速来模拟不同的管道内水力剪切力, 剪应力梯度设置为: 0、0.0079、0.0349、0.0748、0.1644、0.2182 N/m²; 通过包裹反应器外壁的可控温加热套并配合伸入上覆水中的温度计来控制内

部温度条件, 温度梯度设置为 18 °C、25 °C、29 °C、33 °C、37 °C、41 °C; 外源上覆水 SO₄²⁻浓度梯度通过在初始上覆生活污水中添加不同剂量的 Na₂SO₄(AR, 99 %)实现, 浓度梯度设置为: 34、46、52、60、76、80 mg/L; COD 浓度梯度通过在初始上覆生活污水中添加不同剂量的葡萄糖(≥99.5 %)实现, 浓度梯度设置为: 112、244、327、420、580、660 mg/L。

表 1 上覆水初始性质

单位: mg/L, pH 无量纲

pH	COD	TN	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	蛋白质	多糖
7.43±0.13	117±5	33.55±8.05	39±5	102.25±29.55	0.028±0.004	0.005±0.002

1.3 CH₄、CO₂ 气体浓度测定

CH₄ 和 CO₂ 气体浓度使用气相色谱仪 (安捷伦 7890B, FID 检测器) 测定。其中 CH₄ 保留时间 2.220 min, CO₂ 保留时间 4.049 min, 柱箱温度 60 °C, FID 检测器温度 250 °C, 尾吹气为 N₂, 流速 2 mL/min, 载气为空气, 流速 500 mL/min, 助燃气为 H₂, 流速 50 mL/min。ECD 检测器温度 300 °C, 尾吹气为 ArMe, 流速 2 mL/min。

1.4 DOM 成分表征

DOM 成分使用 EEM 方法测定 (荧光光谱仪日立 F-7 100)。激发光源为氙灯, 光电倍增管 (PTM) 电压为 450 V, 激发和发射波长分别为 200~500 nm 和 250~550 nm, 步长为 5 nm, 扫描速度为 12 000 nm/min, 激发和发射光狭缝宽度均为 5.0 nm。利用 milli-Q 超纯水的 EEM 谱图对样品 EEM 谱图中受瑞利散射和拉曼散射影响的无荧光数据区域 (发射波长小于激发波长) 进行去除。EEM 测定后, 应用基于 MATLABDOMFluor 工具包的平行因子分析模型 (EEM-PARAFAC) 对 EEM 数据进行再解析。通过 Loadings 和 Leverages 图筛选异常样本、干扰波长, 并通过残差分析、折半分析确定正确的组分数, 然后绘制出成分图。DOM 降解势 (Degradation potential, DP) 由 EEM-PARAFAC 得到的各成分最大荧光强度计算得到, 该指标与 BOD₅/COD 指示的生物可利用性参数是一致的^[13, 14]。DP 的计算公式为 (1)^[15-17]:

$$DP = \frac{F_{maxC_1}}{F_{maxC_1} + F_{maxC_2}} \quad (1)$$

式中, F_{maxC_1} 为色氨酸类有机质最大荧光强度, F_{maxC_2} 为人为源腐殖质类有机质最大荧光强度, F_{maxC_3} 为陆源腐殖质类有机质最大荧光强度。

2 结果与分析

2.1 不同水力水质条件下外源生活污水及内源沉积物 DOM 的成分降解

通过 EEM-PARAFAC 拟合分析, 得到生活污水及沉积物的 3 类 DOM 成分 (图 2), 分别为色氨酸类有机质、人为源腐殖质类有机质及陆源腐殖质类有机质^[18-20]。

外源生活污水降解时伴随着大量的色氨酸类有机质 (ex/em 280/330 nm) 消耗, 而腐殖质类 (ex/em 260/400~425 nm) 有机质则反而出现少量增加 (图 2a)^[16]。图 3 显示了不同水力水质条件下, 外源 DOM 及内源 DOM 的降解情况。数据表明, 短期降解后, 外源 DOM 的 DP 均出现下降。剪应力在 0~0.0748 N/m² 范围时, 随着培养时剪应力的增大, 降解后外源 DOM DP 数值逐步减小, 但在大于 0.0748 N/m² 后则 DP 数值减小幅度相似 (图 3a)。37 °C 下 DP 减小量最大, 18 °C 下 DP 减小量最小 (图 3b)。此外, 外源生活污水中 SO₄²⁻浓度并未对 DOM DP 的变化进程造成明显影响, DP 减小量相似 (图 3c)。外源生活污水 DOM 的初始 DP 则显示随着 COD 浓度的升高 (葡萄糖加入) 而升高, 但降解后各组间 DP 近乎相同 (图 3d)。

与外源生活污水 DOM 的降解规律相似, 内源沉积物 DOM 在降解过程中也出现了大量色氨酸类有机质的消耗 (图 2b), 其 3 类成分与外源 DOM 一致, 但陆源腐殖质类荧光峰的发射波长发生了明显的红移。反应后内源沉积物 DOM 的 DP 均出现下降, 其中, 剪切力梯度下, 静置组 (剪应力为 0) 的 DP 下降最大 (图 3a); 温度梯度下, 37 °C 下内源沉积物 DOM 降解程度最大, 而 18 °C 下降解程度最小 (图 3b), 这与外源 DOM 变化规律一致。此

外,不同于外源生活污水 DOM,内源沉积物 DOM 的 DP 随着上覆水中 SO_4^{2-} 浓度出现不规律波动 (图 3c); 而上覆水 COD 浓度也会造成内源沉积

物 DOM 类似的 DP 减小量波动,但整体波动更小 (图 3d)。

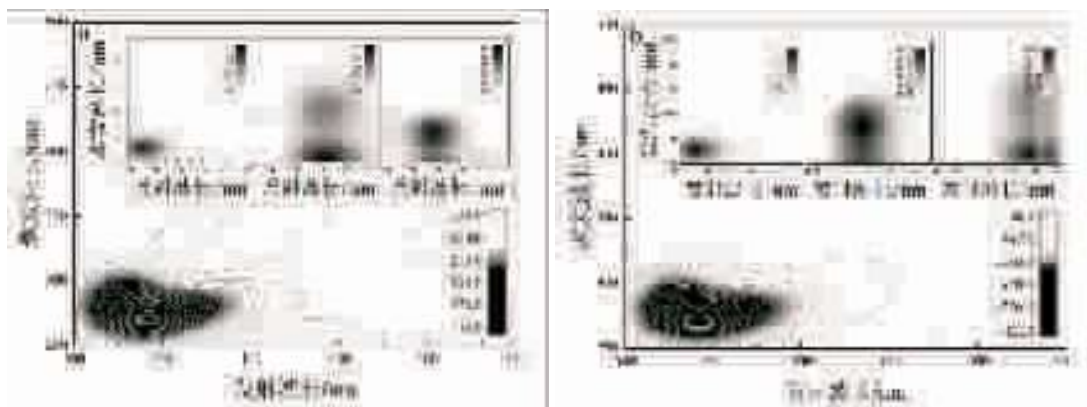


图 2 DOM 的荧光特性

- a. 反应前后外源 DOM 的 EEM 差谱及外源 DOM 的 EEM-PARAFAC 拟合成分;
b. 反应前后内源 DOM 的 EEM 差谱及内源 DOM 的 EEM-PARAFAC 拟合成分

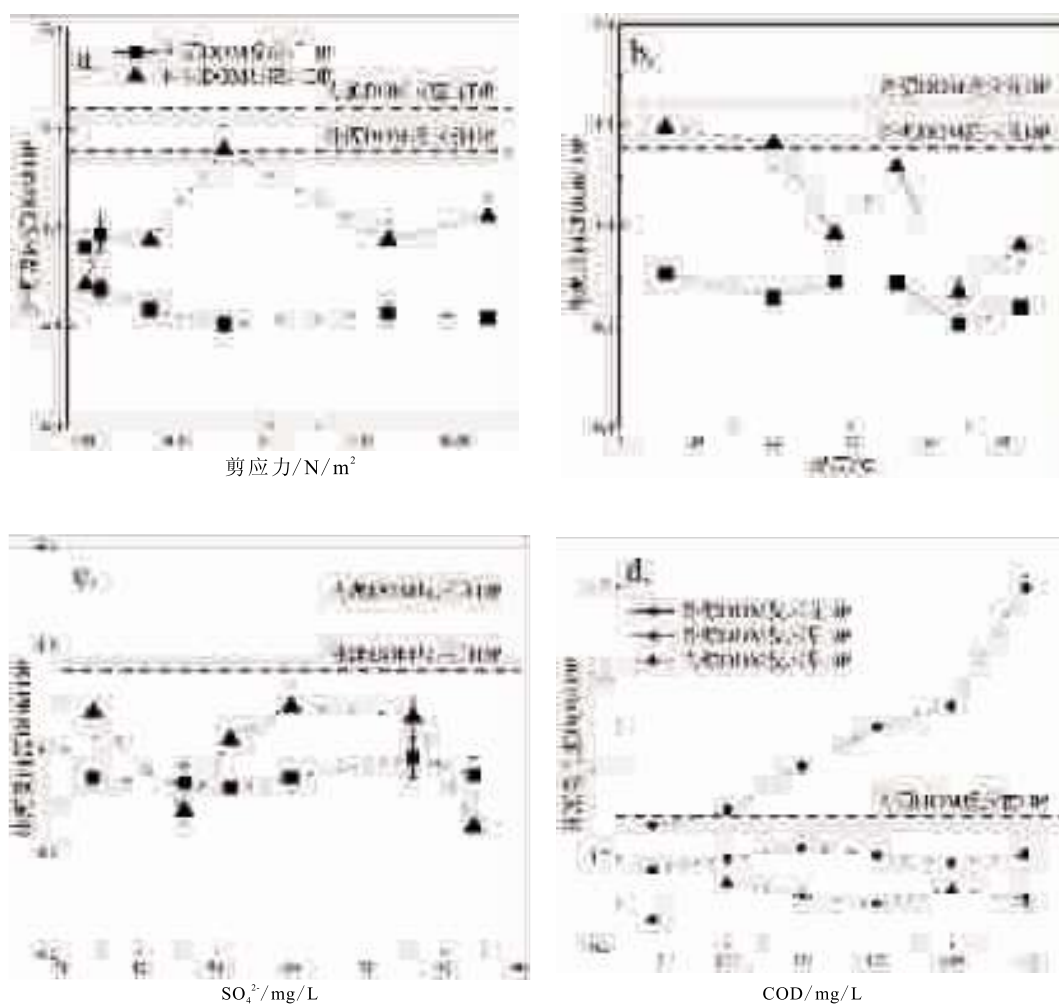


图 3 反应前后外源 DOM 及内源 DOM-DP

- a. 剪切力梯度下反应前后外源及内源 DOM DP; b. 温度梯度下反应前后外源及内源 DOM DP;
c. SO_4^{2-} 浓度梯度下反应前后外源及内源 DOM DP; d. COD 浓度梯度下反应前后外源及内源 DOM DP

2.2 不同水力水质条件下 CH₄ 和 CO₂ 的产排

图 4 显示了降解培养过程中 CH₄ 和 CO₂ 气体的累积排放量。在不同水力水质条件递增的情况下,CH₄ 和 CO₂ 的累积排放量随水力停留时间的增加而呈现不同程度的增大。

数据显示,短期降解条件下,CH₄ 的累计排放量随上覆生活污水剪应力的增大而呈现先上升后下降的趋势,并且当剪应力为 0.0748 N/m² 时 CH₄ 产排能力最高,CO₂ 的累计排放量则随水力剪切

力表现出同步增长的趋势(图 4a)。温度升高会显著提高 CO₂ 和 CH₄ 的产排能力,且在 18 °C 下 CH₄ 的产排能力远低于其他温度下,但该温度并未对 CO₂ 产生显著的抑制影响(图 4b)。CH₄ 产排能力随着初始上覆生活污水中 SO₄²⁻ 浓度的增高而略微呈现降低趋势,但 SO₄²⁻ 浓度对 CO₂ 产排几乎无影响(图 4c)。CH₄ 和 CO₂ 累计排放量则随着初始上覆生活污水中 COD 浓度的升高而明显上升(图 4d)。

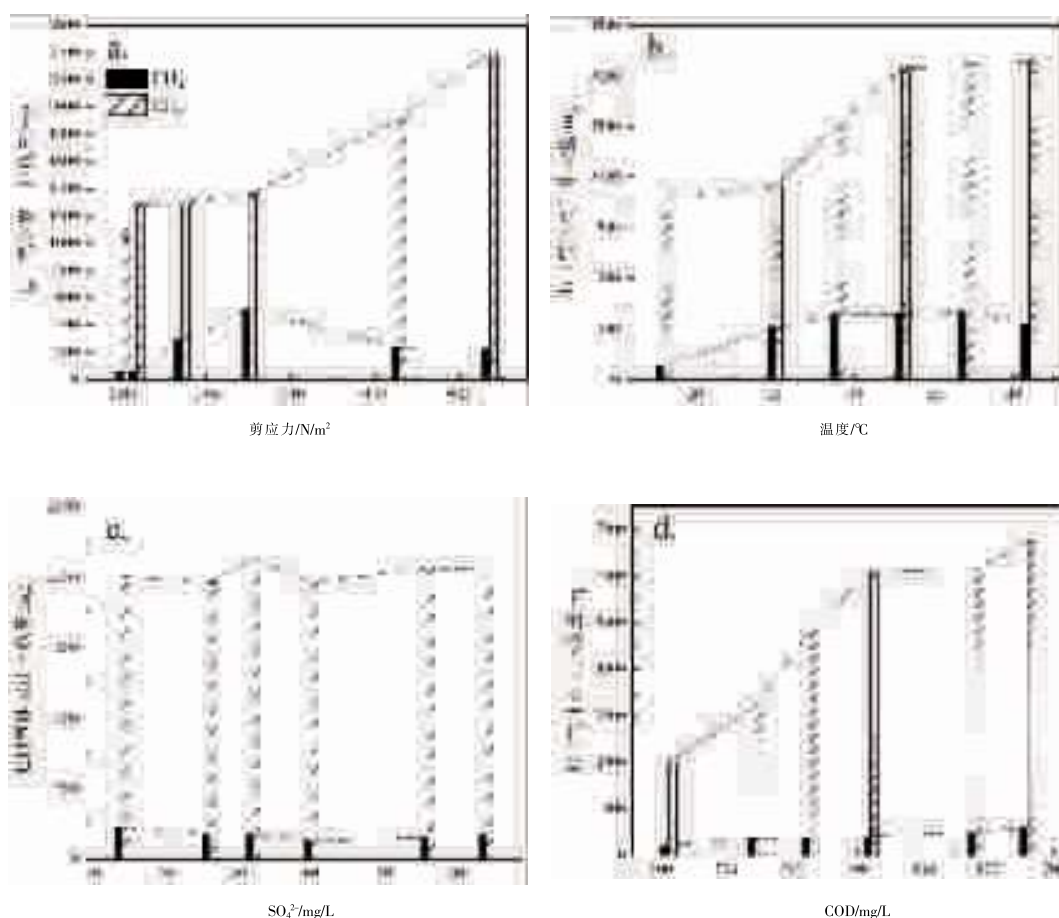


图 4 反应器上部空间气体累积排放情况

a~d. 剪应力梯度、温度梯度、外源 SO₄²⁻ 及 COD 浓度梯度下反应器上部空间 CH₄ 和 CO₂ 累积量

3 讨论

3.1 水力水质条件对内外源 DOM 降解的影响

生活污水降解时大量色氨酸类有机质的消耗和少量腐殖质类有机质的增加造成了 DP 的减小,这说明色氨酸类蛋白成分在 DOM 的整个降解过程中起着主导作用^[21]。腐殖质的增加可能是由于水解、产酸阶段,腐殖类物质在微生物细胞体内合成,并在菌体死亡后释放,或是通过聚合作用在细胞外产生腐殖质^[22]。DOM 降解程度由于

剪应力的不同而产生差异是因为沉积物中发生的生物转化受到传质过程的控制,即上覆水的流动和沉积物的扩散,从而有效地调节了沉积物与上覆水之间底物的利用效果与进度^[23]。对于温度而言,虽然多数厌氧细菌在 10 °C~60 °C 的条件下均能生存^[24],但在中温(30 °C~40 °C)和高温(50 °C~60 °C)条件下活性较高^[25],从而导致了沉积物在 37 °C 下呈现更高的 DOM 降解程度。各硫酸盐浓度梯度组别间差距不明显,可能是由于本实验设

置的碳硫比范围较窄造成的。低分子化合物(低于600 Da 的化合物) 可通过各种跨膜运输系统被微生物轻易吸收, 而较大的化合物则需要通过在细胞外的酶法水解作用, 这种能力并不是所有细菌种群都具备的^[26], 数据表明配制 COD 浓度梯度所加入的葡萄糖(180.16 Da)几乎全部消耗, 但由于难降解有机物成分含量未发生改变, 所以各梯度下反应后 DP 保持一致。

与上覆水相似的是, 沉积物中降解的 DOM 基质依然是色氨酸等类蛋白成分为主。但与外源生活污水 DOM 的降解模式不同, 内源 DOM 中陆源腐殖质的荧光峰发生了明显的发射波长红移, 且在短期降解过程中并未出现明显的增加。荧光峰的红移与腐殖质羧基、羰基、羟基和胺基增加有关^[27], 可能是由于管道内长期厌氧发酵使得腐殖质中长链脂肪族化合物被降解并形成了新的羧基、羰基等官能团, 进而也使腐殖质芳香度更高且更为稳定^[28, 29]。静置状态下沉积物间隙水中可降解组分的大量消耗可能与低流速下沉积物中微生物丰度和多样性高有关^[30]。温度对于细菌活性的影响反映了微生物对外源碳和内源碳降解的协同性。硫酸盐浓度梯度下沉积物 DP 的波动可能与硫酸盐还原菌(SRB)和产甲烷菌(MA)对底物的竞争关系有关。与上覆水 DOM 降解规律相反的是, 内源沉积物 DOM 本身的降解程度在初始上覆

水碳浓度最低时反而最高, 这是因为在外源碳供应不足时沉积物中微生物增加了对内源有机物的消耗。

3.2 水力水质条件对 CH₄ 和 CO₂ 排放影响

在短期模拟中, 由于底物中易降解的蛋白类有机物充足, 降解过程中 CH₄ 及 CO₂ 产气速率不断上升。但从长期角度来说, 易降解营养物质终将逐渐消耗殆尽, 底物营养物质的匮乏将导致产气能力下降。同时, 降解程度较高的酪氨酸和极难降解腐殖质的占比会逐渐增加, 从而抑制蛋白质、脂质、纤维素等有机质的水解, 进一步抑制 CH₄ 和 CO₂ 产排^[31, 32]。

通过 Spearman 相关性分析(表 2), 管道内 CH₄ 和 CO₂ 的累计量均与上覆水降解势减小值呈现较高的正相关, 这体现出管道碳排放与管道内有机质的来源相关性, 也说明沉积物与上覆水之间底物的可利用性造成了 DOM 降解速率的差异^[23], 进而导致了产气能力与 DOM 降解程度的同步变化。但该相关性并未达到统计学意义的显著相关, 这可能是因为气体的产排还受到溶解度的影响: 水力剪切力造成了上覆水中一定量的溶解性气体的溢出, 但由于 CH₄ 在水中的溶解度远小于 CO₂, 随着 CH₄ 的优先饱和, 水力扰动作用的继续增加对 CH₄ 气体排放的影响逐渐减小^[33], 从而致使影响 CH₄ 产排的最适剪切力小于 CO₂。

表 2 Spearman 相关性分析

	剪应力	外源 DOM DP 减小量	内源 DOM DP 减小量	CH ₄ 累积量	CO ₂ 累积量
剪应力	-	0.371	-0.486	0.486	1.000**
外源 DOM DP 减小量	-	-	-0.029	0.814	0.771
内源 DOM DP 减小量	-	-	-	-0.543	-0.486
CH ₄ 累积量	-	-	-	-	0.486
CO ₂ 累积量	-	-	-	-	-
温度	-	0.754	0.886*	0.657	0.829*
外源 DOM DP 减小量	-	-	0.812*	0.522	0.754
内源 DOM DP 减小量	-	-	-	0.771	0.6
CH ₄ 累积量	-	-	-	-	0.371
CO ₂ 累积量	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ 浓度	-	-0.714	0.314	-1.000**	-0.257
外源 DOM DP 减小量	-	-	0.086	0.714	0.714
内源 DOM DP 减小量	-	-	-	-0.314	0.714
CH ₄ 累积量	-	-	-	-	0.257
CO ₂ 累积量	-	-	-	-	-
COD 浓度	-	1.000**	-0.143	1.000**	1.000**
外源 DOM DP 减小量	-	-	-0.143	1.000**	1.000**
内源 DOM DP 减小量	-	-	-	-0.143	-0.143
CH ₄ 累积量	-	-	-	-	1.000**
CO ₂ 累积量	-	-	-	-	-

CO₂ 的产排能力与温度呈现显著的正相关 ($p < 0.05$), 但 CH₄ 的产排能力与温度并没有达到统计学意义的显著相关性。这是因为温度一方面通过影响微生物活性造成产气差异, 另一方面影响着气体在水中溶解度造成气体排放差异, CH₄ 在水中的溶解度小于 CO₂, 因此 CH₄ 可能更容易在中温条件达到两种影响的平衡。温度、沉积物 DP 减小值、上覆生活污水 DP 减小值之间也存在着显著的正相关 ($p < 0.05$), 这间接的反映了 DOM 的降解是造成碳排放的原因。

SO₄²⁻浓度与 CH₄ 累积排放量呈现极显著负相关 ($p < 0.01$), 这是由于在厌氧条件下 SRB 能够利用硫酸盐作为电子受体氧化基质中的营养物质, 从而与 MA 形成竞争关系, 因此基质中 SO₄²⁻浓度升高使 SRB 活性增强, 并抑制了 MA 的活性, 进而抑制了 CH₄ 的产排^[34]。

外源上覆生活污水 COD 浓度与其碳气排放及 DP 减小值均呈现极显著正相关 ($p < 0.01$), 这与 Liu 等^[7]研究结果一致, 说明在 112~660 mg/L 的 COD 浓度范围内易降解有机物可以更容易地被降解。因此, 外源性碳浓度越高, DOM 降解程度越大, 从而致使 CH₄ 及 CO₂ 气体产排能力越强。

4 结论

(1) 在重力污水管道中, 色氨酸等类蛋白成分是 DOM 降解的主要成分, 进而显著影响着 CH₄ 和 CO₂ 产排能力;

(2) 重力污水管道中 CH₄ 的产排量在剪应力为 0.0748 N/m² 时最强, CO₂ 的产排则随着剪应力的增大而不断增大;

(3) 温度降低会对管道内 CH₄ 的产排有着明显的抑制作用, 但对于 CO₂ 抑制作用不明显, 37 °C 为 CH₄ 和 CO₂ 产排的最适温度;

(4) 管道内 SO₄²⁻浓度与 CH₄ 产排能力呈极显著负相关, 但对 CO₂ 气体产排影响不明显;

(5) 管道内 CH₄ 及 CO₂ 气体产排能力均随上覆水外源性 COD 浓度同步上升。

本研究可为管道碳排放的核算提供有意义的数据和理论参考, 但涉及到的相关机理例如四种条件的改变对于微生物代谢过程的影响等还有待进一步研究。

参考文献

[1] EL-FADEL M, MASSOUD M. Methane emissions from wastewater management[J]. Environmental Pollution, 2001, 114(2):177-185.

[2] JING S, HU S, SHARMA K R, et al. Impact of reduced water consumption on sulfide and methane production in rising main sewers[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 154(4):307-315.

[3] CZEPIEL P M, CRILL P M, HARRISS R C. Methane emissions from municipal wastewater treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(12):2472-2477.

[4] JIANG G, GUTIERREZ O, SHARMA K R, et al. Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems[J]. Water Research, 2010, 44(14):4241-4251.

[5] JIANG G, GUTIERREZ O, SHARMA K R, et al. Optimization of intermittent, simultaneous dosage of nitrite and hydrochloric acid to control sulfide and methane productions in sewers [J]. Water Research, 2011, 45(18):6163-6172.

[6] MOHANAKRISHNAN J, GUTIERREZ O, MEYER R L, et al. Nitrite effectively inhibits sulfide and methane production in a laboratory scale sewer reactor[J]. Water Research, 2008, 42(14):3961-3971.

[7] LIU Y, NI B J, GANGUÉ R, et al. Sulfide and methane production in sewer sediments[J]. Water Research, 2015, 70(2):350-359.

[8] CHEN H, LIAO Z L, GU X Y, et al. Anthropogenic Influences of Paved Runoff and Sanitary Sewage on the Dissolved Organic Matter Quality of Wet Weather Overflows: An Excitation-Emission Matrix Parallel Factor Analysis Assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3):1157-1167.

[9] HOSEN J D, MCDONOUGH O T, FEBRIA C M, et al. Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(14):7817-7824.

[10] CHEN H, LIAO Z L, GU X Y, et al. Anthropogenic influences of paved runoff and sanitary sewage on the dissolved organic matter quality of wet weather overflows: an excitation-emission matrix parallel factor analysis assessment[J]. environmental science & technology, 2017, 51(3):1157-1167.

[11] YONGQIANG Z, ERIK I, YUNLIN Z, et al. Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake[J]. Chemosphere, 2016, 144:503-509.

[12] HOSEN J D, MCDONOUGH O T, FEBRIA C M, et al. Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(14):7817-7824.

[13] HE X S, XI B D, GAO R T, et al. Insight into the composition and degradation potential of dissolved organic matter with different hydrophobicity in landfill leachates[J]. Chemosphere, 2016, 144:75-80.

[14] HUO S, BEIDOU X I, HAICHAN Y U, et al. Characteristics of dissolved organic matter(DOM) in leachate with different landfill ages [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4):492-498.

[15] HE X S, XI B D, WEI Z M, et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1):293-299.

[16] OSBURN C L, HANDSEL L T, MIKAN M P, et al. Fluores-

- cence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16):8628–8636.
- [17] YU H, SONG Y, LIU R, et al. Variation of dissolved fulvic acid from wetland measured by UV spectrum deconvolution and fluorescence excitation-emission matrix spectrum with self-organizing map [J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(6):1088–1097.
- [18] SIERRA M M D, GIOVANELA M, PARLANTI E, et al. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(6):715–733.
- [19] COELHO C, GUYOT G, HALLE A T, et al. Photoreactivity of humic substances: relationship between fluorescence and singlet oxygen production[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(3):447–451.
- [20] OSBURN C L, STEDMON C A. Linking the chemical and optical properties of dissolved organic matter in the Baltic-North Sea transition zone to differentiate three allochthonous inputs [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 126(1):281–294.
- [21] CATALÁN N, CASAS-RUIZ J P, SCHILLER D V, et al. Biodegradation kinetics of dissolved organic matter chromatographic fractions in an intermittent river [J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2016, 122(1):131–144.
- [22] 边文骅.腐植酸形成的微生物学机理研究概况[J].腐植酸,2001(2):1–5.
- [23] LIU Y, SHARMA K R, NI B J, et al. Effects of nitrate dosing on sulfidogenic and methanogenic activities in sewer sediment[J]. *Water Research*, 2015,74:155–165.
- [24] MATA-ALVAREZ J, MACÉ S, LLABRÉS P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74(1):3–16.
- [25] 席江,王超,冉毅,等.发酵温度、进料浓度和水力停留时间对连续式厌氧发酵效果的影响[J].中国沼气,2014, 32(4):43–47.
- [26] WEISS M S, ABELE U, WECKESSER J, et al. Molecular architecture and electrostatic properties of a bacterial porin [J]. *Science*, 1991, 254(5038):1627–1630.
- [27] JIE C, BAOHUA G, LEBOEUF E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1):59–68.
- [28] POLAK J, BARTOSZEK M, SUŁKOWSKI W W. Comparison of humification processes occurring during sewage purification in treatment plants with different technological processes [J]. *Water Research*, 2009, 43(17):4167–4176.
- [29] DIGNAC M F, GINESTET P, BRUCHET A, et al. Changes in the organic composition of wastewater during biological treatment as studied by NMR and IR spectroscopies[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2001, 43(2):51.
- [30] LAU Y L, LIU D. Effect of flow rate on biofilm accumulation in open channels[J]. *Water Research*, 1993, 27(3):355–360.
- [31] FERNANDES T V, LIER J B V, ZEEMAN G. Humic Acid-Like and Fulvic Acid-Like Inhibition on the Hydrolysis of Cellulose and Tributyrin[J]. *Bioenergy Research*, 2015, 8(2):821–831.
- [32] LI X, DAI X, TAKAHASHI J, et al. New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159(6):412–420.
- [33] 耿昌全.结合水合物生成机理研究甲烷在水中的溶解度[D].浙江工业大学,2002.
- [34] ALBERT G, SHARMA K R, JURG K, et al. Development of a model for assessing methane formation in rising main sewers[J]. *Water Research*, 2009, 43(11):2874–2884.